

Glasinduzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten

Dissertation

eingereicht

an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

zur Erlangung des Grades Doktorin der Philosophie

von

Andrea Fischer

Tag der mündlichen Qualifikation: 19.12.2016

Prorektor: Prof. Dr. Nils Büttner

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Eggert

2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Krekel

3. Gutachter: Prof. Dipl. Rest. Roland Lenz

Zusammenfassung

Zahlreiche historische Gläser sind aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht stabil. Auf der Glasoberfläche bilden sich alkalische Flüssigkeitsfilme, die als Elektrolyt an benachbarten Metallen Korrosion verursachen können. Der Einfluss von Formaldehyd, Ameisen- oder Essigsäure aus der Innenraumluft führt zur Bildung spezifischer Korrosionsprodukte.

Die glasinduzierte Metallkorrosion galt bislang als ein ungewöhnliches und seltenes Schadensphänomen, das in den vergangenen Jahren nur in wenigen Fällen belegt werden konnte. Eine umfangreiche Bestandsaufnahme von kombinierten Glas-/Metallobjekten im Rahmen des GIMME Projektes (**G**las-induzierte **M**etallkorrosion an **M**useums-**E**xponaten) dokumentiert nun das Ausmaß des Vorkommens: Eine große Anzahl kulturgeschichtlich bedeutender Objekte in musealen Sammlungen ist durch diese besondere Korrosionsform geschädigt. Das Spektrum beinhaltet Maleremalitaafeln auf Kupfer aus dem 15. und 16. Jahrhundert ebenso wie frühe Goldschmiedearbeiten mit Emailarbeiten oder japanische Cloisonnévasen des 19. Jahrhunderts. Auch bei Hohlgläsern mit Metallmontierungen, bei Reliquiaren mit gefassten Edelsteinimitationen aus Glas, bei Brautkronen mit Glasperlen, bei Christbaumkugeln oder bei Schmuck und Knöpfen mit Glaseinlagen wurde das Schadensphänomen gefunden. In Verbindung mit Deckgläsern sind häufig Veränderungen an den Metallbestandteilen von Miniaturmalereien, Daguerreotypen und Taschenuhren zu beobachten.

Die Analyse der Korrosionsprodukte von mehr als 250 Objekten vermittelt eine Übersicht, welche Metalle von der glasinduzierten Metallkorrosion betroffen sind, welche Bestandteile der Gläser am Korrosionsprozess beteiligt sind und wie sich der Einfluss der Innenraumluft auswirkt. Als Analyseverfahren wurde in erster Linie die μ -Raman-Spektroskopie angewendet, die sich durch den Vorteil auszeichnet, selbst bei kleinsten Probenmengen eine Untersuchung der Korrosionsprodukte zu ermöglichen. Für spezifische Fragestellungen wurden ergänzend Untersuchungen mithilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) und der energiedispersiven Röntgenanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) durchgeführt.

In der Hauptsache werden Kupfer, Kupferlegierungen und kupferhaltige Silberlegierungen von der glasinduzierten Korrosion angegriffen. Bei Messingobjekten lässt sich die Bildung verschiedenster Zinkverbindungen beobachten. Auch einige mit Blei ausgeschwenkte Glasperlen weisen eine charakteristische Korrosion auf.

Bei den Korrosionsprodukten der glasinduzierten Metallkorrosion handelt es sich in der Regel um seltene, zum Teil nur aus der konservierungswissenschaftlichen Literatur bekannte Verbindungen. Auch bislang unbekannte Verbindungen wurden detektiert. Die Bildung von Kupferformiaten kann als kennzeichnend für dieses Korrosionsphänomen angesehen werden. In Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart gelang es, die Kristallstruktur eines natriumhaltigen Kupferformiaten zu bestimmen, welches an jedem zweiten der untersuchten Objekte detektiert wurde. Neben den Formiaten wurden vereinzelt auch Acetate und Carbonate gefunden. Kalium-Ionen, die, wie auch die Natrium-Ionen, durch den Flussmittelanteil im Glas eingebracht werden können, ließen sich in seltenen Fällen in Kupfer-, Zink- und Bleiverbindungen nachweisen. Bei der Suche nach möglichen Schadensursachen wird neben einer instabilen Glaszusammensetzung stets auch ein Einfluss früherer Konservierungsmaßnahmen in Betracht gezogen, denn die Verwendung von alkalischen Reinigungsmitteln für Metalloberflächen und Schmuck besitzt eine lange Tradition. Einen wesentlichen Schadensfaktor stellt die Aufbewahrung der Objekte in Schränken, Vitrinen oder Regalsystemen aus Holz oder Holzverbundstoffen dar, wodurch sie über lange Zeiträume erhöhten Schadstoffkonzentrationen ausgesetzt sind.

Ziel der Arbeit ist, Grundlagen für eine verbesserte präventive Konservierung zu legen.

Abstract

Due to their composition, a great number of historic glass objects are unstable. Alkaline liquid films on the glass surface may serve as an electrolyte, resulting in the corrosion of adjacent metals. The effect of formaldehyde, formic- or acetic acid from indoor air leads to the formation of specific corrosion products.

Until now the glass-induced metal corrosion has been regarded as an unusual and comparatively rare kind of damage and in recent years only a few cases have been reported. As part of the GIMME project (**g**lass-induced **m**etal corrosion on **m**useum **e**xhibits) a comprehensive survey of joined glass-/ metal objects has now proven the frequent occurrence of this phenomenon. In museum collections many objects of cultural and historical value have suffered damage through this particular form of metal corrosion. The range of affected objects includes painted enamels on copper made in the 15th and 16th century, early enamelled metalwork or 19th century Japanese Cloisonné vases. Also affected are glass vessels with metal mountings, reliquaries with glass gems, bridal crowns with glass beads, Christmas decorations, jewellery and buttons containing glass. Changes found on the metal elements of miniature paintings, daguerreotypes or watches are related to the degradation of the cover glasses.

The analysis of the corrosion products of more than 250 objects provides an overview of the metals affected by the glass induced metal corrosion, determines the components of the glasses involved in the corrosion process and emphasizes the influence of indoor air pollutants.

The corrosion products were investigated using μ -Raman spectroscopy. The advantage of this technique is its ability to focus on individual particles, thus making very small samples sufficient for identification. In addition X-ray powder diffraction (XRPD) and energy dispersive X-ray analysis in the scanning electron microscope (SEM-EDX) were carried out.

Copper, copper alloys and copper-containing silver alloys are most frequently affected by glass induced corrosion. The evidence of various zinc compounds can be found on objects made from brass. Furthermore it was possible to detect specific lead corrosion products on fragments of lead mirrored glass beads.

The corrosion products related to this corrosion phenomenon are in many cases only known in conservation science, others are so far unknown. The compounds that occur most often on combined glass/metal objects are copper formates. In cooperation with the Max-Planck-Institute for Solid State Research in Stuttgart it was possible to determine the crystal structure of a sodium-containing copper formate, which was detected on every second object under investigation. In addition to formates, acetates and carbonates were occasionally found. Potassium ions, like sodium ions, were fed into the glass by the flux, and could only be detected in a few copper, zinc and lead compounds.

In the search for possible causes of damage, an unstable glass composition as well as the influence of previous conservation treatments has to be considered, since the use of alkaline cleaning agents for metal artifacts and jewellery has a long tradition. A significant impact on the damage due to glass induced metal corrosion is related to the storage of objects in show cases, cabinets or shelving systems made of wood or wood composites, as they are exposed to pollutants over long periods of time.

The aim of this study is to provide a rational base for improved preventive conservation.

Danksagung

Das Schadensphänomen der glasinduzierten Metallkorrosion begleitet seit vielen Jahren den Alltag in der Lehre des Studiengangs „Konservierung und Restaurierung von archäologischen, ethnologischen und kunsthandwerklichen Objekten“ an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart. Diese Dissertation und die Forschung zu dieser bislang kaum bekannten Korrosionserscheinung wäre nicht denkbar ohne den Leiter des Studiengangs Prof. Dr. Gerhard Eggert mit seiner enthusiastischen Begeisterung für seltene Korrosionsprodukte an Kunst- und Kulturgut. An dieser Stelle möchte ich mich bei ihm als Doktorvater für sein Engagement, seine stete Unterstützung und das Vertrauen bedanken, mir das Thema als Promotionsvorhaben zu übergeben. Ein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Christoph Krekel für die Betreuung der Arbeit und für die Möglichkeit, alle Ressourcen im Konservierungswissenschaftlichen Labor der Akademie zu nutzen. Darüber hinaus danke ich Prof. Dipl. Rest. Roland Lenz vielmals für seine spontane Bereitschaft, sich als Drittgutachter meiner Dissertation zur Verfügung zu stellen.

Ein großer Dank gebührt der Friede Springer Stiftung, die das Projekt „Glas-induzierte Metallkorrosion an Museums Exponaten (GIMME)“ finanziell förderte, und damit die dreijährige Freistellung für die Forschung ermöglichte.

Herzlich danken möchte ich auch allen Studierenden, die sich im Rahmen ihres Studiums an der Forschung zur glasinduzierten Metallkorrosion beteiligten. An erster Stelle ist hier Dipl. Rest. Isabel Keller zu nennen, die mit ihrem umfassenden und vorbildlichen Survey im Sammlungszentrum des Schweizerischen Nationalmuseums einen sehr wichtigen Beitrag geleistet hat. Des Weiteren danke ich Stephanie Wümmers M. A., Miriam Braun, Anna Emerson, Judith Huber, Svenja Kampe und Leonie Samland.

Verschiedene naturwissenschaftliche Institutionen unterstützten meine Arbeit auf sehr vielfältige Weise. Am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn danke ich Dr. Harald Euler, Bruno Barbier, Dr. Beate Spiering und Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille. Für die Gastfreundschaft und die großzügige Unterstützung durch zahlreiche Analysen im Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum danke ich Dipl. Min. Dirk Kirchner, Georg Wange und Prof. Dr. Stefan Brüggerhoff.

Durch den Kontakt zum Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart haben sich neue Wege zur Kristallstrukturbestimmung von Produkten der glasinduzierten Metallkorrosion eröffnet. Mein Dank gilt Prof. Dr. Robert Dinnebier, Dr. Tomce Runčevski und Christine Stefani.

Während der Bestandsaufnahme zu diesem seltenen Korrosionsphänomen durfte ich ein außerordentlich freundliches Entgegenkommen durch zahlreiche Museen im deutschen und internationalen Raum erleben. Alle Museen und Institutionen werden im entsprechenden Kapitel der Arbeit genannt und ich bitte um Verständnis, wenn an dieser Stelle nicht alle erwähnt werden können. Viele Museumsmitarbeiter und -mitarbeiterinnen unterstützten das Forschungsvorhaben durch ihre Betreuung in den Sammlungen bei der Materialaufnahme oder durch die Zusendung von Dokumentationen und Korrosionsproben auf postalischem Weg.

Mein besonderer Dank gilt Martin Ledergerber, Markus Leuthard und allen Mitarbeitern des Schweizerischen Nationalmuseums, aus dessen Sammlungsbestand eine große Anzahl der untersuchten Objekte und Korrosionsproben stammt. Die Kooperationsbereitschaft ermöglichte es Isabel Keller, den bereits erwähnten Survey durchzuführen; auch darüber hinaus wurden Proben von Exponaten zur Verfügung gestellt.

Dipl. Rest. Annika Dix, Stefan Ödd, Roland Schewe M. A. und Markus Raquet danke ich herzlich für ihre Gastfreundschaft und Unterstützung während meiner Aufenthalte im Germanischen Nationalmuseum in Nürnberg.

Dem großen Engagement von Silke Beiner-Büth M. A. habe ich die Untersuchung verschiedener stark geschädigter Objekte aus dem Museum für Hamburgische Geschichte zu verdanken.

Eine größere Anzahl von Hohlgläsern mit Metallmontierungen konnte durch die große Hilfsbereitschaft von Dipl. Rest. Heiner Grieb, Kunstsammlungen der Veste Coburg, und Dipl. Rest. Anne Becker, Museumslandschaft Hessen Kassel, untersucht werden.

Rainer Richter, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, stellte freundlicherweise Korrosionsprodukte von besonders stark geschädigten Rubingläsern aus dem Grünen Gewölbe zur Verfügung und gab des Weiteren wertvolle Anregungen und Informationen.

Durch den Austausch mit Julia Day, The Frick Collection, New York, entwickelte sich ein besonderer Fokus auf Korrosionserscheinungen an Maleremailarbeiten aus Limoges. Ihr gilt mein besonderer Dank für umfangreiche Informationen und zahlreiche Proben von geschädigten Emailtafeln. Dipl. Rest. Birgit Schwahn danke ich herzlich für wertvolle Gespräche zu Emailarbeiten und der Bereitstellung von Proben aus dem Herzog Anton Ulrich-Museum, Braunschweig. Darüber hinaus stellten Fi Jordan (Victoria and Albert Museum, London), Catia Lamerton Viegas Wesolowska (Warschau), Dipl. Rest. Silke Nienstedt (Focke Museum Bremen) und Guus Verhaar (Rijksmuseum Amsterdam) Korrosionsproben von Emailtafeln für Analysen zur Verfügung.

Mein Dank gilt außerdem Juanita Navarro, die meinen Augenmerk auf japanische Cloisonnéarbeiten lenkte und zahlreiche Korrosionsproben aus dem Victoria and Albert Museum für Analysen bereitstellte. Den Zugang zur Sammlung von Schnupftabaksdosen mit Email-Miniaturmalereien aus dem Landesmuseum Württemberg ermöglichte Dipl. Rest. Moritz Paysan. Ihm und allen weiteren Museumsmitarbeitern und -mitarbeiterinnen danke ich herzlich für ihre Unterstützung.

Für die große Hilfsbereitschaft bei der Untersuchung der Reliquiare aus dem ehemaligen Kloster Tegernsee gebührt Dr. Monika Schwarzenberger-Wurster mein Dank. Für die Möglichkeit, die Veränderungen an den gefassten Glassteinen des Godehardschreins aus dem Dommuseum Hildesheim zu untersuchen, danke ich Dr. Dorothee Kemper. Die Bereitstellung weiterer Museumsexponate verdanke ich darüber hinaus Dr. Margarete Pavaloi (Völkerkundemuseum der J. & E. von Portheim Stiftung, Heidelberg), Dipl. Rest. Ina Sahl, Franziskanermuseum (Villingen-Schwenningen) sowie Dipl. Rest. Rosa Pitta-Settelmeyer (Rosgartenmuseum, Konstanz).

Für die Zusendung von Korrosionsproben für Analysen und begleitende Informationen danke ich zudem Stephen Koob und Astrid van Giffen (Corning Museum of Glass), Dipl. Rest. Barbara Ihrig Leuthard (Historisches Museum Basel), Dipl. Rest. Kai Mithe und Gisela Illek M.A. (Augustinermuseum Freiburg), Stephanie de Roemer (Glasgow Museums Resource Centre), Dipl. Rest. Wibke Bornkessel (Kunstgewerbemuseum Berlin), Indra Tuna und Indra Saulesleja (Latvia National History Museum, Riga), Dipl. Rest. Steffi Wirsing (München) sowie Florence Babando, Célia Fontaine, Stephanie Uldry, Christian Degriigny und Valentin Boissonnas (Haute Ecole de Conservation-Restauration Arc, Neuchâtel).

Einige Fallbeispiele für glasinduzierte Metallkorrosion aus italienischen Sammlungen habe ich der Förderung durch das ARCHLAB Transnational Access Program der Europäischen Union zu verdanken, durch die ein Aufenthalt im naturwissenschaftlichen Labor des Opificio delle Pietre Dure in Florenz ermöglicht wurde. Mein Dank gilt Monica Galeotti, Andrea Cagnini, Simone Porcinai und Paolo Belluzzo. Abschließend danke ich meinen Kollegen und Kolleginnen, insbesondere Dr. Dipl. Rest. Julia Schultz, Dr. Dipl. Rest. Niclas Hein, Dr. Dipl. Rest. Stephanie Dietz, Dipl. Rest. Astrid Wollmann und Dipl. Rest. Heiner Grieb für ihre fachliche und persönliche Unterstützung.

Ein sehr herzlicher Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mir in den letzten Jahren zur Seite gestanden haben.

Veröffentlichungen

Während der Beschäftigung mit dem Thema entstanden gemeinsam mit unterschiedlichen Co-Autoren Publikationen in Form von Postern, erweiterten Abstracts und Artikeln, die Teilaspekte der Forschungsergebnisse zur glasinduzierten Metallkorrosion aufzeigen.

2012

A. Fischer, A. van Giffen und G. Eggert,
Glass-induced metal corrosion on museum exhibits (GIMME project). In: J. Townsend (Hrsg.), *IIC 2012 Vienna Congress: The Decorative - Conservation and the Applied Arts. Studies in Conservation* 57/s1, 2012, 355–356.

A. Fischer und G. Eggert,
Whodunit: Glass corrosion or cleaning? A survey of corroded 18th century enamel boxes in the Württemberg State Museum. In: *Extended Abstracts, ICOM-CC Enamel Group, 4th Biennial Experts' Meeting on Enamel on Metal Conservation, 14–15 June*. Barcelona: Museu d'Historia de Catalunya, 2012, 84–89.

2013

A. Fischer, S. Wümmers, D. Kirchner und G. Eggert,
Schwarzwald-Schäppel: Ein Glasperlenspiel der Metallkorrosion. In: A. Hauptmann, O. Mecking und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2013*, Metalla Sonderheft 6, 2013, 92–96.

A. Fischer und G. Eggert,
Does lead enamel corrode metal? Evidence from the examination of 18th century snuff boxes. In: H. Roemich und K. van Lookeren Campagne (Hrsg.), *Recent Advances in Glass, Stained Glass, and Ceramics Conservation*. Zwolle: SPA Uitgevers, 2013, 295–302.

2014

A. Fischer, G. Eggert, D. Kirchner, H. Euler und B. Barbier,
When Glass and Metal Corrode together, IV: Sodium lead carbonate hydroxide. In: E. Hyslop, V. Gonzalez, L. Troalen, L. Wilson (Hrsg.), *Metal 2013*. Edinburgh: Historic Scotland, 2014, 3–19.

A. Fischer und J. Day,
From the Frick Collection for study in Stuttgart: Raman analyses of copper corrosion on Limoges enamels. In: *Extended Abstracts, ICOM-CC Enamel Group, 5th Biennial Experts' Meeting on Enamel on Metal Conservation, 17–18 July*. London: Rangers' House, 2014, 47–53.

2015

R. E. Dinnebier, T. Runčevski, A. Fischer und G. Eggert,
Solid-State Structure of a Degradation Product Frequently Observed on Historic Metal Objects. *Inorganic Chemistry* 54/6 (2015): 2638–2642.

A. Fischer,
Copper formates and further (unknown) corrosion products. In: G. Eggert und A. Fischer (Hrsg.), *Glass Deterioration Colloquium - Extended Abstracts*. Stuttgart: Staatliche Akademie der Bildenden Künste, 2015, 34–37.

I. Keller und A. Fischer,
How rare is it? A survey in the Swiss National Museum. In: G. Eggert und A. Fischer (Hrsg.), *Glass Deterioration Colloquium - Extended Abstracts*. Stuttgart: Staatliche Akademie der Bildenden Künste, 2015, 41–44.

S. Wümmers und A. Fischer,
Glass balls falling down: Copper and lead corrosion on a Black Forest Schäppel. In: G. Eggert und A. Fischer (Hrsg.), *Glass Deterioration Colloquium - Extended Abstracts*. Stuttgart: Staatliche Akademie der Bildenden Künste, 2015, 45–48.

A. Fischer und G. Eggert,
Chalkonatronit-Bildung in der Glas-induzierten Metallkorrosion von Museumsexponaten (GIMME). In: T. Gluhak, S. Greiff, K. Kraus und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2015*, Metalla Sonderheft 7, 2015, 164–166.

2016

R. E. Dinnebier, A. Fischer, G. Eggert, T. Runčevski und N. Wahlberg,
X-ray Powder Diffraction in Conservation Science: Towards Routine Crystal Structure Determination of Corrosion Products on Heritage Objects. *Journal of Visualized Experiments* 112, e54109, doi:10.3791/54109 (2016). <http://www.jove.com/video/54109/x-ray-powder-diffraction-conservation-science-towards-routine-crystal>

G. Eggert, A. Fischer und R. E. Dinnebier,
One heritage corrosion product less: Basic sodium copper carbonate. *Heritage Science* (2016) 4: 27, DOI 10.1186/s40494-016-0092-3.

A. Fischer und G. Eggert,
Neue Korrosionsprodukte am Godehardschrein - Indizien zur Restaurierungsgeschichte. In: D. Kemper (Hrsg.), *Der Godehardschrein*, zur Veröffentlichung angenommen.

A. Fischer, G. Eggert, R. E. Dinnebier und T. Runčevski,
When Glass and Metal Corrode Together, V: Sodium Copper Formate, zur Veröffentlichung eingereicht.

A. Fischer und G. Eggert
When Glass and Metal Corrode Together, VI: Chalconatronite, zur Veröffentlichung eingereicht.

Abkürzungen

GIM	glasinduzierte Metallkorrosion
a, b, c	Basisvektoren des Kristallgitters
2θ	Beugungswinkel
ICDD	International Centre for Diffraction Data
Å	Ångström-Einheit (10^{-10} m)
n .b.	nicht bestimmt
n. n.	nicht nachgewiesen
ppmv	parts per million by volume
WZ	Wellenzahl
REM	Raster-Elektronenmikroskop
FE-REM	Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
XRPD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (X-Ray Powder Diffraction)
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot-Spektroskopie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflectance)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Museen	vgl. Tabelle 3.1, Seite 27
Objektgruppen	BK Brautkronen
	BR Brillen
	CBS Christbaumschmuck
	DA Daguerreotypien
	EM Email-Miniaturmalereien
	GSE Grubenschmelz- und weitere Emailarbeiten
	HG Hohlgläser
	JC japanische Cloisonnéarbeiten
	KN Knöpfe
	ME Maleremail
	MM Miniaturmalerei auf Pergament, Elfenbein und Papier
	OI optischen Instrumente
	RK Reliquiare und Klosterarbeiten
	Sch Schmuck
	TU Taschenuhren
	VE Verschiedenes

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	13
1.1	Forschungsgeschichte	13
1.2	Ziele der Arbeit	16
1.3	Aufbau der Arbeit	17
2	Bildungsbedingungen der glasinduzierten Metallkorrosion	18
2.1	Glas als Werkstoff	18
2.1.1	Struktur und Rohstoffe	18
2.1.2	Abbauprozesse	20
2.1.3	Schadensphänomene	21
2.2	Einflüsse auf den Werkstoff Metall	22
2.2.1	Luftschadstoffe als Einflussfaktor	22
2.2.2	Glaskorrosion und Luftschadstoffe als Einflussfaktoren	24
3	Bestandsaufnahme	27
3.1	Survey im Schweizerischen Nationalmuseum	27
3.1.1	Aufbau des Surveys	27
3.1.2	Auswertung	28
3.2	Kooperationspartner	28
3.3	Betrachtung einzelner Objektgruppen	31
3.3.1	Maleremail	32
3.3.2	Email-Miniaturmalerei	39
3.3.3	Grubenschmelz und andere Emailarbeiten	42
3.3.4	Japanische Cloisonnéarbeiten	44
3.3.5	Hohlgläser	46
3.3.6	Brautkronen	53
3.3.7	Christbaumschmuck	59
3.3.8	Reliquiare und Klosterarbeiten	62
3.3.9	Schmuck	67
3.3.10	Knöpfe	73
3.3.11	Miniaturmalerei auf Pergament, Elfenbein und Papier	75
3.3.12	Daguerreotypien	78
3.3.13	Taschenuhren	80
3.3.14	Brillen	82
3.3.15	Optische Instrumente	85
3.3.16	Verschiedenes	87
3.4	Resümee	89
4	Untersuchungen zu Korrosionsprodukten	91
4.1	Untersuchungs- und Analysemethoden	91
4.2	Natrium-Kupferformiat	92
4.3	Kupfertrihydroxidformiat	102
4.4	Chalkonatronit	107
4.5	Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat	111

4.6	Kupfercarboxylate	117
4.7	Kalium-Kupfer-Verbindung	119
4.8	Natrium-Bleicarbonathydroxid	122
4.9	Zinkformiat-Dihydrat	127
4.10	Alkali-Zink-Verbindungen	130
4.11	Kupfer-Zink-Verbindungen	135
4.12	Alkali-Sulfat-Verbindungen	137
4.13	Natriumformiate	140
4.14	Calciumformiat	141
4.15	Resümee	143
5	Überlegungen zu Einflussfaktoren	145
	Historische Konservierungsmaßnahmen	145
	Beobachtungen zu Aufbewahrungsbedingungen	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	153
7	Literatur- und Abbildungsverzeichnis	159
7.1	Literaturverzeichnis	159
7.2	Abbildungsverzeichnis	175
8	Anhang	177
8.1	Verwendete Analysegeräte	177
8.2	Analyseergebnisse in tabellarischer Übersicht	279
8.3	Vergleich von Messdaten	216
8.3.1	XRPD-Daten zur Strukturbestimmung von Natrium-Kupferformiat	216
8.3.2	IC-Untersuchungen zu Natrium-Kupferformiat	217
8.3.3	Datenvergleich Chalkonatrit und basisches Natrium-Kupfercarbonat	218
8.3.4	Raman-Daten zu Kupfercarboxylaten	220
8.4	Laborversuche zur Synthese von Korrosionsprodukten	222
8.4.1	Natrium-Kupferformiat	222
8.4.2	Chalkonatrit	223
8.4.3	Basisches Natrium-Kupfercarbonat	223
8.4.4	Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat	223
8.4.5	Alkali-Bleicarbonathydroxid	224
8.4.6	Verwendete Chemikalien und Metalle	224
8.5	Glusanalysen	225

1 Einführung

Die Beschreibung und Erforschung von Schadensphänomenen an Kunstwerken und kulturhistorischen Objekten ist ein wichtiges Arbeitsgebiet der Konservierungsforschung. Ziel ist es, die Ursachen der Schäden aufzuklären, um Strategien für die Konservierung und Restaurierung von Kunst- und Kulturgut zu entwickeln.

In dieser Arbeit wird ein Schadensphänomen vorgestellt, welches an Metall beobachtet werden kann, wenn es in unmittelbarem Kontakt zu instabilem Glas steht. Die Kombination der Werkstoffe Metall und Glas wurde in der Vergangenheit wie auch heute für die Herstellung unterschiedlichster Gegenstände eingesetzt. In musealen Sammlungen findet man die Materialkombination Metall/Glas bei Maleremalitafern der Renaissance ebenso wie an barockem Tafelgeschirr oder wissenschaftlichen Instrumenten des 19. Jahrhunderts. Umso erstaunlicher ist es, dass die Wechselwirkung dieser Materialien und daraus resultierende Schäden bis vor kurzem nahezu keine Beachtung in der Konservierungsforschung fanden.

Das Schadensphänomen äußert sich durch die Bildung von auffälligen blau-grünen Korrosionsprodukten an Kupfer- oder kupferhaltigen Silberlegierungen, die in Nachbarschaft zu instabilem Glas stehen. Die Glasoberfläche zeigt in diesem Fall oft Phänomene wie ein mattes Erscheinungsbild, die Entstehung eines Feuchtigkeitsfilms bis hin zur Tröpfchenbildung oder eine Rissbildung (Craquelé). Viele historische Gläser besitzen herstellungsbedingt eine nicht ausgewogene chemische Zusammensetzung und reagieren sehr empfindlich auf Feuchtigkeit. Der Anteil an alkalischen Flussmitteln ist im Verhältnis zu den weiteren Komponenten des Glases, den Netzwerkbildnern und Netzwerkstabilisatoren, zu hoch. Auf der Glasoberfläche entsteht durch einen Ionenaustausch des oberflächlichen Feuchtigkeitsfilms mit den Alkaliionen des Netzwerks ein alkalischer Film, der in Verbindung mit Sauerstoff, Kohlendioxid und Schadstoffen aus der Luft eine Elektrolytlösung bildet. Diese Lösung greift die mit dem Glas in Berührung stehenden Metalle an, demzufolge handelt es sich um Metallkorrosion im alkalischen Milieu. Aufgrund dieser kausalen Abhängigkeit wird das Schadensphänomen im Folgenden als glasinduzierte Metallkorrosion bezeichnet.

1.1 Forschungsgeschichte

Ausgangspunkte der Forschungen an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart im Jahr 2006 waren bläulich-grüne Korrosionsprodukte, die an einem chinesischen Theaterhut des 19. Jahrhunderts beobachtet wurden (Hustedt-Martens et al. 2006, Eggert et al. 2008). Die Korrosion hatte sich genau im Kontaktbereich eines Kupferdrahts mit einer Glasperle gebildet. Kurz zuvor war ein ähnliches Schadensphänomen an Einlegearbeiten aus Email in Kontakt zu einer Silberlegierung an einem barocken Spielbrett aufgefallen (Hustedt-Martens et al. 2006, Eggert et al. 2008). Anhand von Daten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) wurde in beiden Fällen eine Verbindung identifiziert, die 2002 erstmals in der konservierungswissenschaftlichen Fachliteratur als Natrium-Kupfer-Formiat-Acetat¹ beschrieben wurde (Scott 2002: 301, 446; Trentelman et al. 2002). Dieses Korrosionsprodukt wurde u. a. auf ägyptischen Bronzen nachgewiesen, die jedoch keinen Kontakt zu Glas hatten. Der Eintrag von Natrium wurde auf die sodahaltigen Böden Ägyptens oder die Verwendung von alkalischen Lösungen bei historischen Konservierungsmaßnahmen zurückgeführt.

Von besonderem Interesse für die Konservierungsforschung sind die Formiat- und Acetatanteile dieser Verbindung, denn sie dokumentieren den schädigenden Einfluss von Luftschadstoffen, die in Form von Carbonylverbindungen wie Formaldehyd, Ameisensäure, Acetaldehyd oder Essigsäure aus Holz, Holzverbundstoffen, Beschichtungen und Klebstoffen emittiert werden. Es entstanden

¹ Die Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4.2) als Natrium-Kupferformiat-hydroxid-oxid-hydrat, $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, identifiziert werden. Sie wird im Folgenden abgekürzt als Natrium-Kupferformiat bezeichnet.

erste Veröffentlichungen zur glasinduzierten Metallkorrosion mit dem Ziel, Restauratoren und Konservierungswissenschaftler auf das Schadensphänomen aufmerksam zu machen und weitere Fallbeispiele für die Forschung zu akquirieren (Hustedt et al. 2006, Eggert et al. 2008). In dem Artikel „When glass and metal corrode together“ wurde als Abkürzung für „**Sodium-Copper-Formate-Acetate**“ die Bezeichnung „Socoformacite“ eingeführt (Eggert et al. 2008: 211).

Eine Literaturrecherche (Eggert 2008, Eggert 2010a) zeigte, dass nicht nur kurzkettenige (C_1 , C_2) Aldehyde und Carbonsäuren („Carbonylverbindungen“), sondern auch Kohlendioxid an der Bildung der glasinduzierten Metallkorrosion beteiligt sein können. Zwei Natrium-Kupfercarbonate werden in der Literatur explizit als Korrosionsprodukt der Materialkombination Metall und Glas genannt. Chalkonatronit, $Na_2Cu(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$, konnte an einem emaillierten Pokal („tazza“) des 15. Jahrhunderts (Magee 1999) und einem mit Kupferdraht armierten Glasfigürchen (Sobott 2007) identifiziert werden. Ein basisches Natrium-Kupfercarbonat, $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)] \cdot 4H_2O$, wird von Barger und White (2000: 167) an dem Deckglas einer Daguerreotypie gefunden.

In den folgenden Jahren wurden in Stuttgart weitere Fälle des Schadensphänomens erfasst. Natrium-Kupferformiat konnte an einer Brautkrone, einer Christbaumkugel, zwei Emailarbeiten aus Limoges, einer Daguerreotypie, dem gefassten Schmuckstein eines Evangeliars und einer drahtarmierten Figur eines Handsteins identifiziert werden (vgl. Tabelle 1.1).

Die Untersuchung der Korrosionsproben dieser Exponate führte zur Identifizierung eines weiteren Korrosionsprodukts (Eggert et al. 2011). Es handelt sich um das basische Kupferformiat Kupfertrihydroxidformiat, $Cu_2(OH)_3HCOO$, dessen Kristallstruktur und Formel an synthetisierten Einkristallen im Rahmen einer Promotion im Fachbereich Chemie der Universität Freiburg aufgeklärt werden konnte (Euler et al. 2009, Haseloff 2011). Diese Verbindung wurde an einer Glasflöte mit Silbermontierung und einer Silberdose mit Rubinglaseinlage gefunden. An den oben genannten Emailarbeiten aus Limoges und der Daguerreotypie konnte neben Natrium-Kupferformiat auch Kupfertrihydroxidformiat identifiziert werden (vgl. Tabelle 1.1).

Im Jahr 2010 verfasste Eggert weitere Publikationen zur glasinduzierten Metallkorrosion (Eggert et al. 2010, Eggert 2010a, Eggert 2010b). Er beschreibt die oben angeführten Fallbeispiele, deren Anzahl innerhalb von drei Jahren auf elf angestiegen war und thematisiert verschiedene Aspekte zu Bildungsbedingungen und Analysen der Korrosionsprodukte.

In einem weiteren Artikel referiert Eggert über die Identifizierung von Kupfertrihydroxidformiat anhand von XRPD-Daten und Ramanspektren (Eggert et al. 2011). Er thematisiert in seinem Aufsatz die Verfügbarkeit und den Austausch von Referenzdaten. Bei den Kupferformiaten der glasinduzierten Metallkorrosion handelt es sich um seltene Verbindungen, die nicht durch einfache Abfrage von Referenzen in Datenbanken (z. B. Datenbank des International Centre for Diffraction Data, ICDD²) identifiziert werden konnten. Der Zugang zu Vergleichsdaten war bei beiden Kupferformiaten nur durch fundierte Kenntnisse der konservierungswissenschaftlichen Literatur möglich. Zur Identifizierung des Kupfertrihydroxidformiates war der Vergleich mit XRPD-Daten von synthetisierten basischen und neutralen Kupferformiaten mit unbestimmter Kristallstruktur von großem Nutzen, die von Scott (2001: 75, 2002: 433) publiziert wurden. Der Vergleich von veröffentlichten Messwerten führte weiter zu der Erkenntnis, dass Robinet und Thickett (2005: 328) Kupfertrihydroxidformiat als Korrosionsprodukte an ägyptischen Bronzefunden identifiziert hatten. In diesem Fall veröffentlichten die Autoren Raman-Daten, die mit den Messwerten der Verbindung übereinstimmten.

Im Sinne der Konservierungsforschung ist es von großem Nutzen, wenn auch Naturwissenschaftler ohne den Hintergrund der konservierungswissenschaftlichen Literatur einen möglichst einfachen Zugriff auf Referenzdaten dieser seltenen Verbindungen erhalten. Denn nur durch die Identifizierung der Korrosionsprodukte ist eine Evaluierung der Schadensursachen möglich. Im Idealfall führt eine Kristallstrukturbestimmung zum Eintrag in die spezifischen Datenbanken.

² vormalig als Powder Diffraction File und ASTM-Kartei bekannt

Durch Fördermittel der Friede Springer Stiftung gelang es 2012 das GIMME-Forschungsprojekt (glasinduzierte Metallkorrosion an Museumsexponaten) ins Leben zu rufen. Eine Veröffentlichung in der Fachzeitschrift *Restaura*, die alle Forschungsergebnisse bis zu diesem Zeitpunkt zusammenfasst, entstand mit der Motivation, im deutschsprachigen Raum auf das Schadensphänomen aufmerksam zu machen (Eggert und Fischer 2012). In diesem Aufsatz wurden in Ergänzung zu den bekannten elf Fallbeispielen die Schäden an der Metallmontierung eines Rubinglaskelches aus dem Grünen Gewölbe und an Fassungen von Schmucksteinen des Godehardschreins aus dem Dommuseum Hildesheim beschrieben. An beiden Exponaten wurden im Rahmen dieser Arbeit ergänzende Untersuchungen durchgeführt, sodass die Ergebnisse im Bestandskatalog aufgeführt werden.

	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Probe	Analyseergebnis
1	Spielkasten, Hedwig-Sophie von Hessen Kassel 17. Jahrhundert, Museumslandschaft Hessen Kassel, B II.409	Gravur im Tric-Trac Spielbrett (Silberlegierung), in Kontakt mit türkis- farbenem Email	Natrium-Kupferformiat
2	Theaterhut aus China um 1900, Völkerkundemuseum vPS Heidelberg, 30406	versilberter Draht aus Kupferlegierung in Kontakt zu farbloser Hohlglasperle	Natrium-Kupferformiat
3	Brautkrone, verm. spätes 19. Jahrhundert (St. Georgen) Landesmuseum Württemberg, VK 13221b	Bouillondraht in Kontakt zu farbloser Hohlglasperle	Natrium-Kupferformiat
4	Christbaumschmuck ohne Datierung (Lauscha) Badisches Landesmuseum Karlsruhe, ohne Inv. Nr.	Drähte aus Kupferlegierung in Kontakt zu verspiegelter farbloser Hohlglasperle	Natrium-Kupferformiat
5	Bildplatte, Anbetung der Könige, Maleremail um 1500 (Künstler: Nordon Pénicaud), Museum für Angewandte Kunst Frankfurt, WMH 1	Kanten des Kupferträger in Kontakt zu violetter Email	Natrium-Kupferformiat Kupfertrihydroxidformiat
6	Beschlag in Vierpassform Darstellung des Evangelisten Matthias Anfang 14. Jahrhundert (Limoges) Museum für Angewandte Kunst Frankfurt, 6341	vergoldetes Kupfer in Kontakt zu blauem Email (Grubenschmelz)	Natrium-Kupferformiat Kupfertrihydroxidformiat
7	Glasfiguren eines Handsteins spätes 16. Jahrhundert Kunsthistorisches Museum, KK 4144	Drahtarmierung in Kontakt zu blauem Glas (gebrochener Arm einer Figur)	Natrium-Kupferformiat
8	Schmucksteine, Otto-Adelheid-Evangeliar 13. Jahrhundert Domschatz, Stiftskirche Quedlinburg	vergoldetes Silberfiligran / Fassung, in Kontakt zu grünem Cabochon	Natrium-Kupferformiat
9	Daguerreotypie ca. 1860–70 Privatbesitz	Metallpassepartout in Kontakt mit Tropfen der alkalischen Lösung des Deckglases	Natrium-Kupferformiat Kupfertrihydroxidformiat
10	Glasflöte Anfang 19. Jahrhundert (Künstler: Claude Laurent) Rijksmuseum, NG 467	Silbermontierung in Kontakt zu farblosem Glas	Kupfertrihydroxidformiat
11	Deckel einer Silberdose mit Rubinglaseinlage vor 1725, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, IV 169	Montierung aus vergoldeter Silberlegierung in Kontakt zu rotem Glas	Kupfertrihydroxidformiat
12	Kelch aus Rubinglas um 1700, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, IV 227	Montierung aus vergoldeter Silberlegierung in Kontakt zu rotem Glas	unbekannt
13	Schmucksteine, Godehardschrein 12. Jh., Steine vermutlich spätere Ergänzung Dommuseum Hildesheim, 390	Fassung aus vergoldeter Kupferlegierung in Kontakt mit grünlichem Glas	Kupfertrihydroxidformiat Calciumformiat

Tab. 1.1: Glasinduzierte Metallkorrosion: Untersuchung von Exponaten im Zeitraum 2003 bis 2011

1.2 Ziele der Arbeit

Die bisher erzielten Ergebnisse ließen die Bedeutung des Phänomens erahnen, warfen aber gleichzeitig eine Reihe von Forschungsfragen auf.

Verbreitung des Schadensphänomens

Über einen Zeitraum von acht Jahren konnte die Korrosion an Metall in Kontakt zu Glas an lediglich 13 Exponaten nachgewiesen werden (Tabelle 1.1). Trotz diverser Aufrufe auf Tagungen und der Veröffentlichung von Fachartikeln zeichnete sich kein klares Bild ab, ob es sich bei der glasinduzierten Metallkorrosion um ein sehr seltenes Schadensphänomen handelt oder um eines, das regelmäßig in Museen beobachtet werden kann. Eine Erweiterung der Materialbasis durch eine systematische Bestandsaufnahme in verschiedenen Sammlungen bietet sich als geeignetes Mittel an, um einen fundierten Überblick über die Verbreitung des Schadensphänomens zu gewinnen.

Spezifische Objektgruppen

Die bis 2011 untersuchten Fallbeispiele belegen, dass sowohl instabiles Glas als auch Email Auslöser für eine Metallkorrosion sein können. Mit Erweiterung der Materialbasis ergibt sich die Möglichkeit zur Evaluierung von Art und Häufigkeit der betroffenen Objekte. Im gegebenen Fall gilt es zu überprüfen, ob spezifische Objektgruppen charakteristische Schadensbilder aufweisen und besonders gefährdet sind.

Korrodierte Metalle

Der Nachweis spezifischer Korrosionsprodukte beschränkt sich bisher auf Kupferlegierungen und kupferhaltige Silberlegierungen. Bei letzterem reagiert ausschließlich der Kupferanteil der Legierung. Zu Korrosionsprodukten von blei- oder zinkreichen Legierungen liegen noch keine Erkenntnisse vor. Es ist unwahrscheinlich, dass Metalle wie Gold, Silber, Eisen oder Zinn spezifische Korrosionsprodukte im alkalischen Milieu ausbilden. Von Blei hingegen ist die seltene Verbindung Natrium-Bleicarbonathydroxid, $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$, bekannt, die schon bei Anwesenheit relativ geringer Natriumgehalte anstelle von Bleiweiß, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, gebildet wird (Eggert 2010: 416).

Einfluss der Glaszusammensetzung

Zur Herstellung historischer Gläser wurden eine Vielzahl an Rohstoffen und eine nahezu unübersehbare Fülle an Rezepturen verwendet. Die Art der verwendeten Komponenten und ihre Gewichtung in der Glasmasse sind bestimmend für das Abbauverhalten des Glases und der damit verbundenen Entstehung des alkalischen Flüssigkeitsfilms. Neben Natrium- und Kalium-Ionen, die als Flussmittel in sehr unterschiedlicher Konzentration eingebracht wurden, müssen auch andere Komponenten wie Calcium oder Magnesium in Betracht gezogen werden.

Einfluss der Luftschadstoffe

Formaldehyd, Ameisensäure, Acetaldehyd und Essigsäure gehören zu den wichtigsten Schadstoffen im Innenraum. Aufgrund der identifizierten Verbindungen zeichnet sich die hohe Relevanz der Formiate bei der glasinduzierten Metallkorrosion ab. Formaldehyd kann im alkalischen Milieu ohne zusätzlichen Oxidationsschritt direkt zu Formiaten reagieren. Diese sogenannte Cannizzarro-Reaktion könnte der Grund dafür sein, dass Formiatverbindungen auf Kupferlegierungen in Kontakt zu Glas gefunden werden, aber in der Regel nicht auf Kupferlegierungen ohne Glaskontakt.

Klassische saure anthropogene Schadgase wie Stickoxide oder Schwefeldioxid in der Außenluft könnten ebenfalls eine Rolle spielen und sich in Korrosionsprodukten niederschlagen, schließlich finden sich deswegen häufig die Sulfate Gips, $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und Syngenit, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, auf alten Kirchenfenstern und Brochantit, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, oder Posnjakit, $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, auf Bronzen.

Bedeutung früherer Konservierungsmaßnahmen

Sowohl Natrium-Kupferformiat als auch Chalkonatrit wurden an archäologischen Bronzen ohne Kontakt zu Glas identifiziert. Als mögliche Quelle für die Natriumionen werden neben den Bodenbedingungen auch Rückstände von sodahaltigen Lösungen angegeben (Trentelman et al 2002: 222, Scott 2002: 119). Für die Behandlung von chloridbelasteten Bronzen wurde bereits in den 1920er Jahren die Anwendung von Natriumsesquicarbonat, $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, empfohlen (Scott 1926: 36). Die Einsicht in alte Restaurierungsdokumentationen kann Auskunft geben, welche Materialien zur Reinigung von Materialkombinationen in kunsthandwerklichen Sammlungen verwendet wurden.

Zur Identifizierung von Korrosionsprodukten (vgl. Kapitel 4) werden vor allem die Röntgenbeugungspulverdiffraktometrie (XRPD) und die μ -Ramanspektroskopie herangezogen. Im Diffraktogramm bzw. Spektrum liefern sie einen charakteristischen „Fingerprint“, der die Identifizierung von in Referenzsammlungen vorhandenen Verbindungen erlaubt. Die μ -Ramanspektroskopie misst individuelle Partikel und liefert im Spektrum Hinweise auf eventuell vorhandene mehratomige Anionen. Nur durch zahlreiche Einzelspektren lässt sich die mögliche Variabilität von Korrosionsproben erfassen. XRPD dagegen ist eine integrale Messung größerer Proben (zumindest im mg-Bereich), die sich nur für kristalline Verbindungen eignet. Hinweise zur Zusammensetzung einer Verbindung lassen sich dem Diffraktogramm nicht entnehmen.

1.3 Aufbau der Arbeit

In der Einführung wird der momentane Forschungsstand zur glasinduzierten Metallkorrosion dargelegt, ein Überblick über das Problemfeld gegeben und die Ziele der vorliegenden Arbeit umrissen. Das zweite Kapitel der Arbeit wirft zuerst einen eingehenden Blick auf den Werkstoff Glas, um im zweiten Teil die Bildungsbedingungen von Metallkorrosion zu beleuchten. Aus der Analyse der bislang bekannten Korrosionsprodukte lässt sich ableiten, dass Luftschadstoffe einen wichtigen Einfluss auf die Korrosionstätigkeit haben können. Im abschließenden Teil des zweiten Kapitels wird nun der Einfluss während der Aufbewahrung und die dabei auftretende Interaktion der Werkstoffe Glas und Metall mit den Luftschadstoffen näher betrachtet.

Die Erforschung der glasinduzierten Metallkorrosion ist nur auf Basis einer möglichst umfangreichen Materialbasis möglich. Im Mittelpunkt des dritten Kapitels steht deshalb die Bestandsaufnahme von kombinierten Objekten aus verschiedenen Sammlungen. Einführend werden die Ergebnisse eines Surveys im Schweizerischen Nationalmuseum erörtert. In Rahmen der Bestandsaufnahme etablierten sich 16 unterschiedliche Objektgruppen, die charakteristische Schäden der glasinduzierten Metallkorrosion aufweisen. Die Beurteilung der Schadensphänomene beruht in diesem Abschnitt auf rein visuellen Kriterien.

Das vierte Kapitel widmet sich der Analyse der Metallkorrosionsprodukte, von denen im Rahmen der Bestandsaufnahme Proben entnommen wurden. Die identifizierten Verbindungen werden beschrieben und die Häufigkeit ihres Vorkommens bezüglich der einzelnen Objektgruppen wird diskutiert.

Anhand ausgewählter Fallbeispiele werden im fünften Abschnitt der Arbeit Einflussfaktoren wie frühere Konservierungsmaßnahmen und Aufbewahrungsbedingungen aufgezeigt.

Abschließend werden im sechsten Kapitel die Ergebnisse resümiert und neue Forschungsaspekte formuliert. Die Ergebnisse der Analysen werden tabellarisch, geordnet nach Objektgruppen, im Anhang aufgeführt.

2 Bildungsbedingungen der glasinduzierten Metallkorrosion

Um die Metallkorrosion als Folge der Glaskorrosion zu verstehen, werden im ersten Teil dieses Kapitels Informationen zur Struktur und zu Abbaumechanismen des Glases referiert. Die Zusammensetzung der Metallverbindungen, die im alkalischen Medium des Glasabbaus entstehen, wird durch die Interaktion mit der Luft und den Luftschadstoffen, durch die Legierungsbestandteile der Metalle und durch das jeweilige alkalische Medium beeinflusst. Diese Aspekte werden im zweiten Abschnitt des Kapitels erörtert.

2.1 Glas als Werkstoff

„Kranke Gläser sind unter den Antiquitäten keine Seltenheit“ konstatiert der Kunsthistoriker Gustav E. Pazaurek im Jahr 1903 in seinem Aufsatz anlässlich des internationalen Museumskongresses in Berlin (Pazaurek 1903: 4). Eine Studie im Victoria and Albert Museum beschreibt detailliert den Erhaltungszustand der Glassammlung und kommt zu dem Ergebnis, dass von 6500 Gläsern etwa 400 Stücke charakteristische Symptome instabiler Gläser zeigen. Es gelang, einige Gruppen von Gläsern herauszuarbeiten, die besonders häufig geschädigt waren (Oakley 1990: 30, 34). Untersuchungen des National Museum of Scotland und des Schweizerischen Nationalmuseums bestätigen die alarmierende Situation in Glassammlungen; in beiden Sammlungen wurden 20 % des Bestandes als gefährdet eingestuft (Cobo del Arco 1999: 229, Schwarz 2002: 378). Als besonders empfindlich gelten frei oder in Form geblasene Hohlgläser mit entfärbter Glasmasse, jedoch zeigen auch farbige und opake Gläser sowie Pressglas Anzeichen der Glaskorrosion (Kunicki-Goldfinger 2008: 49). Schäden an Sammlungsgegenständen betreffen des Weiteren insbesondere Emailarbeiten (u. a. Michaels 1964, Smith et al. 1987, Biron 1999) und Glasperlen (Lougheed 1988, Schmidt 1992, Sirois 1999).

2.1.1 Struktur und Rohstoffe

Silikatglas ist ein Feststoff, der aus einem Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern ohne Fernordnung aufgebaut ist. Um die Schmelztemperatur von Quarz, der als kristalline Substanz ausschließlich aus über Brückensauerstoffatome eckenverknüpften Tetraedern besteht, zu senken, werden der Schmelze Flussmittel meist in Form von Natrium- oder Kaliumcarbonaten zugefügt, die in der Schmelze zu den Oxiden reagieren. Durch den Angriff der darin vorkommenden Oxidionen auf Siliciumatome wird der geschlossene SiO_4 -Verbund aufgebrochen und es entstehen neben stabilem Brückensauerstoff einfach gebundene Trennstellensauerstoffatome. Die Alkaliionen finden zum Ladungsausgleich Platz in den Hohlräumen des ausgeweiteten Glasnetzwerks. Die Struktur wird mit zunehmendem Alkaligehalt aufgelockert und die Anzahl an Trennstellensauerstoffatomen nimmt zu. Das Erdalkalioxid CaO wird entsprechend der Alkalioxide in das Netzwerk eingebaut. Als zweiwertiges Kation stabilisiert es die Struktur, indem es zwei Trennstellensauerstoffatome verbinden kann. Entsprechend seiner Funktion wird Quarz als Netzwerkbildner bezeichnet, während die Alkali- und Erdalkalioxide als Netzwerkwandler fungieren. Komponenten wie Magnesiumoxid, Aluminiumoxid oder Bleioxid nehmen abhängig von der Zusammensetzung des Glases entweder die Funktion des Netzwerkbildners oder des Netzwerkwandlers ein und werden als Zwischenoxide bezeichnet (Scholze 1988: 5f, Vogel 1993: 50f).

Die chemische Zusammensetzung von Emailflüssen, Hohlgläsern, Perlen und zahlreichen anderen Produkten aus Glas, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, ist abhängig von der Zeit ihrer Entstehung, der regionalen Herkunft und dem Herstellungsverfahren. Die untersuchten Gläser reflektieren in ihrer Vielfalt die Entwicklung des Werkstoffes Glas vom 16. bis 20. Jahrhundert.

Als Rohstoff für den Quarzanteil des Glases wurde Sand, Quarzgeröll oder Kiesel verwendet. Um den Schmelzpunkt des Siliciumoxids von 1713 °C zu senken, konnten als natriumhaltige Flussmittel mineralische Soda oder Pflanzenaschen hinzugefügt werden. Die Holzasche als kaliumhaltiges Flussmittel wurde in Nordeuropa gegen Ende des 8. Jahrhunderts eingeführt, da Soda nur noch begrenzt zur Verfügung stand (Wedepohl 2003: 5f). Calciumoxid, das die wichtige Rolle des Stabilisators übernimmt, wurde bei archäologischem bzw. historischem Glas nicht notwendigerweise intentionell hinzugefügt, sondern konnte als Bestandteil der Siliciumkomponente (z. B. Muschelschalen im Meeressand) und des Flussmittels auch unbewusst in die Glasmasse gelangen. Sand enthält neben Calciumoxid auch Magnesiumoxid, Aluminiumoxid und Eisenoxide. Während Eisenoxid zu einer nicht erwünschten Färbung des Glases führt, erhöhen Magnesium- und Aluminiumoxid seine chemische Beständigkeit. Sodareiche Pflanzenasche, die aus salzliebenden Strand- und Wüstenpflanzen (Halophyten) hergestellt wurde, besteht überwiegend aus Natrium- und Calciumcarbonat; als wichtigste Nebenbestandteile nennt Wedepohl (2003: 7) Magnesium- und Kaliumverbindungen. Holzaschen enthalten Kalium- und Calciumcarbonat, Magnesium- und Phosphorverbindungen bilden hier die charakteristischen Nebenbestandteile (Wedepohl 2003: 17). Der hohe Eisenanteil der Holzaschen führt zur charakteristischen grünen Färbung der sogenannten Waldgläser. Auch andere Pflanzenaschen enthalten einen geringen Eisenanteil (Wedepohl 2003: 175).

Die technologischen Entwicklungen der Glasherstellung waren durch das Bestreben geprägt, möglichst farblose Gläser herzustellen, die in ihrem Erscheinungsbild dem Bergkristall entsprachen. Die Qualität der farblosen venezianischen Gläser wurde unter anderem dadurch erreicht, dass anstelle von eisenhaltigen Sanden reine Quarze verwendet wurden, die durch Aufbereitung von Kiesel aus dem Fluss Ticino gewonnen wurden (Wedepohl 2003: 5f, Moretti und Hreglich 2013: 29). Ein wichtiger Entwicklungsschritt zur Herstellung des berühmten venezianischen „cristallo“ Mitte des 15. Jahrhunderts gelang durch die Reinigung der Pflanzenasche, indem Verunreinigungen wie Calcium-, Magnesium- und Eisenverbindungen extrahiert wurden (Verità 2013: 528).

Farblose kaliumreiche Hohlgläser des 18. Jahrhunderts wurden von Kunicki-Goldfinger et al. (2003, 2005) untersucht. Für die Herstellung von „gewöhnlichem“ Glas wurden die Rohstoffe Sand, Pottasche (in Form von gereinigter Holzasche) und Kalkstein sowie Braunstein, Mangan(IV)-oxid, zum Entfärben verwendet. Für höherwertige „weiße Kreidegläser“ nutzte man Kalk anstelle von Kalkstein, Pottasche wurde teilweise durch Salpeter (Kaliumnitrat) ersetzt und zudem wurde ein hochwertiger, besonders reiner Sand ausgewählt. Für das hoch geschätzte farblose Kristallglas wurde die Pottasche mitunter ganz durch Salpeter ersetzt und neben Braunstein Arsen als Entfärbungsmittel eingesetzt. Weinstein (Kaliumhydrogentartrat) wurde ebenfalls als Kaliumquelle genutzt. Bleianteile konnten in nahezu allen Kristallgläsern nachgewiesen werden, aber auch in einigen „weißen Kreidegläsern“, die Anfang des 18. Jahrhundert hergestellt wurden (Kunicki-Goldfinger et al. 2005: 259). Die Entwicklung dieser farblosen kaliumreichen Gläser zeigt die komplexe chemische Zusammensetzung der Gläser. Durch die Verwendung besonders gereinigter Rohstoffe enthalten farblose Gläser teilweise geringe Anteile stabilisierender Bestandteile. Eine Übersicht zu verwendeten Rohstoffen für Gläser des 13. bis 17. Jahrhunderts gibt Müller (2006: 91f).

Mit der Einführung des Leblanc- (1791) und des Solvay-Verfahrens (1861) konnte reine Soda künstlich aus Kochsalz hergestellt werden, wodurch sich die Voraussetzungen der Glasproduktion grundsätzlich veränderten (Moretti und Hreglich 2013: 34).

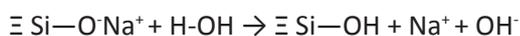
2.1.2 Abbauprozesse

Die Erfahrung, dass Gläser bereits kurz nach der Produktion Veränderungen zeigen, ist Teil der Entwicklungsgeschichte der Glasherstellung. Im Gegensatz zur modernen Glasproduktion, bei der reine Rohstoffe verwendet werden, verfügten die Glasmacher historischer Gläser nur über empirische Erfahrungen, um geeignete Glasschmelzen für Hohlgläser, Emailarbeiten oder Perlen herzustellen. Eine instabile Glaszusammensetzung kann im Herstellungsverfahren, in der Qualität und Verfügbarkeit der Rohstoffe oder in einer nicht ausgewogenen Rezeptur begründet sein. Im Fall der Limosiner Emailarbeiten des 16. Jahrhunderts erkannten die Glasmacher bereits nach relativ kurzer Zeit, dass der Emailfluss ungewollt Veränderungen zeigte und änderten die Rezeptur (vgl. Kapitel 3.3.1). Auch die Entwicklung des Bleiglas durch Georg Ravenscroft in England war zunächst durch Fehlschläge gekennzeichnet. Kurze Zeit, nachdem er das Patent für ein neuartiges farbloses Glas angemeldet hatte, berichtet ein Zeitungsartikel aus dem Jahr 1676 über Probleme durch eine Craquelébildung. Erst durch Veränderungen der Rezeptur gelang es Ravenscroft ein beständiges Bleiglas herzustellen (Dungworth und Brain 2013: 574).

Instabile Gläser weisen in der Regel einen sehr hohen Alkalienanteil und/oder einen zu niedrigen Anteil an Stabilisatoren auf. Als kritische Werte nennt Brill (1975: 123, 1998) einen Massenanteil von etwa 19 bis 23 % für Alkalien und einen Massenanteil unter 4 % für Calcium. Da jedoch bereits kleinste Veränderungen der chemischen Zusammensetzung die Beständigkeit der Gläser beeinflussen, ist keine verallgemeinernde Aussage möglich. Komponenten wie Eisen-, Magnesium- oder Aluminiumoxid erhöhen die Stabilität der Gläser (Kunicki-Goldfinger 2008: 49). Einen positiven Einfluss haben auch Blei- und Zinnoxid (Scholze 1988: 320). Generell ist die chemische Beständigkeit von kaliumreichen Gläsern geringer als jene von natriumreichen Gläsern, da die größeren K⁺-Ionen schwächer im Netzwerk ionisch gebunden sind als die Na⁺-Ionen (Scholze 1988: 319). Bei Gläsern, die sowohl K⁺ als auch Na⁺ enthalten, stellt sich der sogenannte Mischalkaliefekt ein, was zu einer höheren chemischen Beständigkeit führt. Dieser Effekt wird jedoch erst ab einer Gesamtalkalikonzentration von etwa 10 Mol % beobachtet (Scholze 1988: 125, 320).

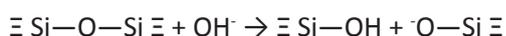
Der Einfluss von Wasser gilt als wichtigste Ursache für den Abbau von Glas. Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bildet sich ein molekularer Wasserfilm auf der Glasoberfläche, in dem durch Einfluss von Luftverunreinigungen auch entsprechend andere Moleküle enthalten sein können (Melcher und Schreiner 2013: 627, Robinet et al. 2009: 1479). Die zwei grundlegenden Reaktionen des Glases gegenüber Wasser lassen sich in den Prozess der Auflösung (pH > 9) und den Prozess der Auslaugung (pH < 9) einteilen.

Der Auslaugprozess im sauren Milieu ist durch den Ionenaustausch geprägt, bei dem die Kationen des Glasnetzwerkes durch H⁺-Ionen aus dem Wasser ersetzt werden.



Mit zunehmender Auslaugung nimmt die Konzentration der Alkaliionen im Netzwerk ab und auf der Oberfläche zu.

Bei der Auflösung des Silikatnetzwerkes im stark alkalischen Milieu werden die Si-O-Si Brücken aufgebrochen:



Der hier vereinfacht dargestellte Prozess der Glasabbaus wird vielfach in der Literatur beschrieben. Detaillierte Beschreibung geben verschiedene Standardwerke der Glasforschung (z. B. Clark et al. 1979, Doremus 1994, Scholze 1988) und Abhandlungen aus dem Bereich der Konservierungswissenschaft (z. B. Newton und Davison 1989, Melcher und Schreiner 2013, Robinet et al. 2009).

Durch die Verarmung an Alkaliionen entsteht eine silikatreiche, wasserhaltige Zone mit vergrößerter Oberfläche (Clark et al. 1979: 1), die als Gelschicht bezeichnet wird. Die Veränderung der Oberfläche und der Wassergehalt dieser silikatreichen Schichten werden durch die Glaszusammensetzung beeinflusst (Scholze 1988: 311).

Luftverunreinigungen im Innenraum führen häufig zur Bildung von Natriumformiaten auf Glas- oder Emailoberflächen (z. B. Michaels 1964, Schmidt 1992, Müller et al. 1995, Schwarz 2000, Robinet et al. 2004, Robinet 2008). Eine ausführliche Beschreibung zur Identifizierung von Formiaten auf natriumreichen Gläsern aus dem National Museum of Scotland gibt Robinet et al. (2004). Die Lösungen der Korrosionsprodukte enthielten der Ionenchromatographie-Untersuchung (IC) zufolge hauptsächlich Natriumkationen, während Calcium, Kalium und Magnesium nur in geringem Umfang nachgewiesen wurde; Ammoniumionen wurden nur bei wenigen Proben detektiert. Als Anionen wurde neben Formiat bei verschiedenen Proben auch Chlorid, Sulfat und Nitrat gefunden. Spuren von Acetatanionen waren nur in jeder zweiten Probe nachweisbar (Robinet et al. 2004: 664). Dieser Befund war insofern ungewöhnlich, da in den Vitrinen, in denen die Gläser aufbewahrt wurden, in der Regel hohe Essigsäureemissionen gemessen wurden. Mithilfe der Ramanspektroskopie konnte als dominierendes Korrosionsprodukt Natriumformiat der Phase I identifiziert werden (vgl. Kapitel 4.13).

Verhaar et al. (2016) untersuchen den Flüssigkeitsfilm von elf degradierten Gläsern aus dem Rijksmuseum Amsterdam, dem Museum für Hamburgische Geschichte und dem Corning Museum of Glass mithilfe von IC-Messungen. Ihre Ergebnisse lassen erkennen, dass die Zusammensetzung der Lösung wesentlich komplexer als bisher angenommen ist. Als signifikante Kationen wurden Natrium und Kalium nachgewiesen, in geringer Konzentration auch Calcium und Magnesium. Bei den Gläsern aus Amsterdam und Hamburg überwogen Formiat- und Chloridanionen, Sulfat trat in mittleren bis hohen Konzentration auf, während Acetatanionen nur in zwei Proben nachgewiesen wurden (Verhaar 2016: 126). Bei einem venezianischen Kelchglas des 17. Jahrhunderts aus dem Corning Museum of Glass wurden hauptsächlich Natriumkationen identifiziert, geringe Mengen an Kalium und Calcium sowie Spuren von Magnesium und Ammonium. Als wichtigstes Anion erwies sich Chlorid, aber auch Sulfat, Carbonat und Nitrat wurden identifiziert. Die Anwesenheit von Chloridanionen führen Verhaar et al. (2016: 130) auf Natriumchlorid zurück, das durch Handschweiß oder Aerosole aus der Atmosphäre eingetragen worden sein könnte. Carbonate wurden nur bei Proben aus Corning identifiziert. Im Gegensatz zu Gläsern aus Amsterdam und Hamburg konnten hier keine Acetat- oder Formiatanionen nachgewiesen werden. Die Autoren gehen davon aus, dass Carbonate, die sich auf der Glasoberfläche durch die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft bilden, in Anwesenheit von Carbonylverbindungen umgewandelt werden (Verhaar et al. 2016: 130).

2.1.3 Schadensphänomene

Die Schadensbilder degradierter Gläser werden vielfach in der konservierungswissenschaftlichen Literatur beschrieben (z. B. Kunicki-Goldfinger 2008, Koob 2006, Oakley 1990). Als charakteristische Symptome der instabilen Gläser gelten Veränderungen der Oberfläche wie ein mattes Erscheinungsbild, ein „schmieriger“ Feuchtigkeitsfilm, Tröpfchen auf der Oberfläche, Ausblühungen oder eine Craquelébildung.

Die Craquelébildung wird häufig als Crizzling bezeichnet, ein Schadensbild, das von Brill (1975) erstmals beschrieben wird. Koob (2006: 118f) unterteilt fünf Phasen dieses Schadensphänomens. Er unterscheidet „Initial Stage, Incipient Crizzling, Full-Blown Crizzling, Advanced Crizzling und Fragmented Stage“ und beschreibt damit alle Phasen des Glasabbaus. Die Gläser der ersten von ihm klassifizierten Phase sind durch matte Oberflächen, Flüssigkeitsfilme, Tropfen oder Ausblühungen gekennzeichnet. Werden diese Gläser gereinigt, erscheinen die Glasoberflächen zunächst wieder unbeschädigt. Bei einer Aufbewahrung

in unkontrollierter Umgebung treten die Schäden nach 5 bis 10 Jahren aber wieder in Erscheinung. In der Phase des „Incipient Crizzling“ bleiben auch nach einer Reinigung leichte Veränderungen wie feine Rissnetzwerke oder Trübungen bestehen. In der 3. und 4. Phase ist das Craquelé deutlich erkennbar und die feinen Risse dringen zunehmend in die Glasmatrix ein. Bei fortgeschrittener Schädigung lösen sich schuppenartig Schichten des hydrolysierten Glases von der Oberfläche. In der abschließenden 5. Phase durchziehen die Risse die komplette Glasmatrix und die Gläser zerbrechen.

Die Klassifizierung von Koob (2006) wird momentan nicht als Standard für die Bewertung von Schäden angewandt. Auch die Termini werden von Restauratoren und anderem Museumspersonal nicht einheitlich verwendet. Eine besondere Herausforderung liegt darin, dass das konkrete Erscheinungsbild der Veränderungen abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit ist, bei der die Gläser begutachtet werden. Auch die Beleuchtung und die subjektive Wahrnehmung des Betrachters haben einen großen Einfluss darauf, ob leichte Trübungen oder feine Rissnetzwerke als solche wahrgenommen werden. Die Glass Deterioration Subgroup der Working Group Glass and Ceramics des International Council of Museums, Committee for Conservation, erarbeitet aktuell Standards für die Beschreibung von Schadensphänomenen instabiler Gläser, die sich sowohl auf die fotografische als auch auf die schriftliche Dokumentation beziehen.

2.2 Einflüsse auf den Werkstoff Metall

Die Korrosion von Metallen ist von großer Bedeutung für Schäden an Objekten in musealen Sammlungen. Unabdingbare Voraussetzung für die Korrosion ist neben Sauerstoff die Anwesenheit von Wasser, da erst dadurch eine Ionenwanderung möglich ist. Bereits kleine Tropfen oder dünne Flüssigkeitsfilme, die sich durch Adsorption auf den Metalloberflächen bilden, reichen aus, um elektrochemische Korrosionsprozesse in Gang zu setzen (Müller 1980: 75). Eine erhöhte relative Luftfeuchtigkeit, die Bildung von Kondenswasser, die Gegenwart von korrosiven Luftverunreinigungen, die Anwesenheit von Ionen aus dem instabilen Glas sowie ein synergetisches Zusammentreffen dieser Faktoren fördern die Metallkorrosion in hohem Maße.

Auch höhere Raumtemperaturen beschleunigen die Korrosion. Spezifische Korrosionsvorgänge können durch verschiedene Faktoren wie die Legierung der Metalle, ihre Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit, Versilberung, Vergoldung), Auflagerungen von Verschmutzungen (Staubpartikel u. a.) oder Rückstände früherer Reinigungsmittel begünstigt werden.

2.2.1 Luftschadstoffe als Einflussfaktor

Veränderungen und Schäden an Museumsobjekten durch Luftschadstoffe im Innenraum sind seit vielen Jahren ein zentrales Thema der präventiven Konservierung. Materialien, die für den Ausstellungs- und Depotausbau oder zum Verpacken von Objekten verwendet werden, emittierten ein großes Spektrum flüchtiger organischer Verbindungen (Schieweck und Salthammer 2006). Als Substanzen mit hohem Belastungspotential gelten Carbonylverbindungen wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure.

Um die Museumsexponate vor äußeren Einflüssen zu schützen, werden sie in der Regel in Vitrinen oder Depotschränken aufbewahrt. Schadstoffe, die aus den Werkstoffen der Vitrinen und Schränke ausgasen, konzentrieren sich im Innenraum, wodurch ein sehr hohes Schädigungspotential entsteht. Bei Schadstoffmessungen in Museen werden in Räumen selbst oftmals nur sehr niedrige Emissionsraten gemessen, während in den Vitrinen die Werte um ein Vielfaches höher liegen.

Für den Ausbau von Ausstellungsräumen und Depots werden die verschiedensten Hölzer und Holzwerkstoffe verwendet. Vitrinen und Schränke aus Eichenholz, die zur klassischen Ausstattung der Museen aus dem vergangenen Jahrhundert gehören, können sehr hohe Raten an Ameisensäure und Essigsäure emittieren. In der Regel geben Laubhölzer mehr Essigsäure ab als Nadelhölzer, da sie einen höheren Anteil an Acetylgruppen enthalten. Spanplatten werden aus Spänen minderwertiger Hölzer hergestellt; sie weisen eine große innere Oberfläche und einen hohen Anteil an Harnstoff-Formaldehydharz oder anderen Klebstoffen auf. Dementsprechend besitzen sie ein hohes Potential zu saurer Hydrolyse, was langfristig dazu führt, dass flüchtige Verbindungen freigesetzt werden (Hatchfield 2002: 68, 72).

Die Qualität der Luft in Vitrinen oder Depotschränken ist neben der Beschaffenheit der Konstruktionsmaterialien auch von klimatischen Bedingungen und dem Luftwechsel abhängig. Grzywacz und Tennent (1994: 166) messen die Konzentration der Luftschadstoffe in Holzschränken verschiedener europäischer Museen und geben für Formaldehyd Werte von 12–475 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, für Acetaldehyd Werte von 9–156 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, für Ameisensäure Werte von < 0,6–115 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und für Essigsäure Werte von 62–1873 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an. Bei den geschädigten Objekten, die in diesen Schränken aufbewahrt wurden, handelte es sich hauptsächlich um Blei und kalkhaltige Materialien wie Muscheln oder Kalkstein. Beide Materialgruppen reagieren sehr empfindlich auf Carbonylverbindungen, was durch zahlreiche Publikationen in der konservierungswissenschaftlichen Fachliteratur belegt ist (z. B. Hatchfield 2002, Gibson und Watts 2010).

Scott berichtet bereits 1921 von stark korrodierten Bleimedallons, die in Eichenholzschränken aufbewahrt wurden (Scott 1921: 9). Reines Blei wird in höherem Maße angegriffen als Bleilegierungen mit geringem Zinnanteil (Tennent 1993a: 8). In Anwesenheit von Carbonylverbindungen bilden sich bevorzugt Bleiformiat und basisches Bleicarbonat. Bleiacetat wurde aufgrund seiner Instabilität nur selten als Korrosionsprodukt auf Museumsgegenständen nachgewiesen (Grzywacz und Tennent 1994: 167).

Auch Kupferlegierungen korrodieren unter Einfluss von Carbonylverbindungen, jedoch sind nur wenige Fallbeispiele aus dem Museumskontext bekannt, bei denen die Verbindungen eindeutig identifiziert werden konnten. Laborstudien im Bereich der Materialforschung haben gezeigt, dass sich bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 % und geringen Konzentrationen von Ameisen- und Essigsäure zunächst eine Cupritschicht bildet. Im Fall von Ameisensäuredämpfen enthalten die Korrosionsschichten zudem Kupferhydroxid-Monohydrat und außerdem soll auch Kupferformiat-Tetrahydrat enthalten sein; unter Einfluss von Essigsäure entsteht Kupferacetat-Dihydrat und Kupferhydroxidacetat-Dihydrat. Die Beschaffenheit der Korrosionsschicht ist abhängig von der Konzentration der Schadstoffe (López-Delgado et al. 2001: 5210).

Carbonylhaltige Kupferverbindungen, die an Museumsobjekten identifiziert wurden, enthalten in der Regel Natriumionen. Weiße nadelförmige Natriumacetat-Trihydrat-Kristalle wurden auf ägyptischen Bronzen der Burrell Collection Glasgow beobachtet, nachdem sie drei Jahre in neuen Holzschränken aufbewahrt wurden. Die begleitenden hellblauen Korrosionsprodukte auf den Bronzen konnten nicht identifiziert werden (Tennent und Baird 1992). In einer Studiensammlung des British Museum wurden auf ägyptischen Bronzen Korrosionsprodukte gefunden, die als Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetate charakterisiert werden konnten (Thickett und Odlyha 2000). Auch das bereits in der Einführung genannte Natrium-Kupferformiat, welches erstmals von Trentelman (2002) auf Bronzen detektiert wurde, ist in diesem Zusammenhang zu nennen. Die zwei letztgenannten Verbindungen sind auch für die glasinduzierte Metallkorrosion von Bedeutung und werden in Kapitel 4.2 und 4.4 beschrieben. Die Anwesenheit von Natriumionen wird in der Regel auf Rückstände früherer Konservierungsmaßnahmen oder natriumhaltige Böden zurückgeführt.

Tennent et al. (1992: 878) belegte den Zusammenhang zwischen der Bildung von carbonylhaltigen Korrosionsprodukten und der Behandlung mit Natriumsesquicarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$, mithilfe von IC-Untersuchungen. Während bei einem Bronzefund aus dem British Museum, der mit der alkalischen Lösung behandelt worden war, signifikante Gehalte an Acetat- und Formiatanionen nachgewiesen werden konnten, enthielt ein zweiter unbehandelter Bronzefund gleicher Provenienz keine Carbonylanionen.

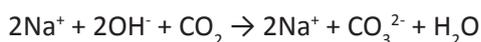
Die Aufbewahrungsbedingungen für beide Funde waren identisch.

Auch bei Bronzen, Terrakotten und Glas aus der Burrell Collection Glasgow konnten die Autoren Acetate und Formiate mittels IC-Messungen nachweisen, obwohl sich auf den Oberflächen noch keine Korrosionsprodukte gebildet hatten. Die Essigsäurekonzentration der Holzschränke, in denen die Objekte für neun Jahre aufbewahrt wurden, betrug 350 bis 799 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tennent et al. 1992: 878). Eine Studie des British Museum untersuchte Schäden an modernen Metallen wie Zink, Aluminium oder Magnesium. An Münzen aus dem 20. Jahrhundert, die in Holzschränken aufbewahrt wurden, konnten Zinkformiat-Dihydrat, $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zinkcarbonat-Hydroxid, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, und Simonkollekt, $\text{Zn}(\text{OH})_8(\text{Cl})_2$, identifiziert werden. Der Chloridanteil der letztgenannten Zinkverbindung wurde vermutlich durch Handschweiß eingetragen (Green und Thickett 1993: 264). Objekte aus Aluminium oder Magnesium waren nur in geringem Maße korrodiert. Die Korrosionsempfindlichkeit von Zink unter Einfluss von Carbonylverbindungen ist durch Untersuchungen aus dem Bereich der Materialforschung bekannt (Hedberg et al. 2010a, Hedberg et al. 2010b).

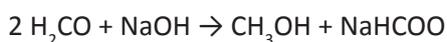
2.2.2 Glaskorrosion und Luftschadstoffe als Einflussfaktoren

Die glasinduzierte Metallkorrosion wird gleichermaßen durch die Degradation der Gläser und den Eintrag von Luftschadstoffen gefördert. Da es sich um ein bisher selten wahrgenommenes Korrosionsphänomen handelt, gibt es bislang wenige Kenntnisse zu den komplexen Reaktionsmechanismen. Der alkalische Flüssigkeitsfilm, der sich infolge des Glasabbaus bildet, benetzt die Metalloberfläche. Dort fungiert er als Elektrolyt und fördert elektrochemische Prozesse der Metallkorrosion. In Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung enthält der Flüssigkeitsfilm Natrium- und Kaliumanionen. Auch Calcium- und Magnesiumkationen können Bestandteil der Lösung sein (Eggert 2010a: 416); IC-Untersuchungen (Robinet et al. 2004, Verhaar et al. 2016) unterstützen diese Annahme.

Die Bildung von Chalkonatrit oder basischem Natriumkupfercarbonat (vgl. Kapitel 4.4) an kombinierten Glas/Metall-Objekten, wie sie von Magee (1999), Sobott (2007) und Barger und White (2000) beschrieben werden, setzt die Anwesenheit von Carbonatanionen voraus. Die angereicherten Alkalien auf der Glasoberfläche stehen mit Kohlendioxid aus der Luft im Gleichgewicht und bilden gleichzeitig geringe Mengen an Hydrogencarbonationen. Der pH-Wert einer Pufferlösung liegt bei 10,1 (Eggert 2010: 414).



Die Emission von Formaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure führt zur Anreicherung von Acetat- und Formiatanionen in der Elektrolytlösung. Die bislang bekannten Fallstudien (vgl. Tabelle 1.1) zur glasinduzierten Metallkorrosion lassen die hohe Relevanz von Formiatanionen erkennen. Bei ausreichender Konzentration an Alkaliionen reagiert Formaldehyd entsprechend der Cannizzarro-Reaktion und bildet Natriumformiat, ohne die sonst notwendige Oxidation mit Luftsauerstoff zu Ameisensäure. Bei der Cannizzarro-Reaktion reagieren Aldehyde mit Natriumhydroxid durch Disproportionierung (Redoxreaktion) zu Alkohol und dem Natriumsalz der Carbonsäuren. Die Reaktion wird bereits von Schmidt (1992: 169) für die Bildung von Formiaten auf Glasperlen postuliert.



Diese Reaktion ist auch für die Bildung von spezifischen Korrosionsprodukten wie Natrium-Kupferformiat (vgl. Kapitel 4.2) oder Kupfertrihydroxidformiat (vgl. Kapitel 4.3) von besonderer Bedeutung. Schmidt (1992: 172) beschreibt zudem den katalytischen Einfluss von Tenorit (CuO) auf die Formiatbildung. Durch Luftschadstoffe der Außenluft wie Stickoxide oder Schwefeldioxid kommen auch Sulfat- und Nitrat anionen als Bestandteil der Elektrolytlösung in Betracht.

Die alkalischen Flüssigkeitsfilme auf den degradierten Glasoberflächen lassen erkennen, dass die Salze bei normalen Umgebungsbedingungen häufig in Lösung vorliegen. Während Natriumformiat eine Deliqueszenzfeuchte von 50–55 % relativer Luftfeuchtigkeit besitzt, liegt Kaliumformiat bereits bei 16 bis 17 % relativer Luftfeuchtigkeit als Lösung vor (Eremin et al. 2005: 384).

Es ist naheliegend, dass die Salzgemische, entsprechend ihrer Zusammensetzung und auch der damit verbundenen Eigenschaft in unterschiedlichem Maße Wasser aufzunehmen, Einfluss auf den Korrosionsprozess nehmen.

Betrachtet man die bisher nachgewiesenen Verbindungen der glasinduzierten Metallkorrosion, so ist davon auszugehen, dass bevorzugt Kupferkationen in Lösung gehen. Auch bei Silberlegierungen konnten ausschließlich Kupferformiate nachgewiesen werden, wie Untersuchungen an den Grubenschmelzarbeiten eines Tric-Trac Spielbretts, dem vergoldeten Silberfiligran des Otto-Adelheid-Evangeliars, der Silbermontierung einer Glasflöte oder den vergoldeten Silbermontierungen einer Dose mit Rubinglaseinlage und eines Rubinglaspokals (vgl. Tabelle 1.1) belegen. Silbercarbonate sind nicht stabil und Silber(I)-oxid wird nur bei hohen pH-Werten gebildet, die vermutlich nicht in Kontakt mit degradiertem Glas erreicht werden (Eggert 2010: 416). Auch Zinn bildet keine stabilen Carbonate. Es reagiert jedoch bereits bei normalen pH-Werten zu Zinnoxiden und -hydroxiden, sodass im alkalischen Milieu nicht mit spezifischen Zinnverbindungen zu rechnen ist (Eggert 2010: 416). Eisen reagiert ebenfalls unter normalen und alkalischen Bedingungen zu stabilen Oxiden und Hydroxiden. Bei Blei und Bleilegierungen in Kontakt zu degradiertem Glas sind durchaus spezifische Korrosionsprodukte zu erwarten. Eggert (2010: 416) postuliert die Bildung von Natrium-Bleicarbonathydroxid, da diese Verbindung bereits bei niedrigen Natriumgehalten entstehen kann. Bisher nicht in der Literatur berücksichtigt wurde, dass bei Kupfer-Zink-Legierungen wie Messing neben Kupferverbindungen auch Zinkverbindungen entstehen können. Die Bildung von charakteristischen Verbindungen im alkalischen Milieu wird in den Kapiteln 4.9, 4.10 und 4.11 dargestellt.

Mögliche Ionen und die Quellen dieser Ionen, die an der glasinduzierten Metallkorrosion beteiligt sein können, sind der Tabelle 1.2 zu entnehmen. Eine Identifizierung von Korrosionsprodukten mithilfe der μ -Ramanspektroskopie oder der XRPD setzt natürlich grundsätzlich die Bildung stabiler Verbindungen voraus.

Quelle	Agenzien	Kationen	Anionen
Kupferlegierungen Bleilegierungen Zinklegierungen		Cu ²⁺ (Cu ⁺) (Pb ²⁺) (Zn ²⁺)	
Glas		Na ⁺ (K ⁺) (Ca ²⁺) (Mg ²⁺)	OH ⁻ (O ²⁻)
Luftschadstoffe (Innenraum)	H ₂ CO HCOOH CH ₃ COOH	(H ⁺)	HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻
Luft	O ₂ , H ₂ O, CO ₂ SO ₂ , NO _x		CO ₃ ²⁻ , (SO ₄ ²⁻), (NO ₃ ⁻)

Tab. 1.2: Mögliche Ionen und ihre Quellen
(modifiziert, nach Eggert 2010: 416), () damals noch nicht gefundene Ionen

3 Bestandsaufnahme

Zu Beginn dieser Arbeit war nicht absehbar, ob eine repräsentative Anzahl von Objekten mit dem Schadensphänomen der glasinduzierten Metallkorrosion ausfindig zu machen sein würde. Die systematische Untersuchung von kombinierten Objekten zeigte aber bereits nach kurzer Zeit, dass es sich keinesfalls um ein seltenes Schadensbild handelt.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Objekte weisen Glas- und Metallkomponenten auf, die in Berührung zueinander stehen. Offensichtlich kann der Kontakt zu Glas Metallkorrosion verursachen.

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der reinen Betrachtung und Klassifizierung von Schadensbildern, wobei sowohl die Veränderungen am Glas als auch am Metall Beachtung finden. Die Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Analysen werden im anschließenden Kapitel 4 referiert. Es sei an dieser Stelle vorweg genommen, dass nur in wenigen Ausnahmefällen aufgrund der Analyseergebnisse ein Bezug zur glasinduzierten Metallkorrosion in Frage gestellt werden musste oder keine Charakterisierung der Korrosionsprodukte möglich war.

3.1 Survey im Schweizerischen Nationalmuseum

3.1.1 Aufbau des Surveys

Die Bewertung, ob ein Exponat von dem Schadensphänomen betroffen sein könnte, wurde ausschließlich anhand visueller Merkmale getroffen. Verbunden mit dem Umzug in das Sammlungszentrum Affoltern wurden die Bestände des Schweizerischen Nationalmuseums zwischen 2005 und 2007 digital inventarisiert. Mithilfe der Datenbank wurde es möglich, gezielt nach bestimmten Objektgruppen und der Materialkombination der Werkstoffe Glas und Metall zu suchen. Es wurden folgende Objektgruppen ausgewählt: Hohlgläser, ethnographische Objekte, Knöpfe, Miniaturen, Emailarbeiten, liturgische Geräte, Brillen, optische Instrumente, Brautkronen und Christbaumschmuck. Die Untersuchung wurde im Depot mithilfe einer Stirnlupe durchgeführt, da der Transport der großen Objektmengen in das Restaurierungsatelier nicht möglich war (Keller 2013: 10). Innerhalb von zwei Monaten konnten 747 Exponate untersucht und dokumentiert werden. Folgende Kriterien wurden bei der Bewertung berücksichtigt:

- Zeigt das Glas Anzeichen von Korrosion?
- Ist die Metallkorrosion in direktem Kontakt zum Glas verstärkt?
- Lassen sich weiße, blaue oder grüne Korrosionsprodukte beobachten?

Um die Gefährdung eines Exponates durch glasinduzierte Metallkorrosion zu beschreiben, wurden drei Kategorien eingeführt, die in der Abkürzung als GIM 1, GIM 2 und GIM 3 bezeichnet werden (Keller 2013, 11):

GIM 1	Anzeichen von Korrosion, kein oder sehr geringer Substanzverlust
GIM 2	fortgeschrittene Korrosion, sichtbarer Substanzverlust, visuell beeinträchtigend
GIM 3	starke Korrosion, hoher Substanzverlust, Gefährdung für das Objekt

Die erhobenen Daten wurden in die Datenbank des Schweizerischen Landesmuseums aufgenommen, die bereits den allgemeinen Zustand, die Notwendigkeit von Konservierungsmaßnahmen und die Ausstellbarkeit der Exponate klassifiziert.

3.1.2 Auswertung

In der Gesamtauswertung kam Isabel Keller zu dem Ergebnis, dass von den 747 begutachteten Exponaten 187 Schäden durch glasinduzierte Metallkorrosion aufwiesen. Das entspricht einem überraschend hohen Anteil von 25 %.

- Sehr regelmäßig konnten Schäden an Brautkronen beobachtet werden. 65 Brautkronen wurden begutachtet, 34 Stücke waren durch die glasinduzierte Metallkorrosion geschädigt.
- Sehr gefährdet scheint auch Christbaumschmuck zu sein. Von 34 Kugeln, meist mit feinen Drähten verziert, zeigten 22 deutliche Korrosion an den Kontaktpunkten zum Glas.
- Nahezu jedes Deckglas der 75 untersuchten Miniaturen zeigte eine Tropfenbildung. An 15 Exponaten wurde Korrosion am Metall dokumentiert.
- Es wurden 45 Exponate mit Emailarbeiten untersucht, an 23 Stücken konnten Veränderungen durch Metallkorrosion beobachtet werden.
- Vier Hohlgläser von 20 inspizierten Exemplaren zeigten Korrosionsspuren am Metall.
- 73 Konvolute von Glasknöpfen mit Metallösen wiesen Anzeichen der glasinduzierten Metallkorrosion auf, die Gesamtanzahl der begutachteten Konvolute betrug 374.
- Bei 71 Brillen mit Metallgestell konnte an drei Exemplaren Metallkorrosion nachgewiesen werden.
- Drei optische Instrumente von 17 untersuchten zeigten Metallkorrosion in Kontakt zum Glas.
- Sieben liturgische Objekte von 29 begutachteten Stücken zeigten Veränderungen.
- Es wurden 17 volkskundliche Objekte untersucht, von denen drei betroffen waren.

Die Bestandsaufnahme von Isabel Keller umfasst verschiedene Detailbeobachtungen, die im Kapitel 3.3 bei der Betrachtung der einzelnen Objektgruppen referiert werden. An 81 Exponaten, die in der Regel in die Kategorie GIM 2 oder GIM 3 eingruppiert wurden, konnten Proben für eine Analyse entnommen werden.

3.2 Kooperationspartner

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 252 kunsthandwerkliche Exponate aus 30 Sammlungen zusammengetragen, an denen Proben von Korrosionsprodukten für Analysen entnommen werden konnten. Eine Übersicht der Sammlungen und die Anzahl der beprobten Exponate ist Tabelle 3.1 zu entnehmen. Provenienz, Datierung oder Sammlungszusammenhang der Exponate stellten kein Auswahlkriterium dar. In den meisten Fällen ließ sich bereits aus der visuellen Beurteilung des Schadenbildes ein Bezug zwischen Metall- und Glaskorrosion herleiten. Im Gegensatz zum Survey von Keller wurden für die Bestandsaufnahme dieser Arbeit ausschließlich Objekte untersucht, die eine Probenentnahme erlaubten. Sammlungsstücke mit leichten Korrosionsspuren oder Verfärbungen wurden nicht in die Untersuchung eingebunden.

Als erster Kooperationspartner soll das Schweizerische Landesmuseum genannt werden, es stellte auf der Basis des oben beschriebenen Surveys etwa ein Drittel der Proben für die Analyse zur Verfügung.

Im Germanischen Nationalmuseum in Nürnberg wurde ein Magazinraum für Hohlgläser und andere kunsthandwerkliche Exponate sowie ein Magazinraum der Volkskunde inspiziert. Der letztgenannte Raum beherbergt Teile der Sammlung Oskar Kling, eine renommierte Sammlung ländlicher Kleidung um 1900 mit zugehörigen Accessoires wie Gürtelschnallen, Hemdspangen oder Halsketten (Selheim 2005). An vielen dieser Stücke wurden farbige Glassteine und Perlen verarbeitet.

Museum	Anzahl beprobter Objekte
Schweizerisches Nationalmuseum, Zürich (SNM)	81
Germanisches Nationalmuseum, Nürnberg (GNM)	38
Museum für Hamburgische Geschichte, Hamburg (MHG)	36
Victoria and Albert Museum, London (V&A)	19
Museumslandschaft Hessen Kassel, Kassel (MHK)	10
Kunstsammlungen der Veste Coburg, Coburg (KVC)	8
The Frick Collection, New York (TFC)	8
Augustinermuseum – Städtische Museen Freiburg, Freiburg (AM)	5
Musée d'ethnographie de Neuchâtel, Neuchâtel (MEN)	5
Landesmuseum Württemberg, Stuttgart (LMW)	4
Rosgartenmuseum, Konstanz (RMK)	4
Staatliche Kunstsammlungen Dresden (Grünes Gewölbe), Dresden (SKD)	4
Corning Museum of Glass, Corning (CMOG)	3
Herzog Anton Ulrich-Museum, Braunschweig (HAUM)	3
Museum für Glaskunst Lauscha, Lauscha (MGL)	3
St. Quirinus, Kloster Tegernsee, Tegernsee (SQKT)	3
Dommuseum Hildesheim, Hildesheim (DMH)	2
Historisches Museum Basel, Basel (HMB)	2
Völkerkundemuseum der J. & E. von Portheim Stiftung, Heidelberg (vPST)	2
Nationalmuseum in Warschau, Warschau (NMW)	2
Focke Museum Bremen, Bremen (FMB)	1
Franziskanermuseum, Villingen-Schwenningen (FMVS)	1
Galleria Cini, Venedig (GC)	1
Institute of Plant Biology Zurich, Zürich (UZH-PB)	1
Kunstgewerbemuseum Berlin, Berlin (KGMB)	1
Latvia National History Museum, Riga (LNHM)	1
Museo Sistino di Grottammare, Grottammare (MSG)	1
Rijksmuseum, Amsterdam (RMA)	1
Schlossmuseum Ellwangen, Ellwangen (SME)	1
Zisterzienser Kloster Magdenau, Magdenau (ZKM)	1
	252

Tab. 3.1: Übersicht der Museen, die Proben von Korrosionsprodukten für die Analysen zur Verfügung stellten

Die Bestandsaufnahme wurde innerhalb von nur vier Tagen durchgeführt und hatte somit einen stichprobenartigen Charakter. In Zusammenarbeit mit den zuständigen Restauratoren gelang es jedoch, innerhalb dieser kurzen Zeit eine große Anzahl von Exponaten zu begutachten. So konnte zum Beispiel ein Schubladenschrank, in dem etwa 600 kleinere Trachtenaccessoires lagern, an einem Nachmittag durchgesehen werden. Bei einem weiteren Aufenthalt im Germanischen Nationalmuseum wurden die sogenannte Burgunderuhr, Taschenuhren, Brillen und optische Instrumente begutachtet. In Ganzen wurden in Germanischen Nationalmuseum Proben von 38 Objekten von der Verfasserin für die Analyse entnommen.

Das Museum für Hamburgische Geschichte ist in Besitz eines bedeutenden Bestands an Porträtminiaturen und Daguerreotypen. Beide Objektgruppen waren in einer Rollregalanlage im Untergeschoss des Museums aufbewahrt worden und wurden bei einer systematischen Zustandserfassung als stark gefährdet eingestuft (Malagoli 2006, Haase 2007). In der Rollregalanlage wurden auch Trachtenschmuck und andere kunsthandwerkliche Exponate aufbewahrt, die besonders stark durch glasinduzierte Metallkorrosion geschädigt waren. Während eines Aufenthalts in Hamburg wurden die Schadensbilder von der Verfasserin dokumentiert und Korrosionsproben an 36 Objekten entnommen.

Im Hessischen Landesmuseum (Museumslandschaft Hessen Kassel) und den Kunstsammlungen der Veste Coburg traten Korrosionsschäden an verschiedenen Hohlgläsern mit Metallmontierungen auf, die im Kapitel 3.3.5 beschrieben werden. Die Dokumentation der Schadensphänomene und die Probenentnahmen wurden auch hier von der Verfasserin in Zusammenarbeit mit den verantwortlichen Restauratoren umgesetzt.

Der Kontakt zu Restauratoren des Victoria and Albert Museum in London, der Frick Collection in New York und weiteren Sammlungen, aus denen überwiegend Korrosionsproben von Emailarbeiten untersucht wurden, entstand durch die Enamel Group des International Council of Museums, Committee for Conservation (ICOM-CC). Dieser Arbeitskreis setzt sich aus Mitgliedern der Glass and Ceramics Working Group sowie der Metals Working Group zusammen und tagt alle zwei Jahre. Die Dokumentation der Exponate und das Probenmaterial wurden von den Restauratoren der jeweiligen Institutionen zur Verfügung gestellt.

Die Erfassung eines Objektbestandes, der keinem musealen Kontext entspringt, ermöglichte der Survey im ehemaligen Benediktinerkloster Tegernsee. Es wurden 19 barocke Reliquiare begutachtet, jedoch nur an drei Stücken Proben für eine Analyse entnommen. An weiteren Reliquiaren war die Korrosion in Kontakt zu Glassteinen zwar wahrnehmbar, jedoch zu gering, um sie ohne begleitende Restaurierungsmaßnahmen zu entnehmen. Die Reliquiare wurden zum Zeitpunkt der Untersuchung in der alten Sakristei der Pfarrkirche St. Quirinus aufbewahrt (vgl. Kapitel 3.3.8).

In weiteren musealen Sammlungen wurden Objekte beprobt, wobei die Anzahl der Objekte fünf nicht überstieg. In der Regel stellten die zuständigen Restauratoren sowohl Dokumentationsfotos als auch Korrosionsproben zur Verfügung.

3.3 Betrachtung einzelner Objektgruppen

Bei der Bestandsaufnahme für diese Arbeit etablierten sich 15 Objektgruppen, an denen das Korrosionsphänomen regelmäßig beobachtet werden konnte. In einer weiteren Gruppe „Verschiedenes“ werden die Exponate zusammengefasst, die sich keiner dieser Gruppen zuordnen ließen.

Jede Objektgruppe, die vermehrt Indizien für glasinduzierte Metallkorrosion zeigt, ist durch besondere Eigenarten gekennzeichnet. Diese Eigenarten beziehen sich entweder auf die Materialauswahl für die verwendeten Glas- und Metallkomponenten oder auf die Konstruktion des Objektes. Die Konstruktion bestimmt die Beschaffenheit der Berührungspunkte zwischen Glas und Metall und beeinflusst dadurch das Gefährdungspotential für das Exponat.

Vergleichbare Schadensbilder sind in den ersten vier Gruppen zu erwarten, in denen Objekte erfasst wurden, die in unterschiedlichen Emailtechniken hergestellt wurden. Die Objektgruppen der Brautkronen und des Christbaumschmucks verbindet die Verwendung von hohl geblasenen Glasperlen und –kugeln. Die unterschiedlichsten Perlen und Schmucksteine aus Glas fanden Verwendung für Reliquiare, Klosterarbeiten und Schmuck. Bei Miniaturmalereien, Daguerreotypien und Taschenuhren lassen sich Schäden durch eine glasinduzierte Metallkorrosion auf die Deckgläser zurückführen, die eigentlich eine schützende Funktion einnehmen sollten. Die Objektgruppen der Brillen und der optischen Instrumente weisen eine Gemeinsamkeit auf, da in beiden Fällen Glaslinsen genutzt wurden.

Alle untersuchten Objekte werden in diesem Kapitel entsprechend ihrer Objektgruppe tabellarisch erfasst. Die Bezeichnung der einzelnen Exponate setzt sich aus der Abkürzung des Museums (vgl. Tabelle 3.1) und der im Museum vergebenen Inventarnummer zusammen. Die Informationen zur Provenienz, zur Datierung und zum Künstler, wenn vorhanden, wurden den Unterlagen des Museums entnommen.

Die Beurteilung der Legierungszusammensetzung erfolgte ausschließlich aufgrund der visuellen Beurteilung. Um das Glas zu charakterisieren, wurden, in Anlehnung an Termini, die in der Literatur Verwendung finden, unterschiedliche Schadensbilder differenziert.

Der Zustand der Objekte wurde wie folgt dargestellt:

- gut
- leichte oder ausgeprägte Trübung
- Feuchtigkeitsfilm, „Schlieren“
- Tröpfchenbildung
- Auflagerungen
- beginnendes oder ausgeprägtes Crizzling

Das Ausmaß der glasinduzierten Metallkorrosion wurde beschrieben, jedoch nicht, wie von Keller (2013) vorgeschlagen, in drei Abstufungen klassifiziert. Diese Vorgehensweise erwies sich in Anbetracht der sehr unterschiedlichen Objekte als zu subjektiv.

3.3.1 Maleremail

Das Emaillieren auf Metall ist durch den engen Materialverbund von Glas und Metall gekennzeichnet. Eine herausragende Objektgattung der Emailarbeiten stellen die seit der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts gefertigten Maleremails aus Limoges dar (Speel 1998: 90). In einem aufwendigen Herstellungsverfahren wurden szenische Darstellungen von faszinierender bildlicher Komplexität verwirklicht. Als besonders alarmierend werden Schäden durch eine instabile Emailzusammensetzung an Limosiner Maleremail des späten 15. bis frühen 16. Jahrhunderts beschrieben, wie sie beispielsweise im Walters Art Museum, im Metropolitan Museum of Art, der Frick Collection, dem Herzog Anton Ulrich-Museum oder dem Louvre beobachtet wurden (Drayman-Weisser 2003: 300). Michaels (1964), Smith et al. (1987) und Drayman-Weisser (2003) beschreiben die Veränderungen am Beispiel ausgewählter Exponate des Walters Art Museum. Die geschädigten Emailarbeiten sind durch ein ausgeprägtes Crizzling, eine schuppig erscheinende Oberfläche, Tropfenbildung oder Ausblühungen gekennzeichnet. Die Autoren berichten, dass stets die blauen und violetten Bereiche betroffen sind. Bei den farbigen transparenten und opaken Emailflüssen des genannten Zeitraums handelt es sich um Alkali-Silikat-Gläser. Blaues transparentes Email wurden mit Kobalt gefärbt, türkises Email mit Kupfer, grünes Email mit Kupfer und Eisen, gelb-braunes Email mit Eisen und Mangananteil, violettes Email mit Mangan. Für weiße, opake Bereiche der Maleremails wurde ein bleireiches, mit Zinnoxid getrübbtes Glas verwendet (Biron 2004: 86).

Biron (1999, 2004) belegt mit ihren Untersuchungen mittels Ionenstrahlanalytik, dass die Instabilität der blauen und violetten Emails auf die Auswahl der verwendeten Flussmittel zurückzuführen ist. Sie enthalten einen Na_2O -Anteil von 11–15 % zusammen mit einem K_2O -Anteil von 10–13,5 %. Für die stabilen grünen und gelb-braunen Emails konnte Biron (1999: 167, 2004: 86) 12–15 % Na_2O und 3–6,5 % K_2O nachweisen. Die Zugabe von Salpeter oder Weinstein erhöht, den Ausführungen Biron zufolge, die Brillanz der Farben. Biron (1999: 167, 2004: 86) nimmt an, dass die Emailleure bewusst höhere Alkaligehalte für die Farben blau und violett wählten, um die Strahlkraft der Heiligendarstellungen zu steigern. Andere Farben wie grün oder gelb-braun wurden eher für den Hintergrund ausgewählt. An Maleremails, die etwas später als 1530 entstanden, konnte Biron keine instabilen Emailzusammensetzungen detektieren. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Emailleure selbst die Instabilität der Emails bemerkten und die Rezeptur änderten (Biron 1999: 167, 2004: 86 f.).

In Publikationen zu Maleremails wurden Schäden durch Metallkorrosion in wenigen Fällen thematisiert. Drayman-Weisser (2004: 69) beschreibt die Gefahr der Kupferkorrosion im alkalischen Milieu und die daraus resultierende Trennung des Emails vom Kupferträger. Richter (2004: 57) erwähnt hygroskopische grüne Kupfersalze und silbergraue Rückstände, die er auf die Reaktion des Kupferträgers mit dem instabilen Glasfluss zurückführt. Perez y Jorba et al. (1991: 207 f.) bemerken eine erhöhte Konzentration von Kupfersalzen an Rissen des Emails, die bis zum Kupferträger reichen.

Im Rahmen der Bestandsaufnahme zur Untersuchung der glasinduzierten Metallkorrosion wurden Proben von 18 frühen Maleremails aus Limoges analysiert (Tabelle 3.2). Die Stücke stammen aus der Frick Collection (TFC), dem Victoria and Albert Museum (V&A), dem Herzog Anton Ulrich-Museum (HAUM), dem Rijksmuseum Amsterdam (RMA), dem Nationalmuseum in Warschau (NMW) und dem Focke Museum in Bremen (FMB).

Nr.	Künstler / Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand des Emails
ME 1	Werkstatt Nardon Pénicaud, Triptychon: Krönung der Jungfrau; Tod; Himmelfahrt (spätes 15. – frühes 16. Jh.) TFC-1916.4.02	grüne und blau-grüne Korrosion an freiliegenden Kanten der Tafeln im Bereich des leicht getriebenen blauen Emails und am Gegenemail
ME 2	Nardon Pénicaud, Doppeltriptychon: Szenen aus der Passion (2. Viertel 16. Jh.) TFC-1916.4.03	grüne und blau-grüne Korrosion an freiliegenden Kanten des Kupferträgers und am Messingrahmen, blaue und violette Emailbereiche instabil
ME 3	Workshop of the Master of the Large Foreheads, Tafel: Anbetung der Könige (spätes 15. frühes 16. Jh.) TFC-1916.4.04	grüne und blau-grüne Korrosion an blauem Email nahe schwarzen Konturlinien, an freiliegenden Kanten der Tafel und an vergoldetem Messingrahmen, blaue und violette Bereiche instabil
ME 4	Workshop of the Master of the Large Foreheads, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg; Kreuzigung; die Kreuzabnahme (spätes 15.–frühes 16. Jh., nach 1521), TFC-1916.4.05	grüne und blau-grüne Korrosion im oberen Randbereich (blaues Email) der Tafeln, Crizzling und Risse in blauem Email
ME 5	Jean (I) Pénicaud, Triptychon: Der Kuss des Judas; Dornenkrönung und Verspottung Christi; die Geißelung, (2. Viertel 16. Jh.) TFC-1916.4.07	grüne und blau-grüne Korrosion an freiliegenden Kanten des Kupferträgers, an vergoldetem Messingrahmen und in Ausbrüchen im Gegenemail, blaues, violettes Email sowie grau-rosafarbenes Gegenemail instabil
ME 6	Meister aus Baltimore und Orléans, Triptychon: Die Kreuzigung; heilige Barbara; heilige Katharina von Alexandria (spätes 15.–frühes 16. Jh.) TFC-1918.4.01	grüne Korrosion im Randbereich des blauen, grünen und violetten Emails, an Ausbrüchen im blau-grauen Gegenemail, Crizzling und Tropfen in blauen und violetten Bereichen
ME 7	Werkstatt Nardon Pénicaud, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg; Kreuzigung; die Kreuzabnahme (frühes 16. Jh. bis 1541) TFC-1918.4.08	grüne und blau-grüne Korrosion an freiliegender Kupferoberfläche auf der Schauseite, an Kanten im blauen Bereich, auf der Rückseite, Trübung des Emails in blauen und violetten Bereichen
ME 8	Jean (I) Pénicaud, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg; Kreuzigung; die Pietà (1480er Jahre–nach 1541), TFC-1918.4.09	grüne Korrosion im Randbereich des blauen Emails, an Ausbrüchen im Gegenemail, blaues Email zeigt Tropfen und ausgeprägtes Crizzling
ME 9	Unbekannter Künstler, Tafel: Die Jungfrau und der heilige Johannes stützen den toten Körper Christi (1520), V&A-8419-1863	blau-grüne Korrosion an freiliegenden Kanten des Trägers, Tropfenbildung an Email und Perlen (Rahmendekor), blaues und violettes Email zeigt ausgeprägtes Crizzling
ME 10	Werkstatt Jean (I) Pénicaud, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg und Pietà (1520er) V&A-C.2380 & B-1910	blau-grüne Korrosion an freiliegenden Kanten des Trägers, Tropfenbildung und ausgeprägtes Crizzling in blauen und violetten Emails
ME 11	Jean (I) Pénicaud, Tafel: Die Geißelung (frühes 16. Jh., nach 1512 Dürer Stich) V&A-C.2383-1910	blau-grüne Korrosion an freiliegenden Kanten des Trägers
ME 12	Unbekannter Künstler (evtl. Meister der Triptyche aus Orleans und Baltimore), Tafel: Porträt eines bärtigen Mannes (vor 1520) V&A-C.2387-1910	blau-grüne Korrosion entlang eines Risses im violetten Email, Crizzling in violetten und blauen Bereichen
ME 13	Monogrammist I.C., Tafel: Verleumdung des Apelles (2. Hälfte 16. Jh.) HAUM-Lim106	grüne und blau-grüne Korrosion an Rissen in violetter paillon-Email, in gelb-braunem und opak-weißem Email, blaues Email zeigt ausgeprägtes Crizzling
ME 14	Jean Reymond, Tafel: Die Auffindung des wahren Kreuzes durch die Kaiserin Helena (um 1600), HAUM-Lim53	grüne und blau-grüne Korrosion an Rissen in opak-weißem Email, entlang Rissen im blauen und violetten Email auf Silberfolie, Crizzling von violetter und blauem Email
ME 15	Pierre Reymond, rundes Becken: Szenen aus der Geschichte Josephs (um 1570) HAUM-Lim77	grüne Korrosion zwischen blauem Email und Silberfolie (paillon), Crizzling von violetter, blauem Email und türkischem Email
ME 16	Jean (I) Pénicaud, Tafel: Die Auferweckung des Lazarus (1. Viertel 16. Jh.) RMA-BK17210	grüne und blau-grüne Korrosion an freiliegendem Kupferträger, Tropfenbildung, violette und blaue Bereiche zeigen Crizzling
ME 17	Pénicaud Familie (?), Tafel: Die Kreuzigung (16. Jh. ?) NMW-SZM1244	blau-grüne Korrosion zwischen blauem Email und Silberfolie (paillon), blaues Email zeigt Crizzling
ME 18	Unbekannter Künstler, Tafel: Die Himmelfahrt der Maria Aegyptiaca (1520) FMB-07524	blau-grüne Korrosion auf blauem Email und entlang der Kanten des Trägers, Risse in Emails aller Farben, Crizzling in allen blauen Bereichen

Tab. 3.2: Übersicht der untersuchten Maleremails (ME) aus Limoges

Ausgangspunkt für die Untersuchung dieser Objektgattung waren Proben der Kupferkorrosion, die von Julia Day, Restauratorin der Frick Collection, zur Verfügung gestellt wurden (vgl. Abbildung 3.1). Die Sammlung der Frick Collection umfasst 46 Limosiner Maleremails; bei einem Survey im Jahr 2001 zeigten davon 24 Objekte Symptome von instabilem Glas. An zehn Stücken wurde 2008 bei einer erneuten Begutachtung eine Verschlechterung des Zustands dokumentiert (Day 2012: 139). Die Mehrzahl der Emails wurde 1916 von Henry Clay Frick erworben und zunächst in Vitrinen ausgestellt, deren Aufsatz aus Glas und einer Konstruktion aus Messingrahmen bestand. Der untere Teil war aus Holz gefertigt. 1935 erhielten die Exponate neue Vitrinen mit einem größeren Anteil an Holzwerkstoffen, so wurden im Gegensatz zur den früheren Vitrinen zum Beispiel auch Einlegeböden aus Holz eingefügt. 2010 wurden die Vitrinen renoviert, wobei Holzbestandteile in der Vitrine gegen geprüfte Ausstellungsmaterialien ausgewechselt wurden und gleichzeitig ein passives Klimatisierungssystem installiert wurde (Day 2012: 138).



Abb. 3.1: Nardon Pénicaut, Doppeltriptychon: Szenen aus der Passion, 2. Viertel 16. Jahrhundert, The Frick Collection, Inv. Nr. 1916.4.03, Gesamtübersicht und Detailausschnitte. Blau-grüne Korrosion entlang der Kanten der Tafeln, an Ausbrüchen der Emailschiicht und entlang von Rissen im blau-transparenten Email. © The Frick Collection

Die Maleremailtafeln wurden in Rahmen aus Holz- und Messingleisten ausgestellt, die aus dem 19. Jahrhundert stammten. Die Triptycha wurden auf eine Konstruktion aus Holzplatten und Messingrahmen montiert, sodass die Rückseite verdeckt war (Fischer und Day 2014: 49). Ähnliche Montierungen aus dem späten 19. und frühen 20. Jahrhundert wurden in verschiedenen europäischen Sammlungen beobachtet. Drayman-Weisser (2004: 66) beschreibt identische Rahmenkonstruktionen im Walters Art Museum und nimmt an, dass sie angefertigt wurden, um die Stücke gewinnbringend auf dem Kunstmarkt zu verkaufen.

Von acht Emailtafeln der Frick Collection war es möglich, insgesamt 49 Proben der Kupferkorrosion zu entnehmen. Die Korrosion hatte sich an verschiedenen Stellen gebildet:

1. Entlang der Kanten, die nicht mit Email bedeckt sind, häufig in Kontakt zum Messingrahmen.
2. An freiliegenden Bereichen des Kupferträgers, in Vertiefungen und Ausbrüchen, auch auf der Rückseite der Tafeln.
3. Entlang von Rissen in transparentem Email.

Aufschlussreich sind Beobachtungen, die bei zwei Tafeln aus dem Herzog Anton Ulrich-Museum (von Birgit Schwahn) und einer weiteren Tafel aus dem Nationalmuseum in Warschau (von Catia Lamerton Viegas Wesolowska) gemacht werden konnten. Die Metallkorrosion hatte sich an diesen Exponaten zwischen transparentem Email und einer darunterliegenden Silberfolie gebildet. Geschnittene Folien aus Gold oder Silber, auch „paillons“ genannt, wurden verwendet, um den Farben in besonderen Bereichen mehr Brillanz und Leuchtkraft zu verleihen (Speel 1998: 29).

Die Abbildung Marias in der Darstellung der Kreuzigung (NMW-SZM1244) veranschaulicht sehr eindrücklich die von der Metallkorrosion ausgehende Gefährdung des Emails. Ein Splitter des blau-transparenten Emails wurde von der blau-grünen Kupferkorrosion ganz offensichtlich abgesprengt und die darunterliegende Silberfolie tritt zutage (vgl. Abbildung 3.2).



Abb. 3.2: Pénicaud Familie (?), Tafel: Die Kreuzigung, 16. Jahrhundert (?), Nationalmuseum in Warschau, Inv. Nr. SZM1244

Ein sehr ausgeprägtes Schadensbild zeigt die Tafel „Die Himmelfahrt der Maria Agyptiaca“ (FMB-07524, Abbildung 3.3) aus dem Focke Museum in Bremen. Die blauen Bereiche sind sehr stark craqueliert und in ihrer Farbigkeit verändert. Blau-grüne Kupferkorrosionsprodukte sind vom Kupferträger durch die Risse an die Oberfläche gelangt. Auch andere Bereiche, wie das Inkarnat sowie gelb-braune und violette Flächen, sind, wenn auch in geringerem Maße, mit Rissen durchzogen, aus denen Korrosionsprodukte austreten. An den freiliegenden Kanten der Kupferplatte erscheint die Korrosion besonders voluminös. Silke Nienstedt, Restauratorin am Focke Museum, führt eine Verschlechterung des Zustands auf eine Änderung der Lagerungsbedingungen im Jahr 2003 zurück (Nienstedt 2015).



Abb. 3.3: Unbekannter Künstler, Tafel: Die Himmelfahrt der Maria Agyptiaca, 1520, Focke Museum Bremen, Inv. Nr. 07524

Bei den 18 Maleremails aus Limoges sind meist die blauen, vielfach auch die violetten Bereiche geschädigt. Das Schadensbild deckt sich hier mit den Beobachtungen der oben genannten Autoren. Die Metallkorrosion tritt darüber hinaus auch in Verbindung mit anderen Emailfarben auf, wie beispielsweise braun-gelb (HAUM-Lim106, FMB-07524) oder weiß (HAUM-Lim53, HAUM-Lim106, FMB-07524). Auch hier haben sich meist Risse im Email gebildet, aus denen Metallkorrosion hervortritt. Erscheint die Korrosion an den Kanten der Emailtafeln, erstreckt sie sich häufig über einen weiteren Bereich, sodass ein direkter Zusammenhang zu einer bestimmten Farbe nur bedingt gegeben ist. Da die alkalische Lösung Oberflächen benetzt und feine Risse den Kapillareffekt fördern, kann das Schadensbild als charakteristisch für eine glasinduzierte Metallkorrosion angesehen werden.

Die Mehrzahl der Tafeln datieren in den Zeitraum von circa 1480 bis 1530, der von Biron (1999, 2004) für gefährdete, instabile Emails angegeben wird. Eine eindeutige Ausnahme bilden drei Stücke aus dem Herzog Anton Ulrich-Museum aus der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Geschädigte Emailtafeln, die nach 1530 datieren, und auch instabile Emailflüsse unterschiedlicher Farbtonung, wurden von verschiedenen Autoren (Drayman-Weisser 2004: 68, Richter 2004: 58, Schwahn 2014: 170) beschrieben.

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand des Emails
ME 19	Tafel, Italien: Darstellung des Mucius Scaevola (16. Jh.) V&A-5758-1859	blau-grüne Korrosion in Kontakt zum Messingrahmen, blau-opakes Email zeigt matte Oberfläche
ME 20	Schließe: Emailinlage mit Darstellung der Verkündigung, der Heimsuchung, männliche Figur (Mitte 15. Jh.) GNM-T-55	grüne und blau-grüne Korrosion an Randbereichen des Kupferträgers und an Rissen im Glasfluss, alle Farben des Emails stark craqueliert, weiße Ausblühungen auf der Oberfläche
ME 21	Spiegelrahmen (15.–16. Jh.) GC-S108.2	blau-grüne Korrosion ausgehend von Kanten, im Bereich des blauen Emails

Tab. 3.3: Übersicht der weiteren Objekte mit Maleremail (ME)

Tabelle 3.3 führt drei weitere Email-Objekte auf, die aufgrund der korrelierenden Schadensbilder der Objektgruppe Maleremail zugeordnet wurden; jedoch sind sie in ihrer Provenienz und Datierung breit gefächert:

Eine italienische blau-opake Emailtafel (V&A-5758-1859) mit der Darstellung des Römers Mucius Scaevola wurde dieser Objektgruppe zugeordnet. Sie zeigt in Verbindung mit einem Messingrahmen ein Schadensbild, dass in dieser Form auch bei den Maleremails aus Limoges beobachtet wurde.

Das Email der Gürtelschließe (GNM-T-55) ist akut gefährdet (Abbildung 3.4). Die drei kleinen, in die Beschläge eingefassten szenischen Darstellungen weisen grüne und blau-grüne Metallkorrosion auf, sowohl in den Randbereichen als auch in Rissen und Vertiefungen. Auf der Emailoberfläche haben sich weiße Ausblühungen gebildet. Eine Aktennotiz zu dem Exponat von 1995 dokumentiert, dass die weißen Ausblühungen von Erhard Jägers (Bornheim) als Natriumformiat identifiziert wurden.

Als Ursache wird die Lagerung in einem Schrank aus formaldehydhaltigen Materialien angeführt. Die zuständige Textilrestauratorin Annemarie Streiter (Streiter 2015) vermerkt weiter, dass das Stück von etwa 1979 bis 1994 in einem Schrank lagerte, der 1970 in die Textilrestaurierungswerkstatt eingebaut wurde. Eine Metallkorrosion wird in der Aktennotiz von 1995 nicht festgestellt.

Die Schadensbilder der begutachteten Maleremails machen deutlich, dass die glasinduzierte Metallkorrosion ein ausgesprochen hohes Gefährdungspotential besitzt. Der Materialverbund von Email mit seinem Kupferträger wird durch die Metallkorrosion gestört, was im extremen Fall zum Abplatzen der Emailmalerei führt.



Abb. 3.4: Schließe, Darstellung der Verkündigung, der Heimsuchung, männliche Figur, Mitte 15. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. T-55. (a) Gesamtdarstellung Vorderseite, (b und c) Detailaufnahmen mit weißen Ausblühungen auf den Emailoberflächen und Kupferkorrosionsprodukten in Randbereichen, (d) Rückseite des Beschlags in der Übersicht mit stark geschädigter Oberfläche, (e) Detail von Ausbrüchen im Email

3.3.2 Email-Miniaturmalerei

Naturalistische Emailporträts sind seit den 1630er Jahren verbreitet. Als Vorbild dienten häufig Gemälde oder Stiche bekannter Künstler (Speel 1998: 101). Bevorzugt wurden Porträts als Medaillons ausgeführt, aber auch auf andere kleine Gegenstände wie Dosen, Tabatieren oder Uhren wurde mit färbenden Metalloxiden auf weißem Emailgrund gemalt (Brepohl 1981: 47).

Zwölf Exponate aus dem Schweizerischen Nationalmuseum (SNM), dem Landesmuseum Württemberg (LMW) und dem Schlossmuseum Ellwangen (SME) werden in der Objektgruppe der Email-Miniaturmalerei zusammengefasst (Tabelle 3.4). Weitere Beispiele für Miniaturmalerei befinden sich in der Gruppe der Taschenuhren (vgl. Kapitel 3.3.13).

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand des Emails
EM 1	Porträt-Medaillon: Geistlicher mit Locken (1650–1700) SNM-LM-21829	blau-grüne Korrosion im Kantenbereich, Email zeigt leichte Trübung und zahlreiche Abplatzungen
EM 2	Messkelch mit Patene (1686) SNM-DEP-2860	blau-grüne Korrosion an Kanten eines Emailmedaillons, Emailsplitter abgeplatzt
EM 3	Emailminiatur: Hans Ludwig Escher SNM-LM-21083	blau-grüne Korrosion im Randbereich der Platte, Emailoberfläche zeigt Schlieren
EM 4	Dose (Elfenbein): Porträt einer Frau, Emailplatte als Deckel SNM-DEP-2150	grüne und gelb-grüne Korrosion an Messingrahmen, Email zeigt leichte Trübung und Tropfenbildung
EM 5	Dose (Nussbaum): Allianzwapen Usteri-Ziegler, Emailplatte als Deckel SNM-DEP-2268	blau-grüne Korrosion an Ausbrüchen im Randbereich, Emailoberfläche weitgehend intakt
EM 6	Dose (Holz): Landschaftsdarstellung, Emailplatte als Deckel SNM-LM-10944	grüne Korrosion an Messingrahmen, ausgeprägte Trübung des Emails
EM 7	Dose (Holz): Porträt einer Frau, Emailmalerei als Deckel SNM-LM-11090	grüne und gelb-grüne Korrosion an Messingrahmen, Emailoberfläche leicht getrübt
EM 8	Schnupftabakdose: Genreszenen (um 1760) LMW-G8,360	blau-grüne Korrosion an Ausbrüchen des Emails und an Kanten, Emailoberfläche weitgehend intakt
EM 9	Schnupftabakdose: Landkarte (1757) LMW-5433	blau-grüne Korrosion an Ausbrüchen, Email mit Rissen durchzogen, Oberfläche weitgehend intakt
EM 10	Schnupftabakdose: Gefechtsszene und Porträt Friedrich der Große (Mitte 18. Jh.) LMW-5744	grüne und blau-grüne Korrosion an Ausbrüchen des Emails, Kanten des Kupferträgers und am Scharnier des Rahmens, Emailoberfläche weitgehend intakt
EM 11	Schnupftabakdose: Spielkarten und Noten (1756) LMW-1309	grüne und blau-grüne Korrosion an Ausbrüchen des Emails und an Kanten, Emailoberfläche weitgehend intakt
EM 12	Schnupftabakdose: Landschafts- und Genreszenen SME-10777	blau-grüne Korrosion an Kanten des Kupferträgers und am Scharnier des Rahmens, Emailoberfläche weitgehend intakt

Tab. 3.4: Übersicht der untersuchten Email-Miniaturmalereien (EM)

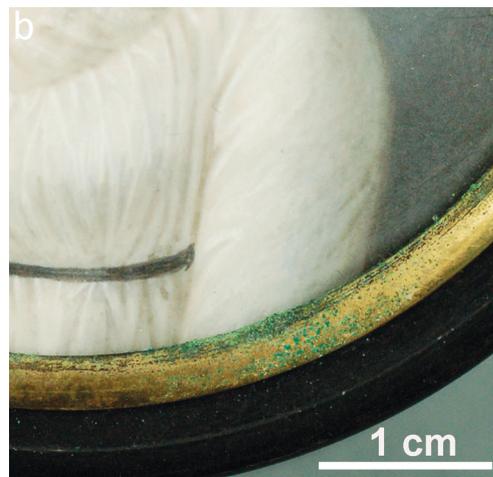
Wie auch bei den Maleremail-Tafeln wurde meist Kupfer als Trägermaterial verwendet. Die Metallkorrosion zeigt sich in der Regel an den Kanten des Kupferbleches oder an Absplitterungen im opak-weißen Email. Entsprechende Schäden konnten z. B. bei dem Emailporträt (SNM-LM-21083) und dem Medaillon (SNM-LM-21829) beobachtet werden. Bei dem letztgenannten konzentriert sich die Kupferkorrosion auf die Kanten der ebenfalls als Emailarbeit ausgeführten Umrahmung. Kleine abgeplatzte Emailsplitter verdeutlichen das Gefährdungspotential (Abbildung 3.5).

Eine auffällige Korrosion an Messingrahmen in Kontakt zu Miniaturmalereien zeigten vier Dosen aus Holz und Elfenbein, zwei sind in Abbildung 3.6 zu sehen.



Abb. 3.5: Porträt-Medaillon: Geistlicher mit Locken, 1650 – 1700, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-21829

Abb. 3.6: Frauenporträts, Emailmalerei als Dekor auf einer Elfenbeindose, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-11090 (a und b) und einer Elfenbeindose, Inv. Nr. DEP-2150 (c und d)



In einem Survey im Landesmuseum Württemberg wurden 62 Schnupftabakdosen mit Miniaturmalerei untersucht, neun weitere Exemplare stammten aus dem Schlossmuseum Ellwangen (Fischer und Eggert 2013). Bei fünf Dosen wurden charakteristische Korrosionsprodukte festgestellt, sie werden in Tabelle 3.4 aufgelistet.

In Deutschland sind emaillierte Schnupftabakdosen seit der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts bekannt. Sie können als Imitation des sehr populären chinesischen Porzellans betrachtet werden. Zu Beginn der Porzellanmanufaktur in Meißen war die Herstellung der Schnupftabakdosen aus Porzellan sehr kostspielig, so dass es wesentlich günstiger war, die Stücke aus Email zu produzieren (Le Corbeiller 1966: 72). Die Kupferkorrosion zeigte sich auch bei diesen Dosen an den Kanten des Kupferbleches und an Absplitterungen des Emails (Abbildung 3.7).

Hinzu kommt bei einigen Dosen eine Korrosion an den Messingrahmen, die Korpus und Deckel miteinander verbinden. Die Oberfläche der Emailmalereien erscheint in den meisten Fällen intakt. Selten konnte bei den Miniaturmalereien eine eindeutige Trübung beobachtet werden und nur bei dem Porträt einer Frau (Abb. 3.6d, SNM-DEP-2150) wurden Tropfen auf der Oberfläche festgestellt. Ein ausgeprägtes Crizzling, das häufig bei den Maleremails aus Limoges dokumentiert wurde, konnte hier nicht beobachtet werden. Diese Feststellung wirft die Frage auf, ob das alkalische Milieu zur Bildung einer glasinduzierten Metallkorrosion tatsächlich immer vom Email ausgeht, oder ob auch Rückstände von alkalischen Reinigungsmitteln den Schaden verursacht haben (vgl. Kapitel 5.1).

Leng (1835: 470–473) referiert verschiedene Rezepte für opak-weiße Emailmassen. Ein Rezept setzt sich z. B. aus vier Teilen bleihaltigem Zinnoxid, hergestellt aus vier Teilen Blei und einem Teil Zinn, vier Teilen Sand und einem Teil Kochsalz, zusammen. In einem anderen Rezept werden zunächst drei Teile Zinn gemeinsam mit zehn Teilen Blei oxidiert und dann werden zehn Teile Quarz, zwei Teile Pottasche sowie Braunstein hinzugefügt. Die opak-weißen Blei-Silikat-Emailflüsse werden in der Literatur als chemisch sehr stabil beschrieben. (Smith et al. 1987; Perez y Jorba et al. 1991; Biron 1999). Bleioxid fungiert als Stabilisator und bewirkt eine hohe hydrolytische Stabilität (Smith et al. 1987).

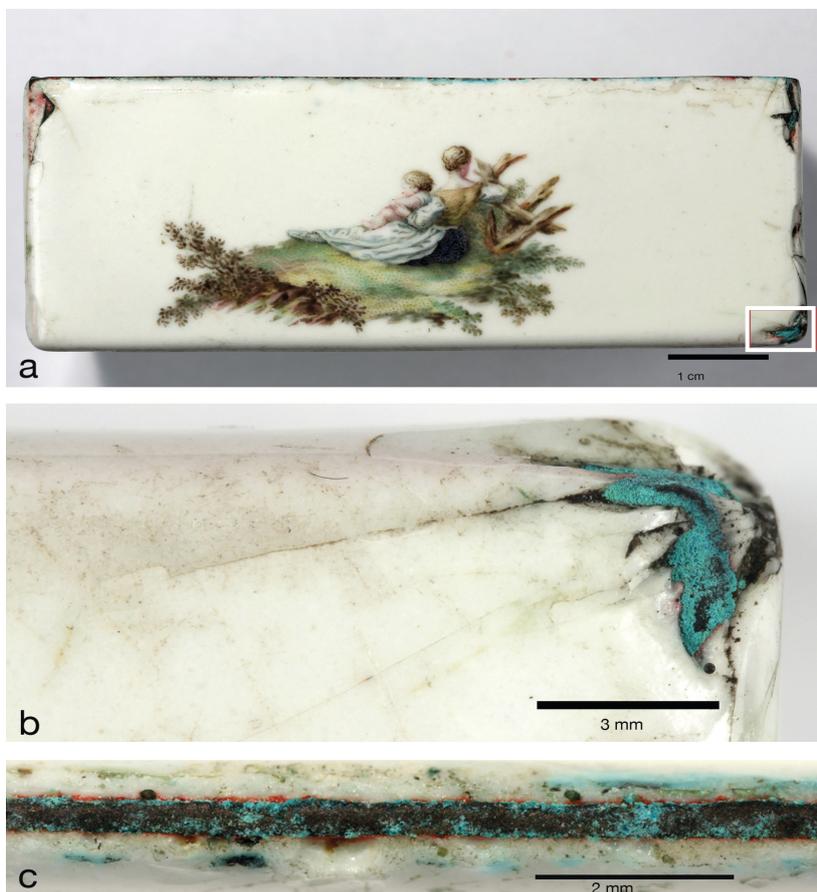


Abb. 3.7: (a) Korpus einer Schnupftabakdose, Landesmuseum Württemberg, Inv. Nr. G 8,360. (b) Korrosionsprodukte am Boden der Dose. (c) Kante der beidseitig emaillierten Trägerplatte

3.3.3 Grubenschmelz und andere Emailarbeiten

In dieser Objektgruppe werden vier herausragende Goldschmiedearbeiten aus dem 14. und 15. Jahrhundert zusammengefasst (Tabelle 3.5). Die Technik des Grubenschmelzes, die bei zwei der im Folgenden vorgestellten Objekte Anwendung fand, setzt sich im 12. Jahrhundert zur Verzierung sakraler Gegenstände durch. Als eines der wichtigsten Zentren gilt Limoges. Biron et al. (1996) beschreiben detailliert Arbeitsvorgänge und Materialien dieser Technik.

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand des Emails
GSE 1	Altarschmuck (verm. Italien, 14. Jh.) KGMB-F-676	grüne und blau-grüne Korrosion an vergoldeter Kupferlegierung in Kontakt zu opaken Emails verschiedener Farben, bevorzugt blau
GSE 2	Erstes Liebenauer Kreuz (Wien (?), 1342 / 1346) AM-12126	grüne Korrosion an vergoldetem Silber, kein direkter Kontakt zum Email, Oberfläche erscheint intakt
GSE 3	Zweites Liebenauer Kreuz (südl. Niederlande (?), um 1420/30) AM-12125	grüne Korrosion an vergoldetem Silber in Kontakt zu blau-transparentem Email
GSE 4	Burgunderuhr (um 1435) GNM-HG-9771	grüne und blau-grüne Korrosion an Montierung des Ziffernblattes aus vergoldeter Kupferlegierung, blaues Email zeigt ausgeprägtes Crizzling

Tab. 3.5: Übersicht der Grubenschmelz- und weiteren Emailarbeiten (GSE)

Die Emailarbeit (KGMB-F-676) aus dem Kunstgewerbemuseum Berlin besteht aus 26 quadratischen Plaketten mit Heiligendarstellungen, die auf einen Träger aus Leder appliziert wurden. Die Funktion des Gegenstandes ist nicht gänzlich geklärt, vermutlich handelt es sich um einen Altarschmuck. Die opaken Emails erscheinen matt und waren mit Auflagerungen bedeckt. Angrenzende vergoldete Kupferoberflächen waren vollständig mit blau-grünen Korrosionsprodukten bedeckt (Abbildung 3.8). Bei zahlreichen kleinen rautenförmigen Applikationen mit blau-opakem Email wurde eine besonders ausgeprägte Metallkorrosion festgestellt. Der schlechte Erhaltungszustand des Stückes durch die Korrosion auf dem Email und dem angrenzenden Metall führte zu Restaurierungsmaßnahmen, die im Rahmen einer von der Verfasserin betreuten Studienarbeit von Anna Emerson, geb. Ziegler, durchgeführt wurde (Ziegler 2015).



Abb. 3.8: Grubenschmelzmedaillon eines Altarschmucks, vermutl. 14. Jahrhundert, Kunstgewerbemuseum Berlin, Inv. Nr. F-6763.8

Das Augustinermuseum (AM) in Freiburg stellte Korrosionsproben von zwei bedeutenden Exponaten aus seiner Schatzkammer zur Verfügung. Das sogenannte Erste Liebenauer Kreuz (AM-12126) wurde im 14. Jahrhundert in Wien gefertigt. Es besteht aus vergoldetem Silber und ist mit zahlreichen Grubenschmelzemails, Halbedelsteinen und Perlen geschmückt. Zwar konnte eine grüne Korrosion in der Umgebung der Emailplatten wahrgenommen werden (Abbildung 3.9), da jedoch kein direkter Kontakt zwischen Email und Kupferkorrosion besteht und die Emailoberflächen intakt erscheinen, ist fraglich, ob es sich tatsächlich um glasinduzierte Metallkorrosion handelt. Der Restaurator im Augustinermuseum Kai Mithe beobachtete 2011, dass sich diese Korrosion im Vergleich zu älteren Fotos nach einer länger zurückliegenden Reinigung erneut gebildet hatte.



Abb. 3.9: Grubenschmelzmedaillon des sogenannten Ersten Liebenauer Kreuzes, Wien?, 1342/1346, Augustinermuseum – Städtische Museen Freiburg, Inv. Nr. 12126. Leihgeber: Stiftungsverwaltung Freiburg/Adelhausenstiftung (Inv. Nr. A 1312/(12126)) Die Kupferkorrosion (siehe Pfeil) steht nicht in direktem Kontakt zum Email.

Das Zweite Liebenauer Kreuz (AM-12125) stammt vermutlich aus den südlichen Niederlanden und datiert um 1420/30. Ein blau transparenter Emailschmelz zierte knospenartige Elemente des teilvergoldeten Vortragekreuzes. Da bereits Teile des Emails ausgebrochen sind und die Silberlegierung zutage tritt, muss der Zustand des Emails als kritisch beschrieben werden.

Das vierte Exponat dieser Objektgruppe, die Standuhr Herzog Philipps des Guten von Burgund aus dem Germanischen Nationalmuseum (GNM-HG-9771), gilt als kunsthistorisch bedeutendste Räderuhr des Spätmittelalters (Eser 2014: 20, 21). Das aufwendig gestaltete Uhrgehäuse in Form einer Kathedrale ist mit einem Ziffernblatt aus opak-blauem Email ausgestattet. In Kontakt mit den aufgesetzten Ziffern aus einer vergoldeten Kupferlegierung bildeten sich in den vergangenen Jahren wiederholt intensiv grüne Korrosionsprodukte. Das Email zeigt eine inhomogene Oberfläche mit ausgeprägtem Craquelé, die Vergoldung der Ziffern ist stark geschädigt. Den verantwortlichen Restauratoren sind Reinigungsmaßnahmen aus den Jahren 2007 und 2010 in Erinnerung (Dix 2015). Als Bestandteil der Dauerausstellung steht dieses Exponat im Fokus der Diskussion im Hinblick auf die Auswahl von schadstofffreien Werkstoffen (vgl. Kapitel 5.2).

3.3.4 Japanische Cloisonnéarbeiten

Die alte Technik des Zellschmelzes (frz. *émail cloisonné*) wurde in Japan in den 1830er Jahren wieder aufgegriffen und es entwickelte sich eine florierende Industrie. Hohlkörper für Vasen, Dosen oder Schalen wurden aus Kupfer gefertigt, die Zellen aus Messing- oder Silberdrähten (Speel 1998: 80). Zwischen 1875 und 1880 konnte die Qualität der Emails durch einige technische Innovationen gesteigert werden, wodurch das „Goldene Zeitalter“ der japanischen Cloisonnéarbeiten eingeleitet wurde. Viele Neuerungen gehen auf Namikawa Yasuyuki und Gottfried von Wagner zurück. Wagner, ein deutscher Chemiker, war von der Regierung eingeladen worden, um westliche Technologien in Japan einzuführen. Er entwickelte neue Rezepturen für opak-farbige Emails, was zur Verbesserung der Farbigkeit und des Glanzes führte. Die Schmelztemperaturen der neu entwickelten Emails wurden niedriger als zuvor eingestellt, um eine Verformung der Metallkörper zu vermeiden. Zudem gelang es, durch ein nochmaliges Brennen einen besonderen Glanz zu erzeugen. Yasuyuki, Cloisonné-Emailleur, beschäftigte sich hauptsächlich mit der Entwicklung transparenter bzw. transluzider Emails (Coben und Ferster 1990: 62 f.). In einer Fußnote führen Coben und Ferster (1990: 279) für ein opakes Email die Bestandteile Siliziumoxid, Zinkoxid, Kaliumnitrat und Borax, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, an.

Im Rahmen der Vorbereitungen für die Ausstellung „Japanese Cloisonné, The Seven Treasures“ im Victoria and Albert Museum London (V&A) beobachtete die Restauratorin Juanita Navarro an verschiedenen Objekten Anzeichen für eine instabile Glaszusammensetzung. Sie bearbeitete insgesamt etwa 100 Stücke und entnahm an 14 von ihnen Proben der Metallkorrosion, die sich an Metalldrähten in Kontakt zum Email gebildet hatte. Eine weitere Probe einer Cloisonné-Vase wurde vom Nationalmuseum in Warschau (SKAZ) zur Verfügung gestellt (vgl. Tabelle 3.6).

Juanita Navarro (2012) beschreibt die Emails der aufgeführten 14 Vasen als chemisch instabil und beobachtet eine Schlierenbildung auf der Oberfläche. Die Metallkorrosion an den Metallstegen erscheint hart und spröde. Aus den Informationen zur Probenentnahme geht hervor, dass sie in Kontakt zu den verschiedensten Farben auftrat (Abbildung 3.10). Es ist zu vermuten, dass die Gefahr des Substanzverlustes geringer einzustufen ist als beim Maleremail, da die Metallstege trotz der Metallkorrosion eine gewisse Haftung vermitteln.



Abb. 3.10: Japanischen Cloisonné-Vasen, erste Hälfte 20. Jahrhundert, Victoria and Albert Museum, London, Inv. Nr. V&A: FE-37:1.2011 und V&A: FE-42:1.2011, Schenkungen von Edwin Davies (a: Höhe 25,5 cm, b: Höhe 24,7 cm). Kupferkorrosion an Metallstegen in Kontakt zum Email (siehe Pfeil). ©Victoria and Albert Museum, London

Nr.	Objekt / Künstler / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe Email
JC 1	Vase, Nagoya, Hayashi Tanigor (1912–26) V&A-FE-7:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email aller Farben, Basisemail hellblau
JC 2	Vase, Nagoya, Hayashi Tanigor (1912–26) V&A-FE-8:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email aller Farben, Basisemail hellblau
JC 3	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26) V&A-FE-35:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum grünen Email, teilweise auch rote und gelbe Bereiche, Basisemail hellblau
JC 4	Vase, Nagoya, Ando Company (1920–50) V&A-FE-37:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum grünen Email, Basisemail grün
JC 5	Schale, Nagoya, Inaba Company (1912–26) V&A-FE-38:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email, bei allen Farben im Inneren der Schale, Basisemail grün
JC 6	Vase, Nagoya, Ando Company (1900–10) V&A-FE-42:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum grünen Email der Blätter, Basisemail braun in beige übergehend
JC 7	Vase, Nagoya, Ando Company, (1912–26) V&A-FE-43:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum hellblauen Email, verschiedene Blautöne
JC 8	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26) V&A-FE-47:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email, bei allen Farben, vornehmlich grün, Basisemail beige
JC 9	Vase, Nagoya, Inaba Company (1912–26) V&A-FE-49:1.2011	grüne Korrosion an Metallring an Bodenunterseite in Kontakt zu Basisemail, hygroskopische Salze auf der Emailoberfläche, Basisemail weiß
JC 10	Vase, Nagoya, Ando Company (1930–50) V&A-FE-65:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email, meist grüne, hell-grüne, braun-grüne Bereiche
JC 11	Vase, Nagoya, Ando Company (1930–40) V&A-FE-68:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email, alle Emailfarben, insbesondere grüne Bereiche
JC 12	Vase, Nagoya, Ando Company (1900–10) V&A-FE-73:1.2011	Korrosion an Drähte in Kontakt zum Email, alle Emailfarben, Basisemail braun zu beige übergehend
JC 13	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26) V&A-FE-76:1.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email, instabiler als Gegenstück FE-76:3, Basisemail beige
JC 14	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26) V&A-FE-76:3.2011	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email, beiges Basisemail und weitere Emailfarben, inklusive weiß
JC 15	Vase, unbekannter Künstler SKAZ-SZ-585	grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zum Email

Tab. 3.6: Übersicht der untersuchten japanischen Cloisonnéarbeiten (JC)

3.3.5 Hohlgläser

Die Auswahl betroffener Hohlgläser umfasst 22 Exponate und setzt sich aus 15 farblosen Gläsern, vier Rubingläsern und drei blauen Gläsern zusammen (vgl. Tabelle 3.7). Die Bestandsaufnahme wurde in der Sammlung der Museumslandschaft Hessen Kassel (MHK), des Germanischen Nationalmuseums (GNM), der Kunstsammlungen der Veste Coburg (KVC), des Grünen Gewölbes und des Schweizerischen Nationalmuseums (SNM) durchgeführt. Eine Probe aus dem Corning Museum of Glass (CMOG) gelangte auf postalischem Weg nach Stuttgart.

Das älteste entfärbte Glas dieser Auswahl, ein zylindrischer Becher mit geschnittener Verzierung (GNM-GI 290) wurde vermutlich in Süddeutschland um 1632 hergestellt. Die Inschrift auf dem Glas und ein Porträt im Mattschnitt verweisen auf König Gustav Adolf. Der Glasschnitt wurde von Georg Schwanhardt d. Ä. in Nürnberg ausgeführt (Meyer-Heisig 1963: 33). Die instabile Zusammensetzung des Glases ist anhand eines ausgeprägten Crizzlings offensichtlich, dieses ist bereits auf der Abbildung einer 1963 veröffentlichten Publikation deutlich erkennbar. Die blau-grünen Produkte der glasinduzierten Korrosion an der Montierung aus einer vergoldeten Silberlegierung stehen in direktem Kontakt zum Glas (Abbildung 3.11).

Sehr ähnliche Schadensbilder zeigen vier weitere Stücke aus dem 17. und 18. Jahrhundert, auch hier weisen die entfärbten Gläser deutliche Zeichen der Degradation auf, verbunden mit Metallkorrosion an den vergoldeten Silbermontierungen. Bei den Objekten GNM-GI-296, MHK-G 790 und MHK-G 793 handelt es sich um Becher oder Humpen, bei MHK-BXIX.193a um ein Gefäß mit Schraubdeckel (Abbildung 3.12). Das letztgenannte Glas zeigt deutlich eine bräunlich-violette Färbung, die auf die Zugabe von Manganoxid als Entfärbungsmittel zurückzuführen ist. Auf der Glasoberfläche des Bechers GNM-GI-296 konnte eine Probe weißer Ausblühungen entnommen werden (vgl. Kapitel 4.13).

Ein sehr ausgeprägtes Crizzling und Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche weist auch der Flakon mit geschliffenem Dekor (MHK-SN 4.2.1273) auf. Die vergoldete Silbermontierung am Glasstopfen des Exponates ist stark korrodiert (Abbildung 3.13).



Abb. 3.11: Becher mit geschnittenem Dekor, 1632, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. GI-290



Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe und Zustand Glas
HG 1	Becher mit geschnittenem Dekor (um 1632) GNM-GI-290	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, farbloses Glas mit ausgeprägtem Crizzling
HG 2	Becher mit geschnittenem Dekor (um 1680) GNM-GI-296	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, farbloses Glas mit ausgeprägtem Crizzling und Ausblühungen
HG 3	Glasgefäß mit Schraubdeckel MHK-KP BIX/I.101a	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Kupferlegierung, blaues Glas mit ausgeprägtem Crizzling und Tropfenbildung
HG 4	Flakon mit geschliffenem Dekor (1720–1726) MHK-SN 4.2.1273	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, farbloses Glas mit ausgeprägtem Crizzling und Tropfenbildung
HG 5	Büchse mit geschnittenem Dekor und Schraubdeckel (1640/45), MHK-BXIX.193a	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, farbloses Glas mit ausgeprägtem Crizzling
HG 6	Becher mit geschnittenem Dekor und Deckel (vor 1727), MHK-G 790	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, farbloses Glas mit ausgeprägtem Crizzling
HG 7	Humpen mit geschliffenem Dekor (vor 1727) MHK-G 793	blau-grüne und grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, farbloses Glas mit leichter Trübung, Auflagerungen
HG 8	Deckelbecher, Rubinglas (um 1680) MHK-KPBIX/I.113	grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Silberlegierung, Rubinglas mit beginnendem Crizzling und leichter Trübung
HG 9	Bierkrug (um 1800) KVC-a.S.777	weiße Korrosion an Montierung aus Blei-Zinn-Legierung, opak-blaues Glas mit ausgeprägtem Crizzling und Schuppenbildung
HG 10	Kuppa einer Flöte in einer Becherschraube (19. Jh.), KVC-HA.53	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Kupferlegierung, farbloses Glas mit ausgeprägtem Crizzling
HG 11	Kuppa mit vergoldetem Fuß (Mitte 19. Jh.) KVC-HA.557	grüne, blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Kupferlegierung, blau-grünliches Glas mit ausgeprägtem Crizzling und Ausblühungen
HG 12	Kanne mit geschnittenem und geschliffenem Dekor (Anfang 19. Jh.), KVC-HA.1050	weiße Korrosion an Montierung aus Blei-Zinn-Legierung, farbloses Glas in gutem Zustand
HG 13	Kanne mit geschnittenem und geschliffenem Dekor (Anfang 19. Jh.), KVC-HA.1051	weiße Korrosion an Montierung aus Blei-Zinn-Legierung, farbloses Glas in gutem Zustand
HG 14	Apothekerflasche mit Malerei (18. Jh.) KVC-HA.962	weiße Korrosion an Montierung aus Blei-Zinn-Legierung, farbloses Glas mit leichter Trübung
HG 15	Apothekerflasche mit Malerei (18. Jh.) KVC-HA.967	weiße Korrosion an Montierung aus Blei-Zinn-Legierung, farbloses Glas mit leichter Trübung
HG 16	Kelchglas mit Deckel (1723) KVC-a.S.1641	grüne, gelb-grüne Korrosion an Fassung roter facettierter Glassteine (Deckel), farbloses Hohlglas stabil
HG 17	Flasche mit geschliffenem Dekor (1890–1900) SNM-LM-49975	blau-grüne Korrosion an Verschluss aus Silberlegierung, farbloses Glas mit starker Trübung
HG 18	Flakon SNM-LM-95386	grüne Korrosion an Verschluss aus Silberlegierung, farbloses Glas mit leichter Trübung
HG 19	Pokal, Rubinglas, gerippter Kelch mit geschnittenem Schaft (um 1700), SKD-IV 227	grüne Korrosion an Montierung aus vergoldetem Silber, Rubinglas mit ausgeprägtem Crizzling, insbesondere am Schaft
HG 20	Rubinglasschale auf hohem Fuß (um 1700) SKD-IV 230	grüne Korrosion an Montierung aus vergoldetem Silber, Rubinglas mit ausgeprägtem Crizzling, insbesondere an der Kuppa
HG 21	Rubinglasschälchen (um 1700) SKD-IV 242a	grüne Korrosion an Montierung aus vergoldetem Silber, Rubinglas zeigt ausgeprägtes Crizzling
HG 22	Becher mit geschnittenem Dekor (um 1840) CMOG-2010.3.148	blau-grüne Korrosion an Montierung aus vergoldeter Kupferlegierung (?), farbloses Glas mit weißem und hellblauem Überfang, leichte Trübung

Tab. 3.7: Übersicht der untersuchten Hohlgläser (HG)



Abb. 3.12: Büchse mit geschnittenem Dekor und Schraubdeckel, 1640/45, Museumslandschaft Hessen Kassel, Inv. Nr. BXIX.193a

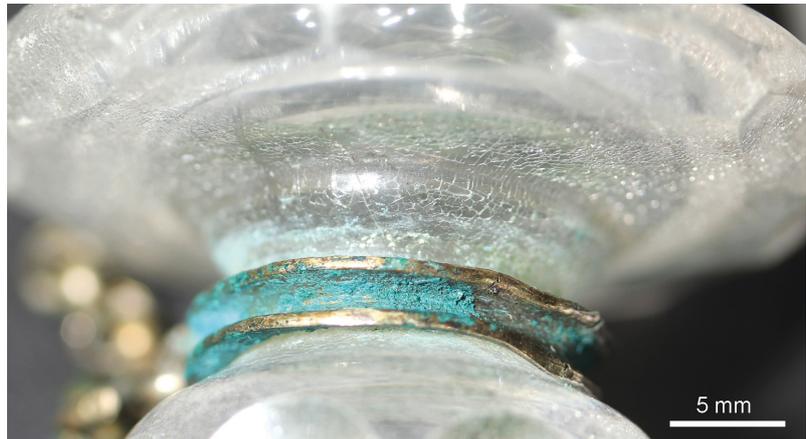


Abb. 3.13: Flakon mit geschliffenem Dekor, 1720-1726, Museumslandschaft Hessen Kassel, Inv. Nr. SN 4.2.1273

Die sogenannte Becherschraube aus dem 19. Jahrhundert mit figuralem Aufbau (KVC-HA.53) wurde aus einer vergoldeten Kupferlegierung gefertigt. Auf den instabilen Zustand des zugehörigen farblosen Glases wird bereits in einem Katalog zur Sammlung hingewiesen (Theuerkauff-Liederwald 1994: 354). Die ausgeprägte Korrosion der Metallhalterung an allen drei Kontaktstellen zum Glas belegt den Zusammenhang zwischen Glas- und Metallkorrosion sehr anschaulich (Abbildung 3.14).

Aus der Sammlung des Schweizerischen Nationalmuseums wurde eine Flasche (SNM-LM-49975) und ein Flakon (SNM-LM-95386) untersucht. In beiden Fällen hatte sich am Deckel aus einer Silberlegierung Metallkorrosion in geringem Ausmaß gebildet. Bei weiteren von Keller (2012: 12 f.) als gefährdet eingestuft Hohlgläsern war die Metallkorrosion sehr gering und erlaubte keine Probenentnahme.



Abb. 3.14: Kupa einer Flöte in „Becherschraube“, 19. Jahrhundert, Kunstsammlungen der Veste Coburg, Inv. Nr. HA.53

Metallkorrosion wurde auch an der Montierung eines böhmischen Glases (CMOG-2010.3.148) beobachtet (Fischer et al. 2012). Das um 1840 gefertigte farblose Glas wurde mit opak-weißem und hell blauem Glas überfangen und geschnitten. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Gläsern weist die Glasoberfläche kaum Veränderungen auf.

Aus den Kunstsammlungen der Veste Coburg wurden vier farblose Gläser mit Montierungen aus einer Blei-Zinn-Legierung ausgewählt, um zu prüfen, ob sich spezifische Bleikorrosionsprodukte bilden. An einem Kannenpaar (KVC-HA.1050 und KVC-HA.1051) konnten weiße Korrosionsprodukte an Deckel und Montierung entnommen werden. Die Kannen wurden in Ungarn Anfang des 19. Jahrhunderts gefertigt (Theuerkauff-Liederwald 1994: 566 f.). Die Glasoberfläche wirkt wenig verändert. Des Weiteren wurden den Verschlüssen zweier bemalter Apothekerflaschen Korrosionsproben entnommen. In diesem Fall muss natürlich in Betracht gezogen werden, dass auch der Inhalt des Gefäßes den Korrosionsprozess beeinflusst haben kann.

Die 14 farblosen Hohlgläser datieren über eine Zeitspanne vom 17. bis in das 19. Jahrhundert. Datierung, Provenienz und Erhaltungszustand der Gläser lassen keine Rückschlüsse auf die verwendeten Rohstoffe zu. Da es sich bei den Stücken in den meisten Fällen um „Luxusgläser“ handelt, ist davon auszugehen, dass die Rohstoffe besonders sorgfältig aufbereitet wurden. Gläser, die aus gereinigten Rohstoffen hergestellt wurden, zeichnen sich häufig durch eine instabile Glaszusammensetzung aus, da stabilisierende Komponenten wie Calcium-, Magnesium-, Eisen- oder Aluminiumoxid fehlen.

Während bei den farblosen Gläsern sowohl Natrium- als auch Kaliumoxid als Flussmittel in Betracht gezogen werden müssen, kann bei den vier untersuchten Rubingläsern von der Verwendung von Kaliumoxid als Flussmittel ausgegangen werden. Horn (1998) analysierte 22 Proben barocker Rubingläser, darunter auch Fragmente von Gläsern, die in der Glashütte des Chemikers und Glasmachers Johann Kunckel entstanden sind. Als Flussmittel konnte bei Gläsern aus Brandenburg, Böhmen, dem süddeutschen Gebiet und Sachsen ausschließlich Kalium nachgewiesen werden. Lediglich bei einem venezianischen Glas handelte es sich um ein Mischalkaliglas (Horn 1998: 124 ff, von Keressenbrock-Krosigk 2001: 152).

Drei Rubingläser aus dem Grünen Gewölbe, vermutlich in Süddeutschland um 1700 gefertigt, zeichnen sich durch einen sehr schlechten Erhaltungszustand aus. Die Glasoberflächen erscheinen heute zerklüftet, rau und stark craqueléiert. In einem Zustandsbericht aus dem Jahr 1994 bemerkte Richter (2015) u. a., dass sich am Schalenboden (SKD-IV 242a) eine Flüssigkeitslache gebildet habe und dass das Glas ein sehr starkes Craquelé aufweise. Bei dem Pokal (SKD-IV 227) und der Schale (SKD-IV 230) sind nur einzelne Rubinglaselemente, Schaft bzw. Kupa, betroffen, sodass sich eine Metallkorrosion an den vergoldeten Silberfassungen entsprechend nur in Kontakt zu den instabilen Glaselementen ausgebildet hat (Abbildung 3.15). Im Vergleich dazu ist das rote Glas des Deckelbechers aus der Kasseler Sammlung (MHK-KPBIX/I.113) in wesentlich besserem Zustand und zeigt lediglich ein beginnendes Crizzling. Das Metall weist hier nur geringe Korrosionsspuren auf.



Abb. 3.15: Rubinglasschale, um 1700, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Inv. Nr. IV 230

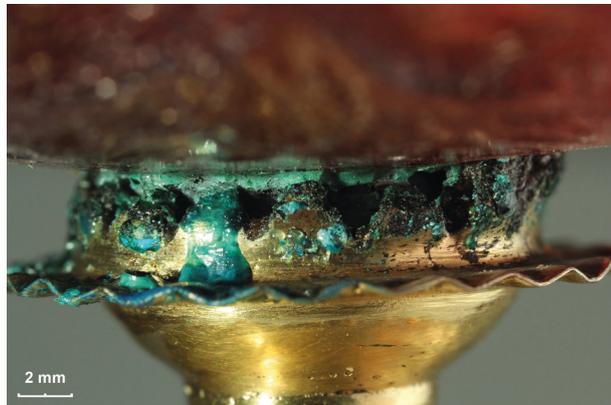


Abb. 3.16: Kupa mit vergoldetem Fuß, Mitte 19. Jh., Kunstsammlungen der Veste Coburg, Inv. Nr. KVC-HA.557

Sehr ausgeprägte Schadensbilder weisen drei blaue Hohlgläser auf. An einem Stück aus dem 19. Jahrhundert (KVC-HA.557) sind auf dem Fuß, gefertigt aus einer vergoldeten Kupferlegierung, eindeutig Korrosionsspuren zu beobachten, die auf ein Heruntertropfen der alkalischen Lösung infolge von korrosionsbedingter Tropfenbildung auf der Glasoberfläche der Kupa zurückzuführen sind. Auch die Kuppamontierung ist ausgesprochen stark korrodiert. Ausblühungen auf der Glasoberfläche verdeutlichen die Instabilität des Glases (Abbildung 3.16).

Ein kleines Gefäß mit Schraubdeckel (MHK-KP BIX/I.101a) weist ebenfalls ein auffälliges Craquelé und Flüssigkeitstropfen auf. Die Tropfen sind besonders im Inneren des Gefäßes zu beobachten. Die blau-grünen Korrosionsprodukte auf der zum Teil sehr stark angegriffen Metalloberfläche erscheinen hygroskopisch (Abbildung 3.17).

Ein blauer Bierkrug (KVC-a.S.777) ist das einzige opake Glas in der Gruppe der Hohlgläser. Die Glasoberfläche ist durch eine starke Schuppenbildung und Craquelé gekennzeichnet. Die Montierung wurde in diesem Fall aus einer Blei-Zinn-Legierung gefertigt, sie ist vor allem am Henkel sehr korrodiert (Abbildung 3.18).



Abb. 3.17: (a) Glasgefäß mit Schraubdeckel, Museumslandschaft Hessen Kassel, Inv. Nr. KP BIX/I.101a; (b) Metallkorrosion und Tropfenbildung im Gefäßinneren



Abb. 3.18: Bierkrug mit Blei-Zinn-Montierung, um 1800, Kunstsammlungen der Veste Coburg, Inv. Nr. a.S.777

Die Zahl der betroffenen Hohlgläser erscheint im Vergleich zum gesamten Bestand der genannten Glassammlungen gering. Dies ergibt sich daraus, dass nur ein relativ geringer Teil der Hohlgläser mit Metall gefasst wurde. Die Sammlung des Schweizerischen Nationalmuseums umfasst etwa 1300 Hohlgläser des 17. bis 20. Jahrhunderts, von denen nur 44 Stücke Metallapplikationen aufweisen (Keller 2013: 12). Zudem wird der Zustand der Hohlgläser in großen Glassammlungen aufmerksam überwacht, meist werden Reinigungsmaßnahmen in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Bei anderen Objektgruppen wird dem Zustand der Gläser häufig weniger Beachtung geschenkt, da die Glaskomponenten kleiner sind (z. B. Schmucksteine und Perlen) und als Bestandteil komplexer Materialkompositionen nicht unbedingt im Mittelpunkt stehen.

Aus Einträgen in Inventarkatalogen oder Datenbanken der Museen geht hervor, dass die Instabilität der Gläser in vielen Fällen bekannt ist. Die Rubingläser SKD-IV 227, SKD-IV 230 und SKD-IV 242 werden im Katalog „Rubingläser des ausgehenden 17. und 18. Jahrhunderts“ als „glaskrank“ oder „entglast“ ausgewiesen (von Kerksenbrock-Krosigk 2001: 169, 171, 244). In Restaurierungsberichten des Grünen Gewölbes wurden detaillierte Informationen zum Zustand der Gläser vermerkt (Richter 2015). Im Katalog „Venezianisches Glas der Veste Coburg“ sind die Einträge zu den Gläsern KVC-HA.53 und KVC-HA.557 mit dem Zusatz „fortgeschrittene Glaskrankheit (feucht)“ versehen (Theuerkauff-Liederwald 1994: 354). Die gefährdeten Hohlgläser in der Sammlung der Museumslandschaft Hessen Kassel werden im klimatisierten Glasmagazin in separaten Schänken gelagert. Die Praxis, „kranke“ Gläser auch in klimatisierten Depoträumen getrennt von „gesunden“ Gläsern aufzubewahren, wird in vielen Museen gehandhabt. Dies geschieht natürlich nicht mehr aus der Angst, die „Krankheit“ könne ansteckend sein, sondern vielmehr aus der Überlegung, den Zustand der gefährdeten Gläser so besser kontrollieren zu können und gleichzeitig den zuständigen Kuratoren ersichtlich zu machen, dass diese Gläser nicht für Ausstellungen ohne klimatisierte Vitrinen geeignet sind.

3.3.6 Brautkronen

Brautkronen, auch Schäppel genannt, sind ein Bestandteil der ländlichen Festtagstracht des 19. Jahrhunderts in zahlreichen deutschsprachigen Regionen. Sie wurde von jungen Mädchen das erste Mal bei ihrer Kommunion oder Konfirmation getragen, das letzte Mal zu ihrer Hochzeit. Die Brautkronen galten als Zeichen für die Jungfräulichkeit der Trägerin und dienten gleichzeitig als Statussymbol für deren Familie. Über die Verarbeitung von wertvollen Materialien wurden Wohlstand und Ansehen der Bauern innerhalb der Gemeinde zum Ausdruck gebracht (Meyer 1984).

Hohl geblasene Perlen dienen als zentrales Zierelement und wurden mithilfe von Drähten in ein Ensemble aus geprägten Messingfolien, Pailletten, Bouillon-Drähten, Spiegeln, Stoffblüten und Papierstreifen eingebracht. Die Hohlglasperlen können, wie im Fall der Brautkrone auf Abbildung 3.19, Durchmesser von bis zu 3 cm aufweisen und erinnern in ihrem Aussehen an Christbaumkugeln. Sie sind Produkte der Lampenglasbläserei, die sich im 16. Jahrhundert in Europa in verschiedenen Glaszentren etablierte (Horn 1995: 92). Einen Überblick zur Industrie und zum Handel der Glasperlen gibt Jargstorf (1995: 42 f.). Als Zentrum für die Herstellung hohl geblasener Perlen gelten ab der Mitte des 18. Jahrhunderts Lauscha in Thüringen und später Gablonz in Böhmen. Die Perlen wurden nicht in der Hütte, sondern in



Abb. 3.19: Brautkrone, vor 1896, Völkerkundemuseum der J. & E. von Portheim Stiftung, Inv. Nr. ohne-1, (a) Gesamtaufnahme, (b) silberfarbene Hohlglasperlen mit Bouillon-Draht, (c) gold- und silberfarbene Hohlglasperlen mit gebrochenem Bouillon-Draht, (d) gebrochener Draht ohne Perle

Heimproduktion gefertigt (Horn 1995: 88). Krünitz (1788: 651) beschreibt detailliert den Arbeitsplatz der Lampenglasbläser: Unter dem Tisch befand sich ein doppelter lederner Blasebalg, den man mit dem Fuß trat. Als Wärmequelle diente eine kleine Öllampe. Das Ausgangsmaterial, hohl geblasene oder massive Glasröhren, bezogen die Arbeiter in den Glashütten. An der Öllampe konnten keine hohen Temperaturen erzeugt werden, dementsprechend wird von verschiedenen Autoren die Verwendung von niedrigschmelzendem Glas beschrieben (S., L. 1834: 217, Leng 1835: 500, Horn 1995: 93).

Friedrich Körner empfiehlt in seiner 1831 veröffentlichten „Anleitung zur Bearbeitung des Glases an der Lampe zur Herstellung von physikalischen und chemischen Instrumenten“ die Verwendung von Kristallglas. Dieses Glas sei im Gegensatz zu gewöhnlichem weißem Glas vollkommen durchgeschmolzen und weise keine Blasen oder „Steinchen“ auf. Er unterscheidet leichtes und schweres Kristallglas. Als schweres Kristallglas bezeichnet er Bleiglas, hergestellt aus Kieselerde, Pottasche und Mennige. Seinen Ausführungen zufolge ist es jedoch nicht zum Blasen an der Lampe geeignet, da auf der Oberfläche immer ein Anteil Blei reduziert wird. Es bildet sich eine aschegraue Haut, die sich im oxidierenden Teil der Flamme nicht wieder verliert. Geeignet sei ein „wasserhelles“ leichtes Kristallglas, hergestellt aus Kieselerde, Pottasche und Kalk. Anstelle von Pottasche sei auch sehr gut die Verwendung von Natron möglich, doch würden diese Gläser sich durch eine unvermeidliche leichte Färbung ins blaugrüne auszeichnen. Gute leichtflüssige Gläser ließen sich im schwachen Feuer bearbeiten, ohne zu „entglasen“, wodurch sie ihre Schmelz- und Dehnbarkeit verlieren würden. Körner schätzt die Röhren aus den Hütten im Thüringer Wald und im Harz. Röhren aus böhmischen Hütten hingegen neigen seiner Erfahrung nach eher zum Entglasen (Körner 1831: 31–36).

Die Ähnlichkeit der Hohlglasperlen zu Christbaumkugeln ist nicht nur durch ihre Größe gegeben, sondern auch durch eine Verspiegelung. Sie wurden in der frühen Zeit mit geschmolzenem Blei oder einer Mischung aus Blei, Zinn und Zink ausgeschwenkt (Claassen 1996: 38). Leng beschreibt die Verwendung von Zinn, das direkt nach dem Blasen an der Lampe auf das Kugellinnere appliziert wurde (Leng 1835: 505). Erst Mitte des 19. Jahrhunderts stellte dann Justus Liebig das nasschemische Verfahren zur Vergoldung und Versilberung von Glas als Alternative vor (Liebig 1856: 199). Das Versilbern beruht auf der Reduktion von Silber aus einer Silbernitratlösung und wurde sehr schnell für die Perlenherstellung verwendbar gemacht (Classen 1996: 41).

Mit 34 beprobten Exponaten präsentiert die Objektgruppe der Brautkronen die zweitgrößte Gruppe in dieser Bestandsaufnahme (Tabelle 3.8). Da die Hohlglasperlen meist verspiegelt oder kaltbemalt und zudem mit Staub bedeckt sind, fällt es oft schwer, den Erhaltungszustand des Glases zu klassifizieren. Es konnten nur wenige augenfällige Hinweise wie ein ausgeprägtes Crizzling oder Tropfenbildung beobachtet werden. Die Instabilität des Glases wird vielmehr durch die Metallkorrosionsprodukte offensichtlich, die sich an Drähten, Pailletten oder Metallfolien in Kontakt zum Glas bilden (Abbildung 3.20).

Goldfarbene Perlen aus gelbem verspiegeltem Glas und silberfarbene Perlen, aus farblosem Glas gefertigt, konnten am häufigsten als Ursache für die Metallkorrosion ausgemacht werden. Liegen Perlen instabiler und stabiler Glaszusammensetzung direkt beieinander, lässt sich sehr gut differenzieren, von welchem Glas die Metallkorrosion ausgeht (z. B. Abbildung 3.20, Detail SNM-AG-2416). Neben den Hohlglasperlen wurden, wenn auch seltener, volle Perlen unterschiedlicher Art und kleine Glasfragmente als Zierelemente verarbeitet. Das Glas zeichnet sich hier häufig durch eine stark getrübbte Oberfläche aus.

Bei zahlreichen Brautkronen mussten massive Substanzverluste verzeichnet werden, da die Drähte infolge der glasinduzierten Metallkorrosion vollkommen korrodierten und den Perlen keinen Halt mehr gaben. Gebrochene Drahtschlaufen ohne Perlen und zerbrochene Perlfragmente sind das Resultat. (Abbildung 3.19 d). Bei großen, aufwendig geschmückten Brautkronen kann das Schadensausmaß nur durch eine detaillierte Untersuchung erfasst werden, wie es im Fall der durch Stephanie Wümmers im Rahmen einer Studienarbeit restaurierten Brautkrone aus dem Schwarzwald (vPST-ohne-1, Abbildung 19) möglich war (Wümmers 2013).



Abb. 3.20: Detailaufnahmen von Schadensbildern an Brautkronen aus dem Schweizerischen Nationalmuseum. Regelmäßig wurden korrodierte Drähte aus Kupferlegierungen, Messingfolien oder Bleiverspiegelungen in Kontakt zu Perlen oder Glasfragmenten beobachtet.

Nr.	Objekt / Herkunft / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe der Perlen
BK 1	Brautkrone: Wehntal Zürich (18. Jh.) SNM-AG-2416	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle und an Messingfolie, hier fehlt die Perle
BK 2	Brautkrone: Freiburg, Sensegebiet SNM-IN-156.3	blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle, Bleikorrosion im Inneren eines gelben Glases
BK 3	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-IN-156.7	blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle
BK 4	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-IN-7152.c	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle, Bleikorrosion im Inneren einer silberfarbenen Perle
BK 5	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-LM-1021.c	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu Glasfragment
BK 6	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.) SNM-LM-11605.1	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu orangem Glasfragment
BK 7	Kopfschmuck: ohne Provenienz SNM-LM-11786.b	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu silberfarbener Perle, Bleikorrosion in einer silberfarbenen Perle
BK 8	Brautkrone: ohne Provenienz (18. Jh.) SNM-LM-1290	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu farblosem Glasfragment

Nr.	Objekt / Herkunft / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe der Perlen
BK 9	Brautkrone: ohne Provenienz (um 1850) SNM-LM-18850	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu farblosem Glasfragment, Bleikorrosion im Inneren der silberfarbenen Perle
BK 10	Brautkrone: ohne Provenienz (1800–1850) SNM-LM-190.3	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu violetter, verspiegelter Hohlglasperle, viele Perlen fehlen
BK 11	Brautkrone: ohne Provenienz, (19. Jh.) SNM-LM-19488	grüne und weiße Korrosion an Draht in Kontakt zu farblosen Glasperlen
BK 12	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-LM-19491	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle und zu blauen vollen Perlen
BK 13	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-LM-19495	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle
BK 14	Brautkrone: Wehntal Zürich (1800–1850) SNM-LM-20839.1	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht und Folien in Kontakt zu farblosem Glas, viele Perlen fehlen, Bleikorrosion in verspiegeltem Perlfragment
BK 15	Brautkrone: ohne Provenienz (1800–1850) SNM-LM-24247.1	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle und Messingfolie
BK 16	Brautkrone: Klettgau Schaffhausen SNM-LM-2431	grüne Korrosion an Draht, Bleikorrosion an Verspiegelung in Kontakt zu silberfarbener Hohlglasperle
BK 17	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.) SNM-LM-2462	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle
BK 18	Brautkrone: ohne Provenienz (1750–1850) SNM-LM-2468	grüne Korrosion an Drähten u. a. in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle
BK 19	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-LM-3249.10	blau-grüne Korrosion an Drahtumwicklung eines Blattes, Perle fehlt
BK 20	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.) SNM-LM-3329.3	grüne und gelb-grüne Korrosion an Draht, in Kontakt zu gold- und silberfarbenen Hohlglasperlen
BK 21	Brautkrone: Kanton Aargau (1830–1865) SNM-LM-40066	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle
BK 22	Brautkrone: Kanton Aargau (1830–1865) SNM-LM-40067.1	grüne Korrosion an Draht, vermutlich in Kontakt zu farbloser verspiegelter Hohlglasperle, fehlt heute
BK 23	Brautkrone: ohne Provenienz SNM-LM-4869	grüne Korrosion an Draht, Hohlglasperle fehlt heute
BK 24	Brautkrone: Kanton Zürich (1850–1900) SNM-LM-88606.1	grüne Korrosion an Pailletten in Kontakt zu goldfarbener Hohlglasperle
BK 25	Bräutigamschmuck: Niederbayern (?) (19. Jh.) GNM-TSb-1003	grüne Korrosion an Drahtfassung in Kontakt zu farblosem Glasfragment
BK 26	Trachtenkrone: Oberbayern (19. Jh.) GNM-TSb-1054	grüne Korrosion an Drahtfassung in Kontakt zu blauem Glasstein
BK 27	Brautkrone: Pohlgöns (1875–1895) GNM-KI-4143, KI-4149	blau-grüne Korrosion an Draht, Bleikorrosion in Perlen aus farblosem, blauem und grünem Glas
BK 28	Brautkrone: Schwarzwald (vor 1896) vPST-ohne-1	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht, Pailletten und Messingfolien in Kontakt zu blauen, gold- und silberfarbenen Hohlglasperlen, Bleikorrosion in verspiegelten Perlen
BK 29	Brautkrone: Schaumburg (um 1900) vPST-ohne-2	blau-grüne Korrosion an Pailletten und Draht, in Kontakt zu gold- und silberfarbenen Hohlglasperlen
BK 30	Brautkrone: Schwarzwald (?) AM-9483	grüne Korrosion an Pailletten und Draht, in Kontakt zu violetten verspiegelten Hohlglasperlen
BK 31	Brautkrone: Schwarzwald (?) AM-9480	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu gelbl. Hohlglasperle, Bleikorrosion im Inneren der Perle
BK 32	Brautkrone: Schwarzwald (?) (19. Jh.) FMVS-14339	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu facettierten silberfarb. Hohlglasperlen
BK 33	Brautkrone: Schwarzwald RMK-V199	grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu farbloser verspiegelter Perle
BK 34	Trachtenhaube: Kurland (19. Jh.) LNVM-CVVM-14070	grüne Korrosion an Metallperlen in Kontakt zu weißen stabförmigen Glasperlen

Tab. 3.8: Übersicht der untersuchten Brautkronen (BK)

Neben der Kupferkorrosion konnte an den Brautkronen ein zweites Korrosionsphänomen beobachtet werden, das ebenfalls von den Hohlglasperlen ausgeht: Diese Korrosion betrifft die Bleilegierung, die zum Verspiegeln der Perlen eingebracht wurde. An der prunkvollen Brautkrone aus Pohlköns in Hessen (GNM-KI-4143 / KI-4149) aus der Sammlung Oskar Kling des Germanischen Nationalmuseums kann sehr gut beobachtet werden, dass zahlreiche Perlen nicht mehr vollständig verspiegelt erscheinen. Ein Teil des Metalls hat sich in weiße Korrosionsprodukte umgewandelt (Abbildung 3.21). Diese Umwandlung konnte, in unterschiedlichem Ausmaß, auch an anderen Brautkronen festgestellt werden. Fragmente von zerbrochenen Perlen, die bei vielen Brautkronen zur Verfügung standen, ermöglichten die Untersuchung dieses Korrosionsphänomens (vgl. Kapitel 4.8).

Die ausgesprochen hohe Gefährdung der Brauthauben wurde bereits durch den Survey von Isabel Keller (2013: 98 f.) offensichtlich, die an jedem zweiten Exemplar Schäden durch glasinduzierte Metallkorrosion beobachtete. Von den 34 Brauthauben, die Keller als betroffen eingruppierte, konnten an 24 Objekten Proben entnommen werden.

Im Germanischen Nationalmuseum wurden stichprobenartig nur an drei Brautkronen Proben entnommen. In Anbetracht der umfangreichen Bestände der Sammlung Oskar Kling zur ländlichen Kleidung mit zugehörigen Accessoires ist davon auszugehen, dass hier vergleichbare Schäden auch an weiteren Stücken anzutreffen sind. Tabelle 3.8 führt Brautkronen aus verschiedenen Museen auf.

Auch an anderer Stelle wird von Schäden an Brautkronen durch Metallkorrosion berichtet: Im Badischen Landesmuseum Karlsruhe wurden 50 Exponate im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht. Die Diplomandin beobachtete an nahezu allen Stücken weiße bis blau-grüne Korrosionsprodukte, insbesondere an Drähten in Kontakt zu Glas (Wolter 2009: 18). Wolter formuliert allerdings keine kausale Abhängigkeit im Sinne der glasinduzierten Metallkorrosion. Dennoch kann angenommen werden, dass das Schadensausmaß dieses Bestandes dem im Schweizerischen Nationalmuseum entspricht.

Wie weit verbreitet das Schadensphänomen an Kopfbedeckungen ländlicher Kleidung ist, zeigt auch die Trachtenhaube (LNHM-CVVM-14070) des Latvia National History Museum in Riga. Materialtechnische Untersuchungen zu Glas- und Metallkomponenten dieser Trachtenhaube wurden in Form eines Posters auf der Tagung des International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC) in Wien präsentiert (Tuna und Saulesleja 2012: 388). Die Möglichkeit, dass es sich bei dieser Haube um eine glasinduzierte Metallkorrosion handelt, wurde während des Kongresses diskutiert und später durch Analysen in Stuttgart bestätigt (vgl. Anhang Kapitel 8.2, Tabelle 8.6).



Abb. 3.21: Brautkrone aus Pohlgöns, 1875–1895, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. GNM-KI-4143, KI-4149, Detailaufnahmen dieser ausgesprochen großen Brautkrone verdeutlichen das Ausmaß der Schäden an den mit Bleilegerungen verspiegelten Perlen.

3.3.7 Christbaumschmuck

Im Thüringer Wald wurde Christbaumschmuck aus Glas seit der Mitte des 19. Jahrhunderts produziert. Und auch in Gablonz, wo seit dem 18. Jahrhundert eine eigenständige Glaswarenschmuckherstellung florierte, waren die Voraussetzungen für eine Herstellung von Christbaumschmuck optimal (Metzger und Tremmel-Endres 1996: 66, 84).

Die Objektgruppe Christbaumschmuck umfasst 18 Glasobjekte. Die Mehrzahl, 13 Exemplare, stammt aus dem Schweizerischen Nationalmuseum (SNM). Darüber hinaus konnten Objekte aus dem Museum für Glaskunst in Lauscha (MGL), dem Germanischen Nationalmuseum (GNM) und dem Corning Museum of Glass (CMOG) untersucht werden (Tabelle 3.9).

Nr.	Objekt / Datierung / Museum/ Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe Glas
CBS 1	Kugel „becherförmig“ (um 1885) SNM-LM-70317-1	grüne und weiße Korrosion an leonischem Draht, farbloses Glas mit gelblicher Beschichtung (organische Substanz)
CBS 2	Kugel eiförmig mit goldfarb. Perlen (um 1885) SNM-LM-70317-2	grüne und weiße Korrosion an leonischem Draht, farbloses Glas mit gelblicher Beschichtung (organische Substanz)
CBS 3	Kugel eiförmig mit rosa Perlen (um 1885) SNM-LM-70317.3	blau-grüne Korrosion an leonischem Draht, farbloses Glas mit gelblicher Beschichtung (organische Substanz)
CBS 4	Kugel mit rosa Fassung (um 1885) SNM-LM-70317-4	blau-grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zu kleiner verspiegelter Perle
CBS 5	Kugel, Doppelkegel (um 1885) SNM-LM-70317.5	blau-grüne Korrosion an leonischem Draht, farbloses Glas mit gelblicher Beschichtung (organische Substanz)
CBS 6	Kugel "Tannenzapfen" (um 1885) SNM-LM-70317.7	grüne und blau-grüne Korrosion an leonischem Draht, farbloses Glas mit „Kunstschnee“ Beschichtung
CBS 7	Kugel mit rosa Fassung (um 1885) SNM-LM-70318.1	weiße Korrosionsprodukte an Draht in Kontakt zu rot beschichtetem Glas
CBS 8	Kugel mit roter Fassung (um 1885) SNM-LM-70318.2	weiße und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu rot- glänzend beschichtetem Glas
CBS 9	Kugel, grün; (um 1885) SNM-LM-70318.3	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu grünlich- verspiegeltem Glas
CBS 10	Kugeln, farblos (20. Jh.) SNM-LM-70321.1	blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu farblos- verspiegeltem Glas
CBS 11	Girlande mit Kugel (20. Jh.) SNM-LM-70321.2	blau-grüne Korrosion an Lametta in Kontakt zu farblos- verspiegeltem Glas
CBS 12	Horn (1900-1910) SNM-LM-71220	weiße, grüne und blau-grüne Korrosion an Messingblech in Kontakt zu farblos-verspiegeltem und Glas, beginnendes Crizzling
CBS 13	Kugel, goldfarben (1935) SNM-LM-72958	weiße Korrosion an Messingverschluss in Kontakt zu gelbem Glas
CBS 14	Christbaumspitze (1965/70) MGL-C-601	grüne Korrosion an leonischem Draht in Kontakt zu farblos- verspiegeltem Glas
CBS 15	Kugel, goldfarben (um 1900) MGL-C-148	grüne und blau-grüne Korrosion an Metallverschluss in Kontakt zu gelbem Glas
CBS 16	Kugel, grün MGL-C-1051	blau-grüne Korrosion an Metallverschluss in Kontakt zu grünem Glas
CBS 17	„Haus“, farbloses Glas GNM-3687	blau-grüne Korrosion an Lametta in Kontakt zu farblosem Glas, beginnendes Crizzling,
CBS 18	Kugel, blau CMOG-2011.4.145	blau-grüne Korrosion an Metallverschluss in Kontakt zu blauem Glas

Tab. 3.9: Übersicht des untersuchten Christbaumschmucks (CBS)

Die klassische Form des gläsernen Christbaumschmucks ist die an der Lampe geblasene Kugel. Es besteht aber eine große Vielfalt an möglichen Formen, wie becherförmige oder eiförmige Objekte, Glasarbeiten in Gestalt von Tannenzapfen, Hörnern, Häusern und Vielem mehr.

Zwei Konvolute von Christbaumschmuck aus dem Schweizerischen Nationalmuseum (SNM-LM-70317 und SNM-LM-70318) datieren um 1885 und stehen stellvertretend für frühe Arbeiten, die vermutlich in Böhmen hergestellt und dann in Zürich vertrieben wurden. Die hohlen Glaskörper sind aufwendig mit feinen gold- und silberfarbenen Drähten verziert. Eine organische, gelbliche Beschichtung hält die Drähte in Position. Metzger und Tremmel-Endres (1996: 88) berichten, dass die Gläser zunächst in Gelatinefarben getaucht und anschließend mit den Drähten umspinnen wurden.

Bei den Drähten handelte es sich um sogenannte leonische Ware. Gold- und Silberdrähte wurden seit dem 16. Jahrhundert in León (Spanien) durch günstigere vergoldete oder versilberte Kupferdrähte ersetzt. Vergoldete Silberdrähte wurden später auch als „echte leonische Drähte“, veredelte Kupferdrähte als „unechte leonische Drähte“ bezeichnet. Eine ausführliche Darstellung zur Herstellung und Verbreitung der leonischen Ware, zu der auch Pailletten, Lametta oder Borten zählen, gibt Rawitzer (1988).

Die Kupferkorrosion an leonischer Ware zeigt sich heute an den Berührungspunkten zum Glas und breitet sich von dort aus. Der organische Überzug fördert vermutlich den Korrosionsprozess. Die Gefahr, durch die Metallkorrosion Substanz zu verlieren, ist sehr hoch, da die Drähte äußerst fragil und fein sind (Abbildung 3.22). Ähnlich wie bei Hohlglasperlen ist es auch bei dem Weihnachtsschmuck nicht immer möglich, den Erhaltungszustand des Glases einzuschätzen. Vielfach sind die Glaskörper farbig gefasst oder von innen verspiegelt.

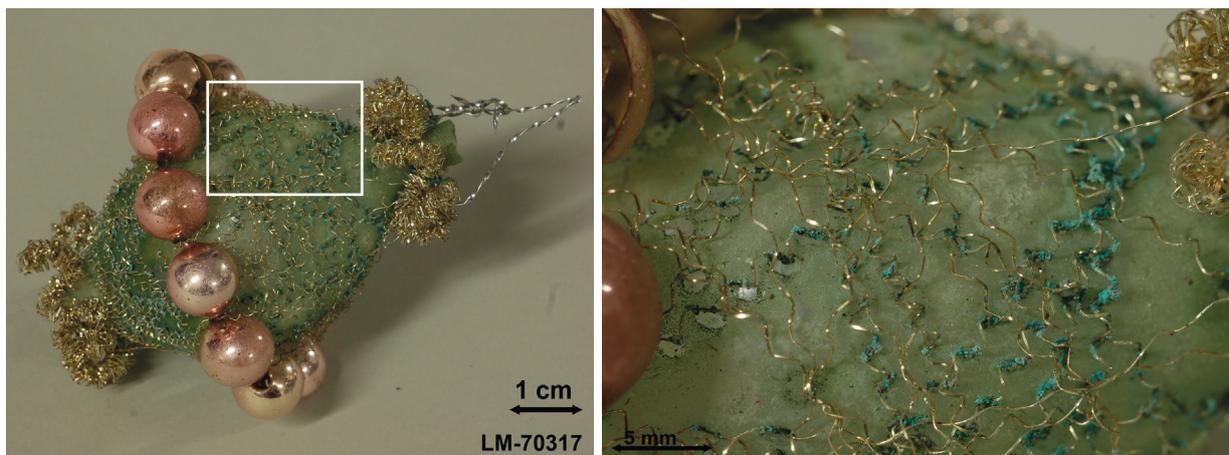


Abb. 3.22: Christbaumkugel, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM 70317.3

Bei einem Glasobjekt in Form eines Hauses (GNM-3687) weist die Kupferkorrosion auf dem Lametta, mit dem das Innere des Körpers gefüllt ist, auf die Instabilität des Glases hin. Auf der Glasoberfläche ist ein beginnendes Crizzling zu beobachten (Abbildung 3.23).

Eine sehr intensive Korrosion mit weißen und grünen Korrosionsprodukten zeigt auch ein kleines Messingblech. Es dient als Verschluss des Schalltrichters an einem Horn (SNM-LM-71220) aus verspiegeltem, farblosem Glas. Die Schädigung des Glases ist durch eine trübe Oberfläche mit Crizzling deutlich erkennbar. Die Verspiegelung ist ebenfalls beschädigt (Abbildung 3.24).

An einfachen runden Kugeln zeigt sich die Kupferkorrosion in der Regel an den Verschlusskappen. Veränderungen an Verspiegelungen sind, im Vergleich zu Schäden an den Hohlglasperlen der Brautkronen, nur in geringem Ausmaß wahrzunehmen.

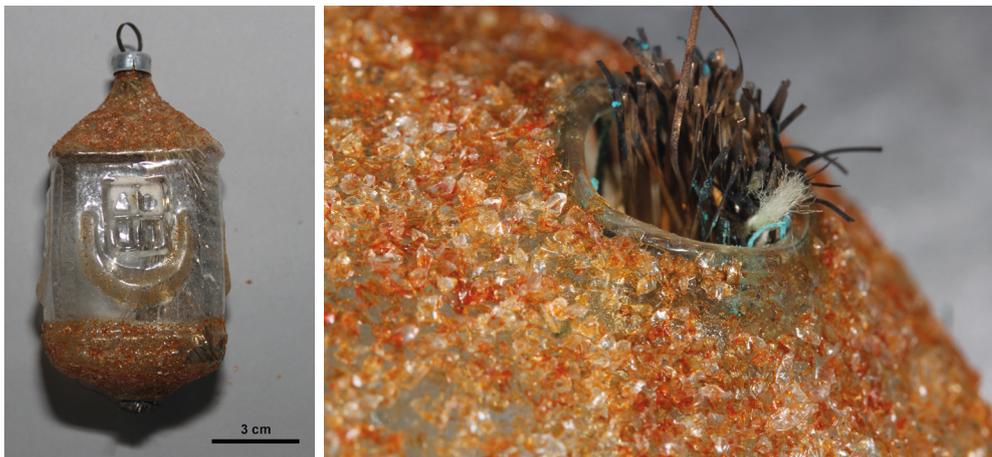


Abb. 3.23: Christbaumschmuck in Form eines Hauses, gefüllt mit Lametta, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. 3687



Abb. 3.24: Christbaumschmuck in Form eines Horns, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. 71220



Sarah Zwanziger verweist in ihrer Diplomarbeit zu Christbaumschmuck aus der Sammlung des Historischen Museums Basel vereinzelt auf Schäden durch Metallkorrosion an Drähten und Verspiegelungen (Zwanziger 2007). Die Schäden an den Verspiegelungen werden durch zahlreiche Abbildungen illustriert. Abbildung A-76 zeigt Kupferkorrosion an leonischen Drähten in Kontakt zu Glas, wie sie auch an den Züricher Stücken beobachtet werden konnte.

Ein hohes Gefahrenpotential für den Christbaumschmuck durch die glasinduzierte Metallkorrosion besteht insbesondere für Stücke, die mit leonischem Draht umspinnen wurden. Korrodierte Drähte brechen und lösen sich vom Glaskörper. Die Korrosion von Lametta und Verschlusskappen stellt eine geringere Gefahr dar, weil sie nicht zwangsläufig mit Substanzverlust verbunden ist.

3.3.8 Reliquiare und Klosterarbeiten

Der Werkstoff Glas eignet sich hervorragend für die Imitation von Edelsteinen. So erstaunt es nicht, dass Johannes Kunckel in seiner 1679 veröffentlichten „Ars vitraria experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst“ zahlreiche Vorschriften für die Herstellung von Edelsteinen nennt. In Kunckels Schrift, die das Buch von Antonio Neri übersetzt und kommentiert, heißt es zur Einführung des 75. Kapitels, dass man Edelsteine so genau nachahmen könne, dass sie die echten an Farbe, Glanz, Politur und Schönheit überträfen, lediglich die Härte sei auszunehmen (Kunckel 1679: 103).

Biron und Cannella (2003) untersuchen Edelsteinimitationen, die heute an zahlreichen mittelalterlichen Goldschmiedearbeiten nachgewiesen werden können, häufig neben echten Edelsteinen. Glassteine waren kostengünstiger, sie galten jedoch nicht als minderwertig. Ging ein Edelstein verloren, konnte er durchaus gegen einen Glasstein ersetzt werden. Wenn der Glasstein dem Original in Form und Farbe entsprach, wurde ihm der gleiche symbolische Wert zugeschrieben. Zur Identifizierung der Gläser orientieren sich Biron und Cannella an der Schrift „Tresorier de philosophie naturelle des pierres precieuses“, die von Jean d’Outremeuse aus Lüttich bereits Ende des 14. Jahrhunderts verfasst wurde. Aus den Anleitungen von d’Outremeuse geht hervor, dass er reine Rohstoffe für die Herstellung der Gläser schätzt. Er empfiehlt, wie auch später Neri und Kunckel, die Verwendung von Bergkristall, dem nach dem Zerkleinern Flussmittel zugegeben wird. Genannt werden sowohl natrium- als auch kaliumhaltige Flussmittel, auch die Verwendung von Mischungen sei möglich. Die Schrift ist eine der ersten, die die Verwendung von Weinstein erwähnt. Er führt darüber hinaus die Zugabe von Bleioxid zu Bergkristall oder Glas auf. Bleisilikatgläser besitzen einen niedrigen Schmelzpunkt, lassen sich gut schleifen und polieren und zeichnen sich durch ihre hohe Brillanz aus. Beim Vergleich der Glaszusammensetzung von Edelsteinimitationen mittelalterlicher Goldschmiedearbeiten mit Rezepten von d’Outremeuse kommen die Autoren der Studie jedoch zu dem Ergebnis, dass die Verwendung von Bergkristall oder Bleisilikatglas nur in Ausnahmefällen nachweisbar ist. Kaliumhaltige Flussmittel fanden sich ebenfalls nur in zwei Gläsern. In den meisten Fällen wurden Natriumsilikatgläser für die Edelsteinimitationen verwendet, die in ihrer Zusammensetzung dem Email aus Limoges der Zeit entsprachen. Die Goldschmiede verwendeten demzufolge die Materialien, die ihnen zur Verfügung standen und legten weniger Wert auf die optische Wirkung der Glassteine (Biron und Cannella 2003).

Noch im frühen 19. Jahrhundert galt Bergkristall als optimaler Rohstoff für die Herstellung von Edelsteinimitationen. Leng führt 1835 eine ganze Reihe von Rezepten auf. Als Grundlage enthalten sie Bergkristall oder gereinigten Sand, Mennige oder Bleiweiß, Ätzkali (Kaliumhydroxid) oder calzierte Pottasche sowie Borax und Arsenik (Leng 1935: 448–470).

Im Rahmen der Bestandsaufnahme für diese Arbeit wurden neun Reliquiare untersucht, die reich mit Edelsteinen und Edelsteinimitationen verziert sind (Tabelle 3.10). Der Schrein des heiligen Godehard aus dem 12. Jahrhundert und das Kopfreliquiar des Jakobus von Nisibis aus dem 14. Jahrhundert stammen aus dem Besitz des Dommuseums Hildesheim. Am Godehardschrein wiesen zwei Steinfassungen intensive Kupferkorrosion auf (Abbildung 3.25). Die zugehörigen Gläser waren außergewöhnlich stark geschädigt, wie zerklüftete Oberflächen, Risse im Überfang eines Steins und kristalline Ausblühungen auf der Glasoberfläche erkennen ließen. Sie wurden im Rahmen von umfangreichen Restaurierungsmaßnahmen am Schrein demontiert und in Stuttgart untersucht. Vermutlich wurden die zwei Cabochons im 18. Jahrhundert appliziert, denn aus der Geschichte des Schreins geht hervor, dass ein Teil der Edelsteine 1538 geraubt und erst 1769 ersetzt wurde (Brandt 2001: 185).

Drei Cabochons am Kopfreliquiar des Jakobus von Nisibis wiesen ähnlich schlechte Erhaltungszustände der Gläser auf. Kennzeichnend waren hier die kristallinen Ausblühungen auf den Glasoberflächen (vgl. Kapitel 4.13), wohingegen die Metallkorrosion als sehr gering eingestuft wurde.

Nr.	Objekt / Datierung / Eigentümer / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand und Farbe Glas
RK 1	Schrein des heiligen Godehard (12. Jh.) DMH-390	blaue und blau-grüne Korrosion an Fassungen eines blauen und grünen Cabochons, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling und Risse
RK 2	Kopfreliquiar, Jakobus v. Nisibis (14. Jh.) DMH-DS40	geringe Kupferkorrosion an Fassungen, Ausblühung auf roten und blauen Cabochons
RK 3	Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian (um 1740) SQKT-83W17632.1	blau-grüne Korrosion an Drahtfassung zweier gelber Steine, Glas zeigt Risse und Auflagerungen
RK 4	Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian (um 1740) SQKT-83W17632.2	blau-grüne Korrosion an Drahtfassung zweier gelber Steine, Glas zeigt Risse und Auflagerungen
RK 5	Schädelreliquiar, hl. Johanna (um 1723) SQKT-93W19028	blau-grüne Korrosion an Draht einer weißen Glasperle (Ohring), leichte Korrosion an rosafarbenem facettiertem Stein
RK 6	Reliquienschrein der hl. Theodora (17. Jh.) ZKM-D-064	blau-grüne Korrosion an Drahtfassung eines roten Steins, Glas zeigt leichte Trübung
RK 7	Retabelreliquiar (1605) AM-11551	blau-grüne Korrosion an Drahtfassung eines stark geschädigten blauen Steins
RK 8	Reliquien-, Schmuckkasten (13./19. Jh.) GNM-KG-590	blau-grüne Korrosion an Kupferblech in Kontakt zu farblosen und roten Cabochons
RK 9	Reliquiar Sixtus V (14.–16. Jh.) MSG-S-1777.1	blau-grüne Korrosion in Kontakt zu Email und Glas, jedoch auch auf Metalloberflächen ohne Glaskontakt

Tab. 3.10: Übersicht der untersuchten Reliquiare (RK: Reliquiare und Klosterarbeiten)



Abb. 3.25: Schrein des heiligen Godehard, 12. Jh., Dommuseum Hildesheim, Inv. Nr. 390. (a) blauer Schmuckstein, (b) grüner Schmuckstein

Im ehemaligen Benediktinerkloster Tegernsee (SQKT) wurden 19 barocke Reliquiare begutachtet. Verglichen mit der großen Menge der gefassten Steine (mehrere hundert), die an diesen Reliquiare verarbeitet wurden, erscheint die Anzahl der betroffenen Glassteine gering. Dieser Umstand ist mit der hohen Qualität der verarbeiteten Materialien zu begründen. Lahn, Drähte, Fassungen und andere Metallapplikationen sind in den meisten Fällen aus vergoldetem Metall gearbeitet, das kaum Anlaufspuren aufweist. Die Oberfläche der farbigen Schmucksteine erschien, bis auf wenige Ausnahmen, glänzend und makellos. An zwei Reliquierschreinen waren die Fassungen der orangefarbenen Glassteine beschädigt. Das Ausmaß der Metallkorrosion war hier allerdings zu gering für eine Probenentnahme, ohne eine Demontage der Steine durchzuführen. Ausgeprägter zeigte sich das Korrosionsphänomen um die gelben Steinen an zwei Pyramidenreliquiare (SQKT-83W17632.1 und SQKT-83W17632.2). In jedem dieser Reliquiare wurden jeweils nur zwei gelbe Steine verarbeitet, gleichwohl zeigten alle vier Fassungen und umliegende Applikationen intensive Kupferkorrosion. Die Gläser wiesen Risse auf; an ihren Oberflächen haften Verschmutzungen bzw. Ausblühungen, was auf einen zeitweise feuchten Oberflächenfilm deutet (Abbildung 3.26).



Abb. 3.26: Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian, um 1740, St. Quirinus, Kloster Tegernsee, Inv. Nr. 83W17632

Bei dem Schädelreliquiar der heiligen Johanna (SQKT-93W19028) aus dem ehemaligen Kloster Tegernsee äußerte sich die Korrosion an einem Kupferdraht zur Befestigung der weißen Perle eines Ohrings (Abbildung 3.27). Geringe Korrosionsspuren konnten des Weiteren an einem rosafarbenen facettierten Stein beobachtet werden. Das Reliquiar wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Veronika Disl (2013) untersucht.

Die Schäden an dem Reliquierschrein der heiligen Theodora (ZKM-D-064) aus dem Zisterzienserkloster Magdenau (ZKM) und dem Retabelreliquiar (AM-11551) aus dem Augustinermuseum (AM) in Freiburg entsprechen annähernd den oben beschriebenen. Es wurden hochwertige Materialien verarbeitet und die Glas- und Metallkomponenten sind in gutem Zustand, nur vereinzelt lösten Schmucksteine Metallkorrosion aus. Die Gefahr eines Substanzverlustes besteht vor allem bei Schmucksteinen, die mit Drahtfassungen montiert wurden. Die dünnen korrodierten Drähte brechen, während das Metall bei Zargen- oder Krampenfassungen durch die größere Materialstärke weniger gefährdet ist. Ein vollkommen anderes Bild präsentiert das Reliquiar des Sixtus V aus dem Museo Sistino Vescovile di Montalto Marche (MSV-S-1777.1), das bei einem Studienbesuch des Opificio delle Pietre Dure in Florenz begutachtet werden konnte. Im Mittelpunkt dieses aus vergoldetem Silber gefertigten Reliquars stehen



Abb. 3.27: Schädelreliquiar der heiligen Johanna, um 1723, St. Quirinus, Kloster Tegernsee, Inv. Nr. SQKT-93W19028

Emailarbeiten en ronde bosse, gemeinsam mit Schmucksteinen, Gemmen und Perlen. Eine Restaurierung des Werkes wurde veranlasst, da blau-grüne Kupferkorrosionsprodukte auf den Metalloberflächen beobachtet wurden. Anders als bei den zuvor beschriebenen Schadensbildern, konzentrierten sich die Korrosionsprodukte aber nicht nur um die Email- und Glaskomponenten, sondern verteilten sich über weite Bereiche der Metalloberflächen. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass Rückstände früherer Restaurierungsmaterialien den Schaden verursacht haben (vgl. Kapitel 5.1).

In die Objektgruppe der Reliquiare wurde eine kleine Anzahl von Klosterarbeiten in Form von Andachtsbildern aufgenommen, die in ihrer Ausführung den Arbeiten aus dem ehemaligen Kloster Tegernsee gleichen (Tabelle 3.11).

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
RK 10	Klosterarbeit, „Wachschristkindl“ (18. Jh.) GNM-BA-818	grüne und gelbe Korrosionsprodukte an Drahtfassung in Kontakt zu violetter, facettiertem Stein, Glas craqueliert
RK 11	Klosterarbeit, Andachtsbild (Mitte 18. Jh.) GNM-BA-1981	blau-grüne Korrosion an Drähten roter facettierter Perlen, Glas zeigt Tropfen
RK 12	Klosterarbeit, Andachtsbild (Mitte 18. Jh.) GNM-BA-1982	blau-grüne und gelb-grüne Korrosion an Drähten roter facettierter Perlen, Glas zeigt Tropfen
RK 13	Klosterarbeit RMK-V-500	blau-grüne Korrosion an Drähten in Kontakt zu goldfarbenen Hohlglasperlen, Glas zeigt leichte Trübung, Auflagerungen

Tab. 3.11: Übersicht der untersuchten Klosterarbeiten

Bei der Klosterarbeit mit Wachschriftkind (GNM-BA-818) aus dem 18. Jahrhundert ist die Korrosion an einer Drahtfassung auf die instabile Glaszusammensetzung eines violetten facettierten Steins zurückzuführen (Abbildung 3.28). Die Drähte sind soweit geschädigt, dass sie teilweise gebrochen sind. Ungewöhnlich erscheinen hier die gelben kristallinen Korrosionsprodukte (vgl. Kapitel 4.7). Die Exponate GNM-BA-1981 und GNM-BA-1981 gehören zu einer Serie von Andachtsbildern. An beiden Stücken wurden rote Perlen verarbeitet, die Flüssigkeitstropfen auf ihrer Oberfläche aufweisen. Die Vergoldung der Bouillondrähte in Kontakt zu den Perlen ist stark angelaufen. Es fehlen bereits zahlreiche Perlen, da Drähte aufgrund der Korrosion gebrochen sind (Abbildung 3.29).

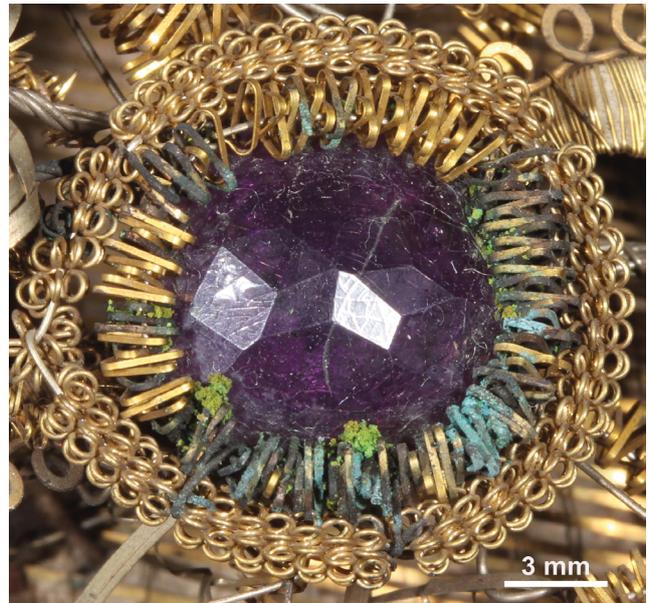


Abb. 3.28: Klosterarbeit, „Wachschriftkind“, 18. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. BA-818

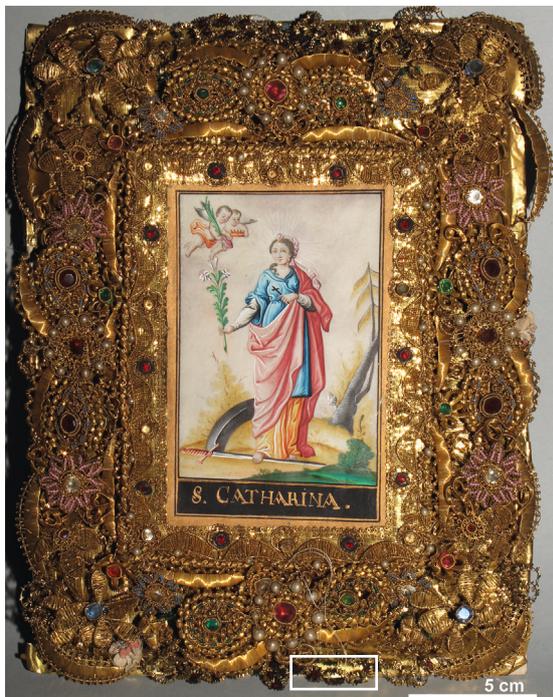


Abb. 3.29: Klosterarbeit, Andachtsbild, Mitte 18. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. BA-1981



3.3.9 Schmuck

Mit 55 beprobten Exponaten bildet Schmuck die größte Objektgruppe dieser Arbeit. Der Begriff Schmuck ist hier sehr weit gefasst und bezieht auch Objekte wie Gürtel, zwei Rosenkränze, eine Krone und ein Glasmedaillon ein.

Bei einem Großteil der Stücke handelt es sich um ländlichen Schmuck des 19. Jahrhunderts, der im Museum für Hamburgische Geschichte (MHG) und im Germanischen Nationalmuseum (GNM) begutachtet wurde. Der Schmuck wurde in der Regel aus Silberlegierungen gefertigt und teilweise vergoldet. Zu den bevorzugten Techniken dieser Arbeiten gehört die Filigrantechnik. Zur farblichen Akzentuierung kamen häufig transparente, facettierte Glassteine in den Farben rot bis violett, blau und grün zum Einsatz. Als Edelsteine wurden nur Granate und vereinzelt Türkise verarbeitet (Behrmann 1985: 16).

Die Exponate des Museums für Hamburgische Geschichte lagerten in einem Rollregalsystem im Kellergeschoss, wodurch sie hohen Belastungen durch Luftschadstoffe und hoher relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt waren (vgl. Kapitel 5.2). Die Schmuckschließen und Hemdspangen, überwiegend als Filigranarbeiten ausgeführt, sind in Tabelle 3.12 aufgeführt.

Die Kupferkorrosion konnte häufig in Kontakt zu opak-blauen oder türkisfarbenen Cabochons beobachtet werden, seltener an facettierten Steinen aus transparentem Glas. Die Oberflächen der Cabochons zeigen mit ihren Craquelés deutliche Anzeichen für eine instabile Glaszusammensetzung (Abbildung 3.30). Zwei Schmuckschließen aus dem Rosgartenmuseum Konstanz (RMK) entsprechen in ihrer Ausführung und auch in ihren Schadensbildern den Hamburger Stücken und wurden in die Tabelle 3.12 aufgenommen.



Abb. 3.30: Schmuckschließe, Filigranarbeit, um 1830, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1913.107



Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe Glas / Zustand
Sch 1	Hemdspange, Filigranarbeit (2. Hälfte 19. Jh.) MHG-1903.2a	blau-grüne und gelb-grüne Korrosion an Fassungen der blauen Cabochons und eines roten facettierten Steins, Glas zeigt leichte Trübung
Sch 2	Hemdspange, Filigranarbeit (2. Hälfte 19. Jh.) MHG-1903.87a	blau-grüne und gelb-grüne Korrosion an Fassungen eines blauen und türkisen, stark craquelierten Cabochons
Sch 3	Schmuckschließe, Filigranarbeit (um 1830) MHG-1913.107	gelb-grüne Korrosion an Fassungen der türkisen, stark craquelierten Cabochons
Sch 4	Hemdspange, Filigranarbeit MHG-1911.54	blau-grüne Korrosion an Fassungen eines blauen facettierten Steins, Glas craqueliert
Sch 5	Schmuckschließe, Filigranarbeit (1840–1850) MHG-1911.63	grüne und blau-grüne Korrosion an Fassung farbiger Steine, auch in weiten Bereichen des Filigrans
Sch 6	Hemdspange, Filigranarbeit (um 1848) MHG-1900,95b	blau-grüne Korrosion an Fassung in Kontakt zum Deckglas einer Miniatur, Glas zeigt leichte Trübung, Auflagerungen
Sch 7	Schmuckschließe, Filigranarbeit (Mitte 19. Jh.) MHG-1911.66	blau-grüne Korrosion an Fassung farbiger facettierter Steine, auch in weiten Bereichen des Filigrans, Glas wirkt intakt oder leicht getrübt
Sch 8	Schmuckschließe, Filigranarbeit (um 1860) MHG-2015-289	blau-grüne Korrosion an Fassung farbiger Steine und in weiten Bereichen des Filigrans, Glas wirkt intakt oder leicht getrübt
Sch 9	Schmuckschließe, Filigranarbeit (1860) MHG-1911.52	blau-grüne Korrosion an Fassung farbiger Steine und in weiten Bereichen des Filigrans, Glas wirkt intakt oder leicht getrübt
Sch 10	Schmuckschließe (um 1850) MHG-1911.296	grüne und blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu bernsteinfarbenen und roten facettierten Perlen, Glas zeigt ausgeprägte Trübung
Sch 11	Schmuckschließe, Filigranarbeit (2. Hälfte 19. Jh.) MHG-1912.23	blau-grüne Korrosion an Fassung farbiger Steine und in weiten Bereichen des Filigrans, Glas wirkt intakt oder leicht getrübt
Sch 12	Schmuckschließe, Filigranarbeit MHG-2015-290	blau-grüne Korrosion an Fassung farbiger Steine und in weiten Bereichen des Filigrans, Glas wirkt intakt oder leicht getrübt
Sch 13	Schmuckschließe, Filigranarbeit RMK-1964/79	blau-grüne Korrosion an Fassungen blauer Cabochons, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling
Sch 14	Schmuckschließe, Filigranarbeit RMK-1964/80	blau-grüne Korrosion an Fassungen blauer Cabochons, Glas zeigt beginnendes Crizzling
Sch 15	Ohrhring MHG-2015-278	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung eines keulenförmigen blauen Glases, leichte Trübung
Sch 16	Ohrringe MHG-2015-275	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassungen der tropfenförmigen blauen Gläser, leichte Trübung
Sch 17	Ohrhring MHG-2015-277	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung eines tropfenförmigen blauen Glases, leichte Trübung
Sch 18	Ohrhring MHG-2015-251	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung eines keulenförmigen dunklen Glases, leichte Trübung
Sch 19	Ohrhring MHG-2015-279	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung eines keulenförmigen rosafarbenen Glases, leichte Trübung
Sch 20	Ohrhring MHG-2015-294	grüne Korrosion an Fassung eines keulenförmigen hell blauen Glases, leichte Trübung
Sch 21	Ohrringe MHG-2015-244-0	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassungen der tropfenförmigen hellblauen Gläser, leichte Trübung
Sch 22	Ohrringe MHG-2015-247-0	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassungen der tropfenförmigen blauen Gläser
Sch 23	Ohrhring MHG-2015-281-3	grüne und blau-grüne Korrosion an Fassung eines opak-weißen Glasfragments, ausgeprägte Trübung
Sch 24	Ohrhring MHG-2015-281-5	blau-grüne Korrosion an Metallring ohne Glas (Aufbewahrungssituation bedingt Kontakt zu Glas)
Sch 25	Rosenkranz MHG-133.00	blau-grüne und gelb-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu bernsteinfarbener facettierter Perle

Tab. 3.12: Schmuck (Sch) aus dem Museum für Hamburgische Geschichte (MHG) und dem Rosgartenmuseum Konstanz (RMK)



Abb. 3.31: Hemdspange, Filigranarbeit, um 1848, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1900,95b

Die Hemdspange MHG-1900,95b wurde mit kleinen Miniaturen verziert, hier zeigte ein Deckglas Merkmale einer instabilen Zusammensetzung, sodass sich eine blau-grüne Korrosion am benachbarten Silber bildete (Abbildung 3.31).

An sechs Schmuckstücken aus Hamburg konzentrierte sich die Metallkorrosion nicht nur unmittelbar auf die Bereiche um die Glassteine. Sie breitete sich auch über die gesamte Oberfläche der Filigranarbeiten aus. Da die facettierten Glassteine intakt wirkten, liegt der Verdacht nahe, dass Rückstände von Reinigungslösungen die Metallkorrosion ausgelöst haben könnten (vgl. Kapitel 5.1).

Zu den Hamburger Exponaten zählt darüber hinaus ein Konvolut von 10 Ohrringen mit tropfen- oder keulenförmigen Glasanhängern. Die Korrosion auf den Fassungen aus einer Kupferlegierung war ungewöhnlich stark und voluminös, wohingegen die Gläser nicht übermäßig geschädigt erschienen. Die Ohrringe waren auf einer Holzfaserplatte montiert, was vermutlich das Ausmaß der Schädigung stark beeinflusst hat (vgl. Kapitel 5.2).

Der ländliche Schmuck aus dem Germanischen Nationalmuseum stammt überwiegend aus der Sammlung Oskar Kling (Tabelle 3.13). Auch hier sind Schäden an Fassungen zu beobachten, die durch opak-türkisfarbene Cabochons verursacht wurden (Abbildung 3.32, 3.34). In Bezug auf Goldschmiedetechniken und auch auf die Art der verarbeiteten Perlen und Steine ist die Auswahl sehr vielfältig.



Abb. 3.32: Vergoldete Ohrringe, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. KI-2011

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe und Zustand Glas
Sch 26	Schmuckschließe GNM-KI-3323	gelb-grüne Korrosion an Fassungen opak-dunkler, facettierter Steine, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling
Sch 27	Gürtel GNM-KI-517	weiße Korrosionsprodukte an Fassungen aus Bleilegierung aller transparent-orangenene Steine, Glas zeigt leichte Trübung
Sch 28	Halskette GNM-KI-2022	weiße, blau-grüne und gelb-grüne Korrosion an türkisen Cabochons, Glas zeigt beginnendes Crizzling
Sch 29	Brautkopfschmuck (2. Hälfte 19. Jh.) GNM-KI-3227	blau-grüne und gelb-grüne Korrosion an Fassungen facettierter oranger Steine, Glas zeigt leichte Trübung
Sch 30	Gürtelschnalle GNM-KI-4841	gelb-grüne Korrosion an Fassungen craquelierter, bernsteinfarbener Steine
Sch 31	Halskette GNM-KI-4994	grüne und gelb-grüne Korrosion an Fassungen, gelbe Steine zeigen ausgeprägtes Crizzling
Sch 32	Ohringe, vergoldet GNM-KI-2011	weiße und grüne Korrosionsprodukte an Fassung türkiser Cabochons, ausgeprägtes Crizzling
Sch 33	Schmuck (schildförmig) GNM-KI-5095	grüne und gelb-grüne Korrosion an Fassungen eines roten Steins, ausgeprägtes Crizzling und starke Trübung
Sch 34	Schmuckschließe GNM-KI-14635	grüne Korrosion an Fassung eines roten Steins, Glas stark getrübt, beginnendes Crizzling
Sch 35	Schmuckschließe GNM-KI-9016	grüne Korrosion an Fassungen roter facettierter Steine, beginnendes Crizzling
Sch 36	Hemdsperre GNM-KI-6190	grüne Korrosion an Fassung bernsteinfarbener Steine mit ausgeprägtem Crizzling
Sch 37	Schmuckschließe, Filigranarbeit GNM-KI-9066	gelb-grüne Korrosion an Fassungen gelber Steine, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling
Sch 38	Schmuckschließe GNM-T-6195	blau-grüne Korrosion an Draht in Kontakt zu blauer Perle, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling
Sch 39	Gürtelschließe (?) GNM-T-3197	weiße Korrosionsprodukte an schwarzem Stein, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling
Sch 40	Halskette GNM-T-6431	blau-grüne Korrosion an Fassung eines facettierten violetten Steins, Glas zeigt beginnendes Crizzling
Sch 41	Rosenkranz GNM-BA-2900	grüne und blau-grüne Korrosion an Filigranperle in Kontakt zu facettierter roter Glasperle, Glas zeigt starke Trübung
Sch 42	Marienkrone (13.–16. Jh., Ungarn oder Italien), GNM-KG-645	blau-grüne Korrosion an Fassungen opak-farbloser Cabochons, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling

Tab. 3.13: Der Objektgruppe Schmuck (Sch) zugeordnete Exponate aus dem Germanisches Nationalmuseum (GNM)



Abb. 3.33: Rosenkranz, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. BA-2900, Korrosion an einer Silberlegierung in Kontakt zu roter Perle

Bei dem Nürnberger Schmuck konnte eine ungewöhnliche Beobachtung hinsichtlich der Farbe der Kupferkorrosion gemacht werden. Die Farbe der Korrosionsprodukte variierte sonst meist zwischen blau-grün und grün, in einigen Fällen erscheinen Partikel weißlich. Hier wiesen aber sieben Schmuckstücke ungewöhnlich gelb bis gelb-grüne Korrosionsprodukte auf, deren Kristalle bei der Probenentnahme gut ausgebildet waren (vgl. Kapitel 4.7).

Der Einfluss unterschiedlicher Metalllegierungen auf die Bildung von Korrosionsprodukten veranschaulicht die mehrgliedrige Halskette (GNM-KI-2022) aus der Sammlung Kling. Das Objekt setzt sich aus verschiedenen Elementen zusammen: Während die rechteckigen Platten überwiegend als klassische Filigranarbeit in einer Silberlegierung ausgeführt wurden, handelt es sich bei den kleinen ovalen Plattengliedern um gegossene Elemente (Abbildung 3.34). Die türkisfarbenen Cabochons auf den rechteckigen Platten sind von blau-grüner und gelb-grüner Korrosion umgeben, während bei den Cabochons auf den gegossenen Elementen weiße Korrosionsprodukte auffallen. Es ist anzunehmen, dass hier eine zinkreiche Kupferlegierung zum Gießen der Plattenglieder inklusive der Fassungen verwendet wurde (vgl. Kapitel 4.11).



Abb. 3.34: Element einer Halskette, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. KI-2022

Weitere, in Tabelle 3.14 aufgeführte Schmuckstücke stammen aus dem Schweizerischen Nationalmuseum (SNM, vgl. Abbildung 3.34 und 3.35), der Museumslandschaft Hessen Kassel (MHK) und dem Musée d'ethnographie Neuchâtel (MEN).

Die Objekte aus dem Musée d'ethnographie Neuchâtel lagen, ähnlich wie die Ohrringe des Museums für Hamburgische Geschichte, zum Zeitpunkt der Probenentnahmen direkt auf einer Unterlage aus Holzverbundstoffen (Huber 2014); die Quelle für die Belastung durch Carbonylverbindungen war demzufolge offensichtlich. Eine besondere Situation ergab sich aus der Tatsache, dass eine Halskette mit Glasperlen (MEN-69.15) zufällig auf einem Ohrring (MEN-83.4.1a) lag. Auf der silberfarbenen Metalloberfläche bildete sich in Kontakt zu den Glasperlen eine pulvrige blau-grüne Korrosion. Die instabile Glaszusammensetzung der Glasperlen war gut erkennbar durch die matte Oberfläche mit weißen Ausblühungen (vgl. Kapitel 4.13).

Zu dem ebenfalls hier aufgeführten Glasmedaillon (SKD-IV-74), das ins 17. Jahrhundert datiert und zu dem Besitz der Staatlichen Kunstsammlungen Dresden (SKD) zählt, sind interessante Details zur Objektgeschichte bekannt, die im Kapitel 5.2 referiert werden.

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe Glas
Sch 43	Hutnadel SNM-ohne-1	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung des facettierten bernsteinfarbenen Steins, leichte Trübung
Sch 44	Hutnadel SNM-ohne-2	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung des farblosen geschliffenen Steins, Glas zeigt beginnendes Crizzling
Sch 45	Hutnadel SNM-ohne-3	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung opak-farbiger Steine, leichte Trübung
Sch 46	Hutnadel SNM-LM-40741	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung opak-farbiger Steine, leichte Trübung
Sch 47	Hutnadel MHK-Sch-58b	weiße und blau-grüne Korrosion an Fassung des grünen Steins, Glas zeigt leichte Trübung
Sch 48	Ring MHK-ohne-1	blau-grüne Korrosion in Fassung einer roten Gemme, Glas zeigt Trübung
Sch 49	Anhänger (19. Jh.) MHK-1987.55	blau-grüne Korrosion an Fassung eines facettierten roten Steins, Glas wirkt intakt
Sch 50	Ohrhring MEN-83.4.1a	weiße und blau-grüne Korrosion an Metalloberfläche in Kontakt zu aufliegenden Perlen der Halskette MEN-69.15
Sch 51	Halskette MEN-69.15	blau-grüne Korrosion an Medaillon in Kontakt zu Perlen, verschiedene Farben, Glas zeigt starke Trübung und Auflagerungen
Sch 52	Stirncollier MEN-53.2.19	grüne Korrosion an Fassungen von blauen und grün-blauen Cabochons, Glas zeigt leichte Trübung
Sch 53	Halskette MEN-III.A.559	blau-grüne Korrosion an Kettenelement in Kontakt zu aufliegender roter Perle, Glas zeigt starke Trübung
Sch 54	Halskette, Marokko MEN-III.A.564	blau-grüne Korrosion an Kettengliedern in Kontakt zu bernstein- und türkisfarbenen Perlen, Glas zeigt leichte Trübung
Sch 55	Glasmedaillon (vor 1659) SKD-IV-74	blau-grüne Korrosion an Rahmen in Kontakt zu blauem Glas, Glas zeigt Schlieren

Tab. 3.14: Schmuck (Sch) aus dem Schweizerischen Nationalmuseum (SNM), der Museumslandschaft Hessen Kassel (MHK), dem Musée d'ethnographie Neuchâtel (MEN) und den Staatlichen Kunstsammlungen Dresden (SKD)



Abb. 3.35: Hutnadel, Detail, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. ohne-1



Abb. 3.36: Hutnadel, Detail, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. ohne-2

3.3.10 Knöpfe

Das Schweizerische Nationalmuseum beherbergt eine Knopfsammlung von knapp 2000 Modellen, von denen 374 aus Glas gefertigt wurden und Ösen aus einer Kupferlegierung aufweisen. Isabel Keller klassifizierte bei Ihrem Survey aufgrund der visuellen Begutachtung 73 Modelle, also knapp 20 % als potenziell gefährdet. Wurde glasinduzierte Metallkorrosion beobachtet, betrifft dies in der Regel alle Exemplare eines Modells. Aus diesem Grund wurden nicht die betroffenen Einzelknöpfe gezählt, sondern die Anzahl der Modelle (Keller 2013: 24).

Bei der Probenentnahme im Museum zeigte sich, dass die Probenmenge in vielen Fällen extrem gering war. Repräsentativ für diese Objektgruppe wurden 10 Modelle ausgewählt, die eine Probenentnahme erlaubten (Tabelle 3.15).

Bei acht Modellen handelt es sich um opak-schwarze facettierte Glasknöpfe. Die Glasoberfläche zeigt Schlieren und weiße Ausblühungen (Abbildung 3.37). Die Metallkorrosion an den Ösen ist in unterschiedlichem Maße ausgeprägt. Das wohl intensivste Korrosionsvorkommen wurde auf dem Modell SNM-LM-92629 beobachtet (Abbildung 3.38). Ungewöhnlich ist hier die überwiegend weiße Farbe der Korrosionsprodukte. Es ist anzunehmen, dass die Kupferlegierung einen hohen Zinkanteil enthält.



Abb. 3.37: Knöpfe, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-92626

Abb. 3.38: Knöpfe, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-92629

Leng (1835: 504–505) berichtet von schwarzen Glasknöpfen, die aus sogenannten Knopfsteinen hergestellt würden. Diese Knopfsteine bestünden aus Hornblende, Quarz, Feldspat und ähnlichem und könnten ohne weitere Zusätze zu einem opak-schwarzen Glas geschmolzen werden³. Die facettierte Knöpfe, so erörtert Leng weiter, würden in Formen gegossen, die an eine Art Lichtschere oder Beißzange erinnern. Die Formen ruhen auf Gestellen, die mit Zug- oder Fallwerk versehen sind. Durch Druck mit dem Fuß können die Arbeiter die Formen zusammenpressen.

Vor dem Umzug in das Sammlungszentrum Affoltern wurden die Knöpfe im Textildepot des Schweizerischen Nationalmuseums in geschlossenen Schubladerschränken aus beschichtetem Blech der Marke Lista aus den 1960er Jahren aufbewahrt. Die Schränke enthielten Einbauelemente aus Holz (Keller 2013: 24).

³ Von der Zugabe eines Flussmittels zum Schmelzen der Glasmasse muss auch in diesem Fall ausgegangen werden.

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Farbe und Zustand Glas
KN 1	Knöpfe, schwarz SNM-LM-92626	weiße und grüne Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, opak-schwarzes Glas zeigt Schlieren
KN 2	Knöpfe, schwarz (19. Jh.) SNM-LM-92627	weiße und grüne Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, opak-schwarzes Glas zeigt Schlieren und weiße Ausblühungen
KN 3	Knöpfe, schwarz SNM-LM-92629	weiße und blau-grüne Korrosion an Ösen aus Kupferlegierung, opak-schwarzes Glas zeigt Schlieren und weiße Ausblühungen
KN 4	Knöpfe, schwarz SNM-LM-92630	weiße, grüne und blau-grüne Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, schwarzes Glas wirkt intakt
KN 5	Knöpfe, schwarz SNM-LM-92631	weiße und blau-grüne Korrosion an Ösen aus Kupferlegierung, schwarz opakes Glas leicht getrübt, beginnendes Crizzling
KN 6	Knöpfe, weiß SNM-LM-92645	blau-grüne Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, opak-weißes Glas wirkt intakt
KN 7	Knöpfe, braun SNM-LM-92647	blau-grüne und weiße Korrosion an Ösen aus Kupferlegierung, opak-bräunliches Glas leicht getrübt
KN 8	Knöpfe, schwarz SNM-LM92649	blau-grüne und weiße Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, opak-schwarzes Glas zeigt weiße Ausblühungen
KN 9	Knöpfe, schwarz SNM-LM-93875	weißliche Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, schwarzes Glas leicht getrübt
KN 10	Knöpfe, schwarz SNM-LM-93887	weiße, grüne und blau-grüne Korrosion an Öse aus Kupferlegierung, opak-schwarzes Glas leicht getrübt
KN 11	Knopfpaar, Trachtenschmuck GNM-ohne-1	blau-grüne Korrosion an Fassung aus Silberlegierung, roter transparenter Cabochon zeigt beginnendes Crizzling
KN 12	Knopfpaar GNM-1908	weiße und rote Korrosion an Fassung aus Bleilegierung, farblos facettiertes Glas mit farbigen Folien hinterlegt, Glas erscheint intakt

Tab. 3.15: Übersicht der Knöpfe (KN)

Aus dem Germanischen Nationalmuseum wurden zwei Knopfpaare dieser Objektgruppe begutachtet. Zum einen handelt es sich um ein Knopfpaar aus einer Silberlegierung (GNM-ohne-1) mit Cabochons aus rot transparentem Glas und blau-grünen Korrosionsprodukten (Abbildung 3.39), zum anderen um ein Knopfpaar aus einer Bleilegierung (GNM-1908) mit farblos geschliffenen Steinen, die mit rot gefärbten Metallfolien aus einer Kupferlegierung hinterlegt wurden. Aufgrund von Korrosionsvorgängen erscheint eine der beiden Folien heute grün (Abbildung 3.40). Die weißen Korrosionsprodukte auf der Bleioberfläche beschränken sich nicht auf die Bereiche in Kontakt zum Glas, und es muss diskutiert werden, ob es sich tatsächlich um glasinduzierte Korrosion handelt (vgl. Kapitel 4.8).



Abb. 3.39: Knopfpaar, Silberlegierung, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. ohne-1

Abb. 3.40: Knopfpaar, Bleilegierung, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. 1908

3.3.11 Miniaturmalerei auf Pergament, Elfenbein und Papier

Gemälde in kleinen Formaten wurden häufig auf Pergament, Elfenbein oder Papier in wässrigen Maltechniken mit Aquarell- oder Gouachefarben ausgeführt. Murell (1988) gibt eine Übersicht über die Entwicklung der Miniaturmalerei in England, die dort bereits seit dem 16. Jahrhundert bekannt ist. Pappe (1993, 1995) beschreibt Techniken und Werkstoffe der Miniaturmalerei und stützt sich dabei auf Quellen des 17. bis 20. Jahrhunderts. Schäden an Miniaturmalereien sind eng verbunden mit der Auswahl von Malmaterialien und Bildträgern. Eine besondere Herausforderung bei der konservatorischen Bearbeitung von Miniaturen auf Elfenbein sind kristalline Ausblühungen auf der Malschicht. Thiel (2000) konnte als Hauptbestandteil der Kristalle Magnesiumphosphate nachweisen, die als anorganischer Anteil im Dentin enthalten sind und bei hoher relativer Feuchte auswandern.

Im Kontext der glasinduzierten Metallkorrosion sind die Miniaturmalereien von besonderem Interesse, da sie zum Schutz der empfindlichen Malerei mit Rahmen aus vergoldeten Kupferlegierungen und Deckgläsern versehen wurden. Pappe nimmt an, dass die Kunden die Miniaturen bereits gerahmt vom Miniaturmaler in Empfang nahmen. Empfehlungen zur Verwendung von Deckgläsern sind aus dem späten 17. Jahrhundert bekannt. Die Ausführung der Rahmungen hing vom Verwendungszweck der Miniatur ab. Insbesondere im 16. und 17. Jahrhundert war es beliebt, Miniaturen in Schmuckkapseln zu montieren, sodass sie an einer Kette oder am Armband getragen werden konnten. Als Wandschmuck erhielten die Miniaturen einen inneren Rahmen aus Metall und einen äußeren Holzrahmen. Miniaturen auf Dosendeckeln wurden durch das Deckglas und einen Reif aus Metall gehalten (Pappe 1993: 293). Die Deckgläser wiesen meist eine Wölbung auf, seltener wurden plane Gläser verwendet. Um das Eindringen von Staub zu verhindern, wurden Streifen aus Goldschlägerhaut auf die Kanten des Glases geleimt und bis zur Rückseitenverstärkung geführt (Pappe 1995: 20).

Isabel Keller begutachtete im Schweizerischen Nationalmuseum 75 Miniaturmalereien, an 15 beobachtete sie die Merkmale der glasinduzierten Metallkorrosion (Keller 2013: 42). An zwölf Miniaturen konnten Proben für die Analyse entnommen werden (Tabelle 3.16). Die Metallkorrosion beschränkt sich bei einigen Stücken auf den direkten Kontaktbereich von Glas und Metall, bei anderen Stücken weitet sie sich über die Breite der Metallzarge aus (Abbildung 3.41). Die offensichtliche Verletzung der Vergoldung fällt bei vielen Stücken ins Auge.

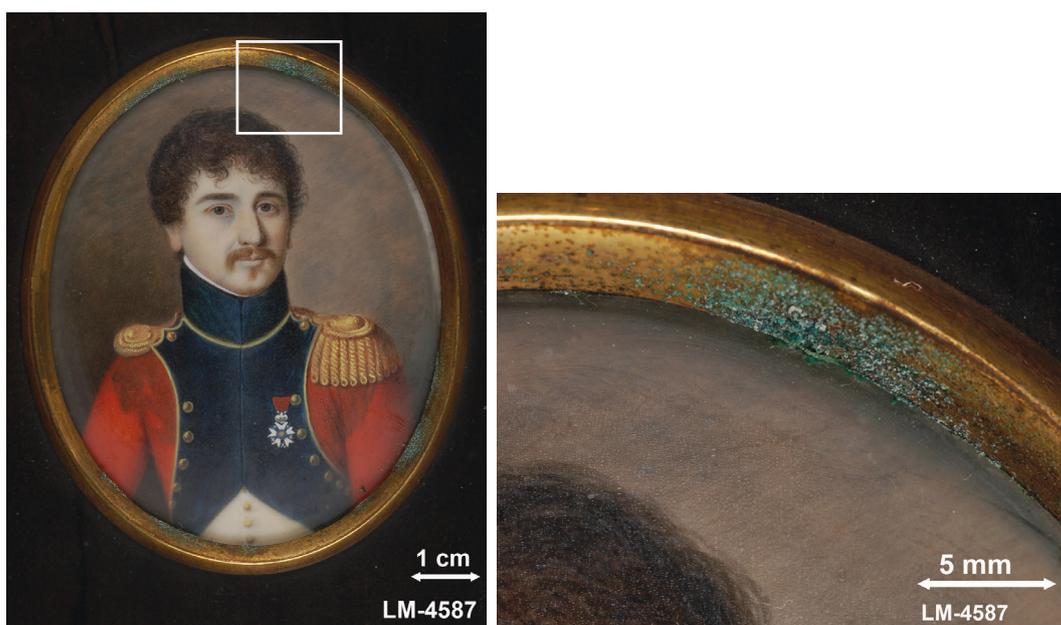


Abb. 3.41: Porträt Hartmann Füssli, Elfenbein, 1800–1810, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-4587

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
MM 1	Porträtminiatur, Pergament (1800-1810) SNM-LM-2582.f	grüne und blau-grüne Korrosion an Messingrahmen, Glas zeigt beginnendes Crizzling, innen Tropfenbildung
MM 2	Porträtminiatur, Pergament(19. Jh.) SNM-LM-4283	grüne und blau-grüne Korrosion an Messingrahmen, Trübung auf Glasoberfläche, Tropfenbildung innen
MM 3	Porträt H. Schweizer, Pergament SNM-LM-4284.1.2	grüne Korrosion an Messingrahmen, Tropfenbildung an Außenseite
MM 4	Porträt Hartmann Füssli, Elfenbein (1800-1810), SNM-LM-4587	grüne Korrosion an Messingrahmen, starke Tropfenbildung an Innenseite des Glases
MM 5	Porträtminiatur, Elfenbein (19. Jh.) SNM-LM-8917	grüne Korrosion an Messingrahmen, Glas zeigt starke Trübung
MM 6	Porträt Veronika Schinz-Scheuchzer, Elfenbein (um 1810) SNM-LM-24143	grüne und weißliche Korrosion an Messingrahmen, Crizzling an Außenseite des Glases, Tropfenbildung an Innenseite
MM 7	Porträt Martin Müller (um 1820) SNM-LM-24215	grüne Korrosion an Messingrahmen, Oberflächenschlieren am Glas, Tropfenbildung an Innenseite
MM 8	Porträtminiatur, Elfenbein (1800-1850) SNM-LM-14686	grüne Korrosion an Messingrahmen, Glas zeigt leichte Trübung, innen Tropfenbildung
MM 9	Hüftbild eines Offiziers (1827-1836) SNM-LM-20477	grüne Korrosion an Messingrahmen, Oberflächenschlieren, starke Tropfenbildung an Glasinnenseite
MM 10	Porträtminiatur (um 1800) SNM-LM-29266	grüne und blau-grüne Korrosion an Messingrahmen, Trübung, beginnendes Crizzling
MM 11	Porträtminiatur, Elfenbein (1804) SNM-LM-55885	grüne Korrosion an Messingrahmen, Glas getrübt, Crizzling, Tropfenbildung innen
MM 12	Porträt Regula Lavater-Usteri (um 1790-1800) SNM-LM-111995	grüne Korrosion an Messingrahmen, Glas zeigt leichte Trübung, beginnendes Crizzling
MM 13	Porträt Prof. Johann Luis, Papier (um 1770) MHG-1900.113h	grüne Korrosion an Messingrahmen, ausgeprägtes Crizzling, Tropfenbildung innen
MM 14	Porträt unbekannter Herr, Elfenbein MHG-1916.130	grüne Korrosion an Messingrahmen, Trübung, Tropfenbildung innen
MM 15	Porträt Carl Gottlieb Berger MHG-1912.439	grüne Korrosion an Messingrahmen, Trübung, Tropfenbildung innen
MM 16	Porträt Henriette Gerlach, Elfenbein (ca. 1820) MHG-1913.264	grüne Korrosion an Messingrahmen, beginnendes Crizzling, Tropfenbildung
MM 17	Rosalie Cohen mit Sohn Albert MHG-1912,452	grüne Korrosion an Messingrahmen, Tropfenbildung innen und außen

Tab. 3.16: Übersicht der Miniaturmalerei (MM) auf Pergament, Elfenbein und Papier

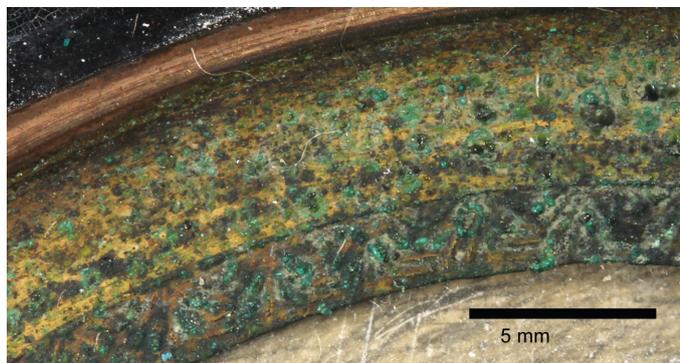
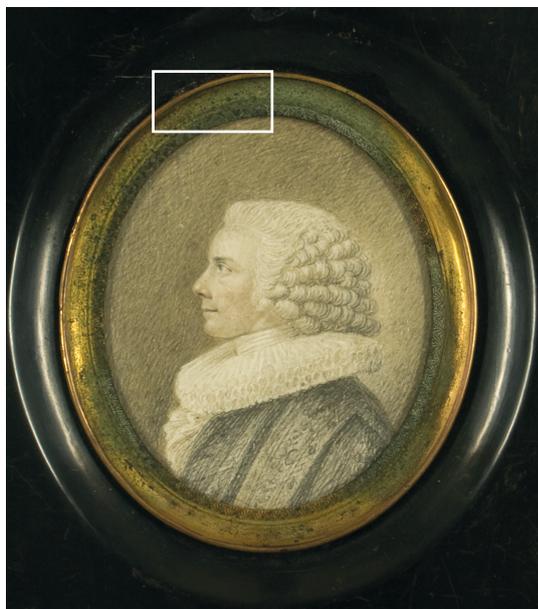


Abb. 3.42: Porträt Prof. Johann Luis, Papier, um 1770, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1900.113h

Fünf weitere Korrosionsproben von betroffenen Miniaturen stammen aus dem Museum für Hamburgische Geschichte (Abbildung 3.42), sie wurden im Rahmen eines Studienprojektes von Angelina Malagoli begutachtet. Dieser Survey umfasste 181 Miniaturen, von denen 116 als gefährdet eingestuft wurden. Schäden durch Metallkorrosion wurden explizit in 13 Fällen aufgeführt (Malagoli 2006: 25, Anhang).

Auch Pappé (1995: 20) beschreibt die Metallkorrosion an Miniaturrahmen und führt die Bildung auf die alkalische Lösung der instabilen Gläser zurück. Die Mehrzahl der Deckgläser ist durch Flüssigkeitstropfen auf der Innenseite gekennzeichnet, während die Außenseite häufig ein Craquelé aufweist. Bei zwei Gläsern wurden bei der Begutachtung auch auf der Außenseite Tropfen dokumentiert. Die alkalische Lösung schädigt nicht nur das angrenzende Metall, sondern stellt auch eine Gefahr für die Malschicht dar. Als Beispiel dafür kann die Miniatur (SNM-LM-2582.f) angeführt werden, bei der die Malschicht durch das Eindringen der alkalischen Lösung aufgeweicht ist (Abbildung 3.43). Als Ursache für die Schädigung der Malschicht durch Kristallausblühungen vermuten verschiedene Autoren (Thiel 2000: 83–84, Krisai-Chizzola 2000: 42, Pappé 1995: 21) die Ausbildung eines „Mikroklimas“ im Innenraum des gewölbten Deckglases. Dieser Eindruck entsteht zum einen durch die scheinbar bevorzugte Tropfenbildung auf der Innenseite, zum anderen durch das Wissen, dass Glas, Malerei und Rückseitenverstärkung mithilfe von Goldschlägerhautstreifen verklebt („versiegelt“) wurden. Thiel belegt durch Laborversuche zur Durchlässigkeit von Goldschlägerhaut, dass auch bei extremen Schwankungen der relativen Feuchte im Innen- und Außenraum vergleichbare Werte gemessen werden können (Thiel 2000: 83 f.). Die vermehrt wahrgenommene Tropfenbildung auf der Innenseite ist demnach darauf zurückzuführen, dass die Außenseite regelmäßiger gereinigt wird. Auf der Innenseite verbleiben die hygroscopischen Salze, die entsprechend ihrer Deliqueszenzfeuchte als kristalline Auflagerung oder Tropfen erscheinen.

Das Gefährdungspotential für Miniaturrahmen durch glasinduzierte Metallkorrosion ist als hoch einzustufen, insbesondere da die Vergoldung in einigen Fällen stark durch die Korrosion der darunterliegenden Kupferlegierung verletzt wurde. Tatsächlich werden geschädigte Deckgläser in der musealen Praxis häufig durch neue Gläser ersetzt (Pappé 1995: 22, Krisai-Chizzola 2000: 39, 42), da Tropfen oder Auflagerungen das Betrachten der Miniaturen behindern und die Malschicht akut gefährden.



Abb. 3.43: Porträtminiatur, Pergament, 1800-1810, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-2582.f



3.3.12 Daguerreotypien

Dieses frühe Fotografie-Verfahren wurde nach ihrem Erfinder Louis Jacques Mandé Daguerre benannt und war von 1839–1850 sehr populär. Als Träger dienten versilberte Kupferplatten, die durch Joddämpfe lichtempfindlich gemacht wurden. Nach dem Belichten, Entwickeln und Fixieren wurden die Fotografien gemeinsam mit einem Passepartout aus Messingfolie sowie einer Glasscheibe zu einem Gehäuse zusammengefügt und mit Klebeband „versiegelt“. Da Silber als weiches Metall sehr leicht mechanisch beschädigt wird, bot das Gehäuse, wie auch bei den Miniaturen, Schutz vor Zerkratzen und vor Staubauflagerungen (Barger und White 2000).

Die Schadensphänomene an den Deckgläsern der Daguerreotypien sind vergleichbar mit jenen der zuvor beschriebenen Miniaturen: Tropfen oder Auflagerungen sind bevorzugt auf der Innenseite zu beobachten. Barger et al. (1989) gehen in ihrer Untersuchung zu Deckgläsern von Daguerreotypien im Gegensatz zu Thiel (2000) davon aus, dass die Feuchtigkeit im Gehäuse eingeschlossen ist. Der pH-Wert des eingeschlossenen Kondensats steigt mit zunehmender Auslaugung von Natrium aus der Glasoberfläche und fördert den Prozess der Glaskorrosion (Barger et al. 1989, 1343–1344).

Barger et al. (1989) klassifizieren eine größere Anzahl von Deckgläsern auf Daguerreotypien zunächst anhand ihrer UV-Fluoreszenz und analysieren dann exemplarisch zehn Objekte. Es wurden überwiegend Natriumsilikatgläser verwendet, bei einem geringeren Anteil wurde Kalium als Flussmittel eingesetzt. Der Anteil an bleihaltigen Gläsern beträgt etwa 5 %. Aufgrund der hohen Kosten ist es ungewöhnlich, letztgenanntes Glas für die Herstellung von Tafelglas zu verwenden. Vermutlich handelt es sich um Spiegelglas oder ein anderes Spezialglas. Auch ist es möglich, dass bleihaltiger Glasbruch in die Glasschmelze eingebracht wurde. Die Autoren resümieren, dass die Gläser nicht aufgrund ihrer optischen Qualität ausgewählt wurden, sondern lediglich aufgrund ihrer Verfügbarkeit (Barger et al. 1989: 1345).

Die glasinduzierte Metallkorrosion an Daguerreotypien entsteht, wenn sich Tropfen der alkalischen Lösung auf der versilberten Kupferplatte oder auf dem Metallpassepartout niederschlagen. Die Sammlung des Museums für Hamburgische Geschichte wurde bis zur Inventarisierung in dem bereits beschriebenen Rollregalsystem aufbewahrt (Kapitel 5.1). Eine Begutachtung im Rahmen eines Studienprojektes führte 2011 zu dem Ergebnis, dass 134 der 169 Exponate akut gefährdet waren. Die Tropfenbildung auf der Glasinnenseite und die Korrosion des Kupferträgers zählten neben Veränderungen der Silberschicht durch Luftschadstoffe zu den wichtigsten Schadensursachen (Hasse 2011: 13). Eine Probenentnahme von Korrosionsprodukten für die Analyse ist nur dann möglich, wenn Daguerreotypien im Zuge von Restaurierungsmaßnahmen geöffnet wurden. Bislang konnten Proben von vier Daguerreotypien aus der Hamburger Sammlung untersucht werden (Tabelle 3.17).

Die blau-grünen Korrosionsprodukte auf dem vergoldeten Passepartout der Daguerreotypie MHG-1936.89 sind sehr auffällig. Die Verteilung und die meist runde Form der Oberflächenveränderungen verdeutlicht, dass der Schaden tatsächlich durch Tropfen der alkalischen Lösung verursacht wurde (Abbildung 3.44).

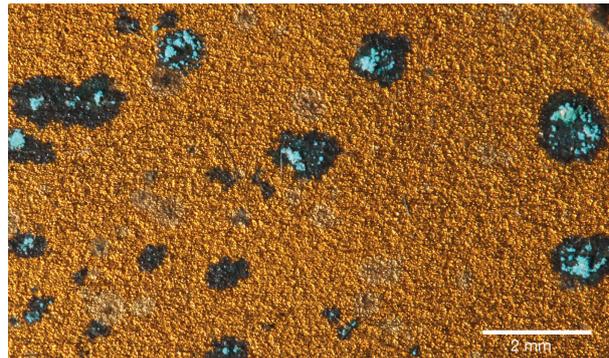
Der Austausch von instabilen Deckgläsern der Daguerreotypien wird kontrovers diskutiert. Aufgrund des hohen Gefährdungspotentials ist es aber auch in diesem Bereich gängige Praxis, die Gläser durch moderne zu ersetzen (Barger und White 2000: 203 f.).

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
DA 1	Dr. med. August Schneidler (2. Drittel 19. Jh.) MHG-1936.89	blau-grüne Korrosion auf Metallpassepartout, Deckglas stark getrübt, Auflagerungen an Innenseite
DA 2	Julius Schofield (um 1860) MHG-1954.20	blau-grüne Korrosion auf Metallpassepartout, Deckglas getrübt, Auflagerungen an Innenseite
DA 3	Eduard Dawid (2. Drittel 19. Jh.) MHG-1931.240	blau-grüne Korrosion auf Metallpassepartout, Deckglas stark getrübt, Auflagerungen an Innenseite
DA 4	Unbekannte Person (2. Drittel 19. Jh.) MHG-1928.12	grüne Korrosion auf Metallpassepartout, Deckglas getrübt, Auflagerungen an Innenseite

Tab. 3.17: Übersicht der Daguerreotypien (DA)



Abb. 3.44: Dr. med. August Schneidler, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1936.89



3.3.13 Taschenuhren

Deckgläser als Schutz der Ziffernblätter tragbarer Uhren sind seit der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts bekannt. Clutton und Daniels (1982) beschreiben als frühe Ausführung kleine Bergkristall-Fenster im Gehäusedeckel, die durch Metallklammern gehalten wurden. Schnell folgen runde Uhrgläser, ebenfalls mit Klammern oder dem sogenannten Glasreif befestigt (Clutton und Daniels 1982: 100). Als Glasreif oder Lünette wird der Metallring des Uhrgehäuses bezeichnet, in den das Deckglas eingebracht wird (Clutton und Daniels 1982: 317).

Als eine der frühen Produktionsstätten für Uhrgläser gilt die 1721 gegründete Glashütte der Brüder Walter in Bitsch bei Götzenbück (Lothringen), in der zunächst Brillengläser und dann auch Uhrgläser hergestellt wurden (Stolberg 1995: 83).

Leng (1835: 505) beschreibt verschiedene Möglichkeiten zur Anfertigung von gewölbten Uhrgläsern. Sie wurden seinen Ausführungen zufolge als Kugelausschnitt aus der geblasenen Glaskugel getrennt oder aber aus „feinem böhmischen Tafelglas“ geschnitten und dann auf erhitzten Formen erweicht.

Glasinduzierte Metallkorrosion konnte an sechs Taschenuhren beobachtet werden (Tabelle 3.18). Bei allen Exemplaren war die instabile Zusammensetzung der Deckgläser anhand der Tropfenbildung auf der Glasinnenseite unmittelbar ersichtlich. Die Metallkorrosion konzentriert sich auf die Lünette und ist in unterschiedlichem Maß ausgeprägt.

Fünf Taschenuhren stammen aus der Sammlung des Germanischen Nationalmuseums. Bei der Uhr (GNM-WI-801) ist die alkalische Lösung auch auf die Uhrzeiger getropft, folglich haben sich dort Korrosionsprodukte gebildet (Abbildung 3.45). Die Ziffernblätter der Uhren sind mit opak weißem Email belegt. Diese Emaillierungen wirken aber in der Regel intakt und sind als Ursache für die Metallkorrosion auszuschließen.



Abb. 3.45: Taschenuhr, 19. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. WI-801

Das Schadensbild bei der Uhr (GNM-WI-ohne-1) unterscheidet sich von den anderen: Das mit drei Emailmedaillons verzierte Ziffernblatt zeigt sowohl Korrosion in den Gravuren des Silberblechs als auch im Randbereich eines Medaillons mit Miniaturmalerei (Abbildung 3.46).

Als sehr voluminös kann die Metallkorrosion an der Taschenuhr (MHG-1899.101b) aus dem Museum für Hamburgische Geschichte bezeichnet werden (vgl. Kapitel 5.1). Die blau-grüne Kupferkorrosion auf der Lünette ist mit relativ großen weißen Partikeln durchsetzt (Abbildung 4.36).



Abb. 3.46: Taschenuhr, 19. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. WI-ohne-1

	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
TU 1	Taschenuhr MHG-1899.101b	blau-grüne und weiße Korrosion an Lünette aus vergoldeter Kupferlegierung, Glas zeigt Trübung; Tropfenbildung auf Innenseite
TU 2	Taschenuhr GNM-KI-9281	blau-grüne und grüne Korrosion an Lünette aus Silberlegierung, Tropfenbildung auf Innenseite des Deckglases
TU 3	Taschenuhr (19. Jh.) GNM-WI-801	blau-grüne und grüne Korrosion Lünette und Uhrzeiger aus vergoldeter Kupferlegierung, Tropfenbildung auf Innenseite des Deckglases
TU 4	Taschenuhr (19. Jh.) GNM-WI-2031	grüne Korrosion an Lünette aus Silberlegierung, Tropfenbildung auf Innenseite des Deckglases
TU 5	Taschenuhr (1810–1830) GNM-WI-950	blau-grüne Korrosion an Lünette aus Silberlegierung, Tropfenbildung auf Innenseite des Deckglases
TU 6	Taschenuhr (19. Jh.) GNM-WI-ohne-1	blau-grüne Korrosion an Zifferblatt und Lünette aus Silberlegierung, auch an Emailmedaillon, Tropfenbildung auf Innenseite des Deckglases

Tab. 3.18: Übersicht der Taschenuhren (TU)

3.3.14 Brillen

Die Materialkombination Glas und Metall ist auch bei Brillen mit Metallfassungen anzutreffen. In der frühen Zeit der Brillen, deren Gebrauch seit dem 13. Jahrhundert bekannt ist, wurden Fassungen verschiedenster Formen zunächst aus Holz, Horn oder Leder gefertigt. Die Entwicklung der Brillenherstellung ging vom Glasmacherzentrum Venedig aus (Rossi 1989: 15, Kuisle 1997: 17). Um 1500 sind in Deutschland Nürnberg und auch Regensburg für das Brillenmacherhandwerk bekannt. Das Glas zur Herstellung wurde aus böhmischen Hütten bezogen. Für bestimmte Linsenarten war jedoch das venezianische Glas wesentlich besser geeignet, sodass der Nürnberger Rat durch eine Ausnahmeregelung die Einfuhr der Ware genehmigte (Rossi 1989: 39, 42).

Pflugk (1958: 68) referiert über einen Absatz aus einer deutschen Brillenmacherordnung um 1500 in dem es heißt: „Zu Brillengläsern darf nur gutes Glas verbraucht werden, insbesondere wird die Verarbeitung von „kiranisch klas“ verboten“. Der Begriff „kiranisch klas“ kann nach Aussage von Pazaurek vermutlich als schlecht entfarbtes, krankes Glas gedeutet werden⁴. Im 17. Jahrhundert wurde in Nürnberg eine einfache Drahtbrille entwickelt, die zunächst aus Messingdraht, später aus versilbertem Kupferdraht (leonischem Draht) in großer Zahl gefertigt wurde (Rossi 1989: 53). Aufgrund von technischen Neuerungen beim Schleifen der Gläser und wissenschaftlichen Erkenntnissen im Bereich der Optik stieg die Qualität von Brillengläsern im 19. Jahrhundert deutlich. Ausführliche Darstellungen zur Entwicklung der Brille liefern Rossi (1989) oder Zeiss et al. (1958).

Leng (1835: 314) empfiehlt für die Herstellung von optischen Instrumenten und Brillen die Verwendung von hochwertigem Spiegelglas. Als Hauptbestandteile führt er neben Sand und Kalk als Flussmittel Natron und Pottasche an. In Frankreich werde ausschließlich Natron verwendet, da es dort preisgünstiger sei und dem Glas mehr Härte und Glanz gäbe. In Deutschland und England verwende man häufiger Pottasche, um ein farbloses Glas zu erhalten. In weiteren Ausführungen zur Herstellung von Spiegelglas nennt Leng die Zugabe von Salpeter, Arsenik (Arsen(III)-oxid), Braunstein und etwas Smalte (Kobaltglas) (Leng 1835: 22, 521 f.).

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
BR 1	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (1850–1900) SNM-LM-36094	blau-grüne Korrosion an Fassung aus versilberter Kupferlegierung, Glas zeigt leichte Schlieren
BR 2	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (1850–1900) SNM-LM-36095	blau-grüne Korrosion an Fassung aus versilberter Kupferlegierung, Glas zeigt leichte Trübung
BR 3	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (1900–1910) SNM-LM-71249	blau-grüne und weiße Korrosion an Fassung aus versilberter Kupferlegierung, Glas zeigt leichte Trübung und Tropfenbildung
BR 4	Brille (19. Jh.) SNM-LM-87042	grüne Korrosion an Fassung aus versilberter Kupferlegierung, Glas zeigt leichte Trübung und Schlieren
BR 5	Lorgnette mit Perlmuttergehäuse (Mitte 19. Jh.) HMB-1902.110	blau-grüne Korrosion an Fassung aus vergoldeter Kupferlegierung, Glas zeigt leichte Trübung
BR 6	Richardson Brille (nach 1797) HMB-1931.111	weißliche Korrosion an Fassung aus versilberter Kupferlegierung, Glas zeigt Trübung

Tab. 3.19: Übersicht der Brillen (BR)

⁴ abgeleitet von „kirre“ (gurus, bröckelig), (Pflugk 1958: 68)

Bei dem Survey im Schweizerischen Nationalmuseum (SNM) wurden 71 Brillen mit Metallfassung begutachtet. Keller (2013: 86) konnte an drei Exemplaren Metallkorrosion beobachten. Eine weitere Probe aus der Sammlung kam später hinzu. Auch die umfangreiche Brillensammlung des Germanischen Nationalmuseums wurde gesichtet, hier konnte jedoch keine glasinduzierte Metallkorrosion festgestellt werden. Zwei weitere in Tabelle 3.19 aufgeführte Exponate stammen aus dem Historischen Museum Basel (HMB). Bei den betroffenen Brillen handelt es sich um Stücke aus dem 19. Jahrhundert.

Die Lorgnetten wurden Ende des 18. Jahrhunderts von dem englischen Optiker Georg Adams erfunden. Sie konnten an einem seitlich angebrachten Griff vor die Augen gehoben werden. Daraus entwickelten sich die zierlichen Gelenklorgnetten, die besonders bei Frauen der höheren Gesellschaft in der Mitte des 19. Jahrhunderts sehr beliebt waren (Kuisle 1997: 58). Die Griffe der Lorgnetten, aus Schildpatt oder Perlmutter gefertigt, fungieren gleichzeitig als Etui. Im Museumsdepot werden sie geschlossen aufbewahrt. Die heute gebräuchliche „Ohrenbrille“ mit seitlich angesetzten Bügeln geht auf die Schläfenbrille zurück, die erst in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts entwickelt wurde. Bei der Richardson Brille (Abbildung 3.47) handelt es sich um eine Doppelbrille mit blauen zurückklappbaren Gläsern als Lichtschutz (Rossi 1989: 93, 103).

Die Gläser der betroffenen Brillen zeigen oft nur eine leichte Trübung; in zwei Fällen konnten Schlieren und Tropfen auf der Glasoberfläche beobachtet werden. Die Metallkorrosion beschränkt sich meist auf einen schmalen Saum in Kontakt zu dem Glas, wie an der Lorgnette (SNM-LM-36095) zu sehen ist (Abbildung 3.48).



Abb. 3.47: Richardson Brille, nach 1797, Historisches Museum Basel, Inv. Nr. 1931.111



Abb. 3.48: Lorgnette, 1850-1900, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-36095



Die Lorgnette (HMB-1902.110) steht als Beispiel für ein Stück, an dem die Oberflächenbeschichtung, in diesem Fall eine Vergoldung, stark geschädigt ist. Während die Vergoldung an der Fassung des rechten Glases noch intakt wirkt, ist sie bei der Fassung des linken Glases nahezu vollständig durch Kupferkorrosion verdeckt. Die glasinduzierte Metallkorrosion gefährdet bei dieser Objektgruppe also hauptsächlich die Oberflächenbeschichtung (Abbildung 3.49).

Im Rahmen des Surveys fiel an zahlreichen Brillen eine grüne Korrosion auf, die vermutlich durch fettige Rückstände entstand. Sie trat meist an Stellen ohne Glaskontakt, wie z. B. den Ohrenbügeln auf und war gut von der glasinduzierten Korrosion zu unterscheiden (Keller 2013: 86). Robinet und Corbeil (2003) sowie Brühl (2014) referieren über das Auftreten von Fettsäurekorrosion an Museumsexponaten.



Abb. 3.49: Lorgnette mit Perlmuttergehäuse, Mitte 19. Jahrhundert, Historisches Museum Basel, Inv. Nr. 1902.110



3.3.15 Optische Instrumente

Vor 1880 wurden optische Gläser aus Kalknatronsilikatglas oder Alkalibleisilikatglas hergestellt. Die Linsen der Fernrohre von Galilei (1564–1642) bestanden aus Kalknatronsilikatglas, dem sogenannten Kronglas. Die Bezeichnung „crown glass“ leitet sich von dem Herstellungsverfahren dieser Gläser ab, die zunächst geblasen wurden und bei der Weiterverarbeitung eine kronenartige Form annahmen. Bilder, die mit diesen Linsen erzeugt wurden, waren durch farbige Säume gekennzeichnet.

Alkalibleisilikatgläser oder Flintgläser wurden zuerst in England gegen Ende des 17. Jahrhunderts hergestellt. Als reine Kieselsäurekomponente wurde Feuerstein verwendet, der in großen Mengen an der englischen Südküste zur Verfügung stand. Die Entwicklung relativ farbfreier, achromatischer Gläser gelang im Laufe des 18. Jahrhunderts durch die Kombination von Kron- und Flintglas. Die Entwicklung der optischen Gläser machte nach 1880 große Fortschritte, insbesondere durch die Zusammenarbeit des Glaschemikers Otto Schott mit dem Physiker Ernst Abbe und dem Feinmechaniker und Unternehmer Carl Zeiss. Ein wichtiger Schritt dieser Entwicklung war die Einführung des Bors, das zum Bestandteil der verschiedensten optischen Gläser wurde (Vogel 1992: 3–18).

Die Auswahl der untersuchten optischen Instrumente enthält zwei Operngläser, ein Taschenmikroskop und ein kleines Fernrohr (Tabelle 3.20). Die glasinduzierte Metallkorrosion tritt bei allen Exponaten an der Fassung der Linse auf der Außenseite auf. Das Phänomen ist bei dem Taschenmikroskop GNM-WI-1452 besonders stark ausgeprägt und steht in Beziehung zu der extrem craquelierten Linse (Abbildung 3.50).



Abb. 3.50: Taschenmikroskop, 18.–19. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. WI-1452

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
OI 1	Fernrohr SNM-DEP-2264	grüne und blau-grüne Korrosion an versilberter Fassung der Linse, Glas zeigt Flüssigkeitsfilm und Tropfenbildung im Inneren des Fernrohrs
OI 2	Opernglas (1840–1860) SNM-LM-16972	grüne und blau-grüne Korrosion an Fassung der Linse, Glas zeigt Flüssigkeitsfilm und Tropfenbildung im Inneren
OI 3	Opernglas (um 1900) SNM-LM-44182	grüne Korrosion an Fassung der Linse, Glas leicht getrübt
OI 4	Taschenmikroskop (18.–19. Jh.) GNM-WI-1421	grüne und blau-grüne Korrosion an Fassung der Linse, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling
OI 5	Prisma GNM-WI-ohne-2	blau-grüne und weiße Korrosion an patinierter Messinghalterung, Prisma stark craqueliert

Tab. 3.20: Übersicht der optischen Instrumente (OI)

An zwei Stücken wurde ersichtlich, dass sich, wie bei den zuvor beschriebenen geschlossenen Räumen, Tropfen der alkalischen Lösung auf der Innenseite der Linsen niedergeschlagen hatten (Abbildung 3.51). Bemerkenswert ist auch das auffallend craquelierte Glasprisma von Simon Pröbl, einem bekannten Wiener Optiker aus dem 19. Jahrhundert. Im Verhältnis zum Ausmaß des Schadens am Glas erscheint die Intensität der Metallkorrosion an der Messinghalterung gering (Abbildung 3.52).

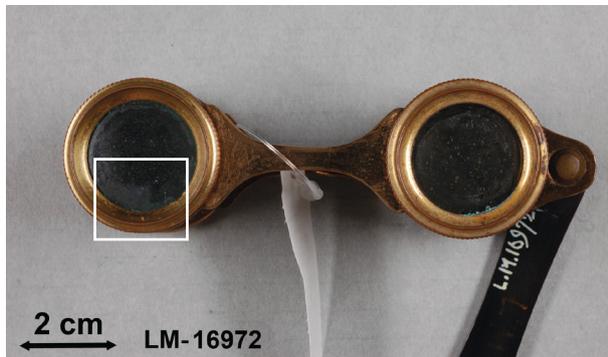


Abb. 3.51: Opernglas, 1840–1860, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-16972

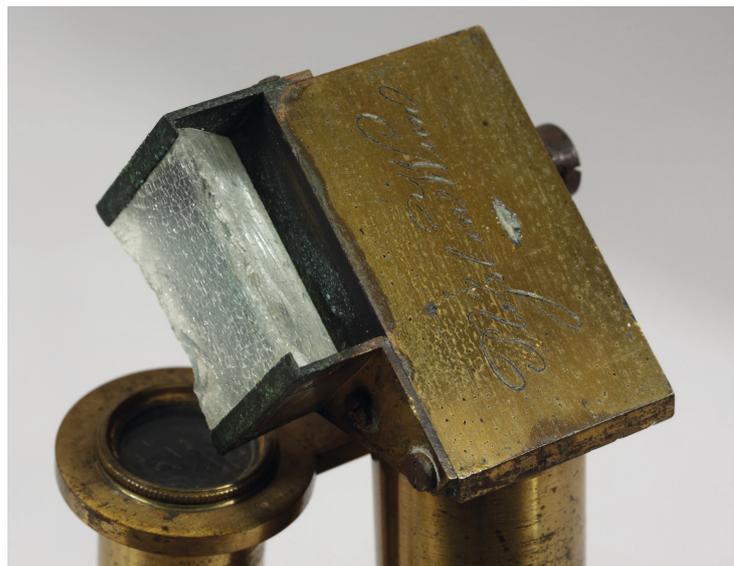
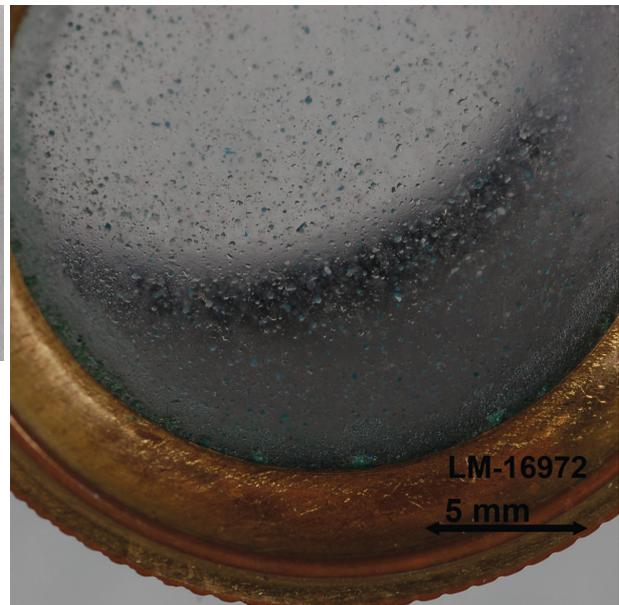


Abb. 3.52: Prisma, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. WI-ohne-2

3.3.16 Verschiedenes

Hier versammelt sind acht Exponate, die sich nicht in die anderen Objektgruppen einordnen lassen (Tabelle 3.21). Als Ursache für die Metallkorrosion an diesen Objekten lassen sich wiederum Edelsteinimitationen, Perlen und Deckgläser aus Glas ausmachen. Es befinden sich aber auch ein Thermometer, Probengläser für biologische Präparate und eine Lampe aus opak-blauem Glas in dieser Auswahl.

Ein Filigran-Kästchen der Museumslandschaft Hessen Kassel MHK-B II.45 (Abbildung 3.53) gehört zu den prächtigsten Stücken, die im Rahmen dieser Arbeit begutachtet wurden. Es wurde vermutlich in der landgräfllich-hessischen Kunstkammer aufbewahrt, bevor es sich 1780 im Inventar des Museums Fridericianum nachweisen lässt. Die feine Silberfiligranarbeit wurde im 17. Jahrhundert in Goa hergestellt, der Steinbesatz kam Anfang des 18. Jahrhunderts in Deutschland hinzu (Schütte 2003). Die opak-blauen und schwarzen Edelsteinimitationen sind durch intensives Crizzling geprägt, während grün-transparente Steine intakt erscheinen. Die glasinduzierte Metallkorrosion ist dementsprechend nur in Kontakt mit den instabilen craquelierten Steinen entstanden.



Abb. 3.53: Filigran-Kästchen, 17. Jahrhundert, Museumslandschaft Hessen Kassel, Inv. Nr. B II.45

Nr.	Objekt / Datierung / Museum / Inventarnummer	Position Metallkorrosion / Zustand Glas
VE 1	Filigran-Kästchen (17. Jh.) MHK-B II.45	weiße, grüne und blau-grüne Korrosion an vergoldeten Drahtfassungen der opak-blauen und -schwarzen facettierte Steine, Glas zeigt sehr ausgeprägtes Crizzling
VE 2	Schmuckschatulle MHG-49.03	blau-grüne Korrosionsprodukte an Messingperlen in Kontakt zu Glasperlen, weißes und gelbliches Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling, türkises zeigt leichte Trübung
VE 3	Zunftschildständer MHG-1930.218	grüne Korrosion an Messingperle in Kontakt zu Glasperlen, türkises Glas zeigt leichte Trübung
VE 4	Dose mit Porträt-Medaillon MHG-ohne-1	grüne und blau-grüne Korrosion an vergoldeter Kupferlegierung in Kontakt zu Deckglas, Glas zeigt Tropfenbildung im Inneren
VE 5	Dose mit Porträt-Medaillon (1640–1760), SNM-SW-1010	grüne und weiße Korrosion an vergoldeter Kupferlegierung in Kontakt zum Deckglas, Glas zeigt Tropfenbildung im Inneren
VE 6	Thermometer SNM-LM-94198	grüne und weiße Korrosion an Messinghülse in Kontakt zum Glas, Glas zeigt Tropfenbildung im Inneren
VE 7	Sammlung biologischer Präparate UZH.PB-ohne-1	grüne und weiße Korrosion an Messinghalterung in Kontakt zu Probenglas, Glas zeigt beginnendes Crizzling, Ausblühungen innen
VE 8	Lampe (fluid burning lamp) (Mitte 19. Jh.) CMOG-2009.4.127	grüne Korrosion an Messingeinsatz in Kontakt zu opak-blauem Glas, Glas zeigt ausgeprägtes Crizzling

Tab. 3.21: Übersicht der Objektgruppe Verschiedenes (VE)

Die Schmuckschatulle aus Eisendraht mit Resten von Perlenbesatz (MHG-49.03) zeichnet sich durch einen sehr desolaten Erhaltungszustand aus (Abbildung 3.54). Der Perlenbesatz umfasst türkise, weiße und gelbliche Glasperlen, die zusammen mit verschiedenen Metallperlen verarbeitet wurden. Die Korrosion der Messingperlen in Kontakt zu den Glasperlen ist so extrem ausgebildet, dass die Perlen selbst nicht mehr sichtbar sind. Das ungewöhnlich hohe Ausmaß der Metallkorrosion ist auf die Aufbewahrungsbedingungen in der Hamburger Rollregalanlage zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.2).

Das Auftreten der glasinduzierten Metallkorrosion bei einem Thermometer (SNM-LM-94198) und an Probengläsern aus einer Sammlung biologischer Präparate (UZH.PB-ohne-1) verdeutlicht einmal mehr, wie verbreitet das Schadensphänomen ist. Das Thermometer wurde vermutlich an der Lampe geblasen, sodass wohl niedrig schmelzendes Glas verwendet wurde (Abbildung 3.55).



Abb. 3.54: Schmuckschatulle, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 49.03

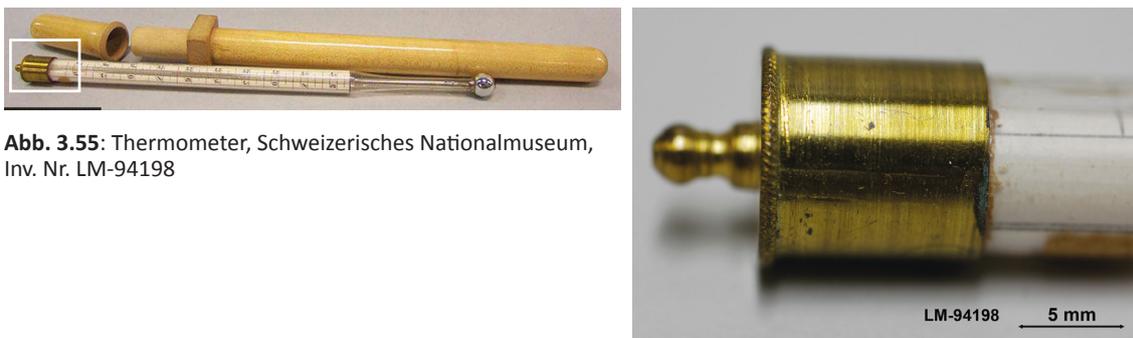


Abb. 3.55: Thermometer, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-94198

3.4 Resümee

Die begutachteten Exponate datieren in den Zeitraum zwischen dem 15. und 20. Jahrhundert, ihre Provenienz und Funktion ist durch eine große Vielfalt gekennzeichnet. Die Gemeinsamkeit besteht darin, dass alle Objekte Glas- und Metallkomponenten enthalten. Eine Übersicht der Objektgruppen mit der Anzahl der betroffenen Exponate ist Abbildung 3.56 zu entnehmen. Die größten Objektgruppen bilden der Schmuck und die Brautkronen. Darüber hinaus wurde die glasinduzierte Metallkorrosion bei einer großen Anzahl von Hohlgläsern, Maleremails, Christbaumschmuck und Miniaturmalereien mit Deckgläsern beobachtet.

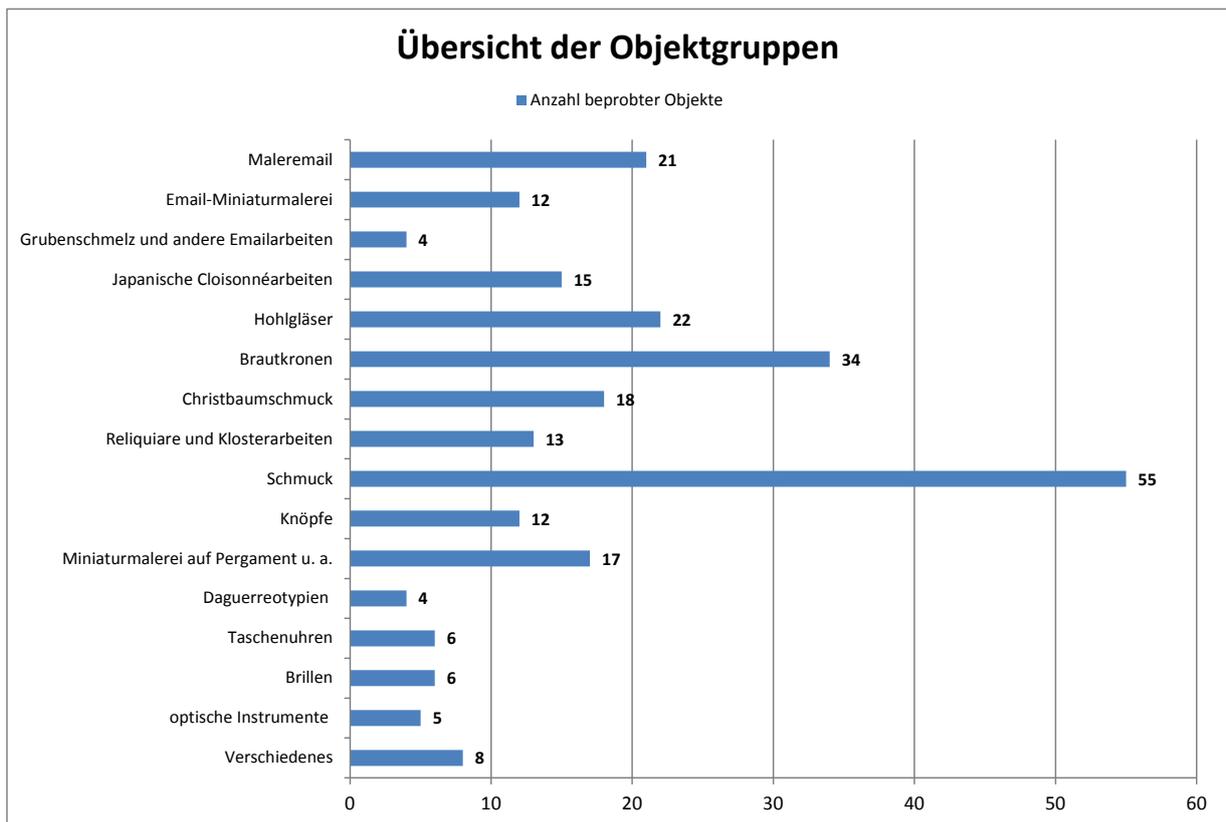


Abb. 3.56: Übersicht der Objektgruppen mit der Anzahl aller beprobten Objekte

Ausgesprochen gefährdet erscheinen frühe Maleremails aus Limoges. Die Kupferkorrosion bildet sich auf dem Kupferträger und durchzieht feine Risse im transparenten Email. Dieser Prozess ist unausweichlich mit Substanzverlust verbunden, denn durch das Kristallwachstum lösen sich Emailsichten vom Träger. Für die Objektgruppe der Hohlgläser ist das Gefährdungspotential im Vergleich zu den Maleremails als gering einzustufen, ein substantieller Verlust war nur in wenigen Fällen zu verzeichnen. Die blau-grüne Korrosion auf Montierungen aus feuervergoldeten Silberlegierungen ist visuell sehr auffällig, doch erscheint die Vergoldung darunter nur gering beschädigt. Größere Schäden an Metalloberflächen wurden an Montierungen aus Kupfer- oder Bleilegierungen beobachtet.

Schäden an Brautkronen sind ebenfalls mit einem bedrohlichen Substanzverlust verbunden. Die Metalldrähte zur Befestigung der Perlen weisen einen geringen Materialquerschnitt auf und die glasinduzierte Metallkorrosion führt infolgedessen schnell zum Substratbruch.

Das Gefährdungspotential, welches sich aus der Materialkombination instabiler Glasperlen und Draht ableitet, kann auf andere Objektgruppen wie Schmuck, Christbaumschmuck, Reliquiare und Klosterarbeiten übertragen werden. Auch hier konnten zahlreiche gebrochene Drähte und fehlende Perlen dokumentiert werden.

Schäden durch Edelsteinimitationen aus instabilem Glas betreffen vor allem Schmuck, aber natürlich auch andere Objekte wie Reliquiare, Klosterarbeiten oder Kunstkammerobjekte. An Zargen- oder Krampfenfassungen wurden geschädigte Vergoldungen, an Drahtfassungen gebrochene Drähte beobachtet.

Schäden durch instabile Deckgläser entstehen bei Miniaturmalereien, Daguerreotypien und Taschenuhren. Die vergoldeten Metalloberflächen von Rahmen und Lünetten sind in einigen Fällen stark verändert, da die Korrosion des Grundmetalls die Vergoldung verdeckt. Sehr häufig konnte bei den Deckgläsern die Bildung von Tropfen auf der Innenseite festgestellt werden, sodass die alkalische Lösung der Glaskorrosion auch Malereien, Daguerreotypien, Passepartouts, Zifferblätter und Uhrzeiger gefährdet.

Erstaunlich ist die relativ große Anzahl an Stücken mit Email-Miniaturmalerei, die glasinduzierte Metallkorrosion aufweisen. Im Gegensatz zu den transparenten Emails der Maleremails verändern sich die Oberflächen der opak-weißen Emails nur in geringem Maß. Es ist durchaus vorstellbar, dass bereits geringe Konzentrationen von Alkalien die Bildung spezifischer Korrosionsprodukte begünstigen. Dieser Aspekt ist Bestandteil der weiteren Forschung. In Erwägung gezogen werden muss in einem solchen Falle jedoch auch die Möglichkeit, dass Rückstände von Reinigungsmitteln die Korrosion ausgelöst haben.

An einigen Schmuckstücken und einem Reliquiar konzentrierte sich die Metallkorrosion nicht nur auf die Kontaktzonen zum Glas, sondern bedeckte auch größere Bereiche der Metalloberflächen. Das weist eindeutig auf den Eintrag alkalischer Substanzen durch Reinigungsmaßnahmen hin (vgl. Kapitel 5.1).

4 Untersuchungen zu Korrosionsprodukten

Die bisherige Bewertung der Schadensphänome beruhte ausschließlich auf der Betrachtung der Objekte. In diesem Kapitel wird anhand von chemischen Analysen ermittelt, ob und wie häufig Korrosionsprodukte gebildet wurden, die als spezifisch für die glasinduzierte Metallkorrosion angesehen werden können. Die große Anzahl untersuchter Objekte ist Voraussetzung, um ein möglichst weites Spektrum an unterschiedlichen Korrosionsprodukten zu erfassen, sodass ein repräsentativer Überblick gegeben werden kann.

Einige der eingangs formulierten Fragestellungen können durch die systematische Analyse der Korrosionsprodukte beantwortet werden. Die Bestimmung der Kationen erlaubt eine präzise Aussage, welche Metalle bzw. Legierungsbestandteile der Metalle betroffen sind. Das Angebot an Alkalimetallkationen wird durch die Zusammensetzung des Glases bestimmt. Der Nachweis von Natriumionen in Metallkorrosionsprodukten, die als Bestandteil des Flussmittels in das Glas eingebracht wurden, kann als gesichert angesehen werden. Es gilt zu klären, ob auch Kaliumkationen Bestandteil spezifischer Verbindungen der glasinduzierten Metallkorrosion sind oder sogar Komponenten wie Calcium oder Magnesium, die in geringerer Konzentration im Glas enthalten sind.

Hinsichtlich der Anionen der möglichen Verbindungen stehen dem Korrosionsprozess zunächst Sauerstoff und Carbonate aus der Luft zur Verfügung. Aufgrund der bisher identifizierten Verbindungen zeichnet sich zudem eine hohe Signifikanz der Formiate ab, die im Innenraum durch die Emission von Formaldehyd und Ameisensäure gebildet werden können. Des Weiteren zählt Essigsäure zu den häufig in Vitrinen und Schränken detektierten organischen Säuren, sodass mit der Bildung von Acetaten zu rechnen ist. Möglich ist ferner die Bildung spezifischer Sulfat- oder Nitratverbindungen, da auch im Innenraum sowohl Schwefeldioxid als auch Stickoxide nachgewiesen werden konnten (Schieweck und Salthammer 2006: 36). Grundsätzlich ist im alkalischen Milieu, das durch den Glasabbau gegeben ist, auch die vermehrt Bildung von Hydroxiden zu erwarten.

4.1 Untersuchungs- und Analysemethoden

Proben der Korrosionsprodukte wurden in den Museen entnommen. Wie bereits in Kapitel 3 ausgeführt, entsteht die Korrosion in der Regel im unmittelbaren Kontakt des Metalls mit dem Glas und wurde dementsprechend an dieser Stelle entnommen. In einigen Fällen, bei starker Korrosion, reichte die Zuhilfenahme einer Lupenbrille und einer Präpariernadel, meist war die Menge der Partikel jedoch so gering, dass eine Probenentnahme nur unter dem Binokular möglich war. Die Probenanzahl betrug bis zu drei Proben an einem Objekt, in Ausnahmefällen wurden bis zu zwölf Proben untersucht.

Als optimale Aufbewahrungsmethode für die Proben bewährten sich Objektträger mit Vertiefungen, die mit einem zweiten Objektträger abgedeckt und mithilfe von Klebeband verschlossen wurden. Für den Transport wurden die Objektträger in dichten Kunststoffgefäßen mit konditioniertem Trockenmittel gelagert, da einige Proben bereits bei der Probenentnahme hygroskopische Eigenschaften zeigten.

In Vorbereitung für die Untersuchung mittels μ -Raman-spektroskopie wurden die Proben zunächst bei 100-facher Vergrößerung im Auflicht betrachtet, um die Partikel ihrer Form und Farbe entsprechend zu sortieren und so vorab verschiedene Phasen der Korrosionsprodukte zu trennen. Die Erfahrung bei der Untersuchung zeigte, dass eine Probe nur in seltenen Fällen aus mehr als drei Phasen besteht. Die Farbe der meisten glasinduzierten Korrosionsprodukte des Kupfers variiert in Nuancen zwischen grün und blau-grün, als sehr feine Partikel erscheinen sie weißlich. Rote Korrosionsprodukte des Kupfers wurden bei der Untersuchung nicht analysiert. Cuprit, Kupfer(I)-oxid, bildet sich auf Kupferlegierungen an der Luft als Anlaufschicht beim Gebrauch (Scott 2002: 83) und gilt somit nicht als spezifisch für die glasinduzierte Metallkorrosion. Auch schwarze Korrosionspartikel, in wenigen Fällen Bestandteil der

Proben, wurden ramanspektroskopisch nicht erfasst. Tenorit ist als schwarzes Kupfer(II)-oxid bekannt; es wird im basischen Milieu gebildet, tritt jedoch selten als Korrosionsprodukt auf (Scott 2002: 96 f.). Auf Silberoberflächen hatten sich in der Regel, bedingt durch den Kupferanteil der Legierungen, ebenfalls grüne bis blau-grüne Korrosionsprodukte gebildet. Die Korrosion anderer Metalle wie Blei- oder Zinkverbindungen erscheinen in der Regel weiß. Zu erwarten ist auch das Auftreten weißer Natrium- oder Kaliumverbindungen, die sich als Ausblühungen auf dem degradierten Glas bilden.

In der Konservierungsforschung wird die μ -Ramanspektroskopie heute vielfach für die Identifizierung von Pigmenten, Mineralien oder Korrosionsprodukten verwendet. Die Arbeiten von Trentelman et al. (2002) und Robinet und Thickett (2005) haben gezeigt, dass sich die Methode sehr gut für die Untersuchung von Carboxylatverbindungen des Kupfers eignet.

Unter dem Auflichtmikroskop des Spektrometers können kleinste Partikel einer Substanz fokussiert und ohne weitere Probenvorbereitung gemessen werden. Da die Probenmengen der glasinduzierten Metallkorrosion in der Regel sehr klein sind, bietet sich die μ -Ramanspektroskopie als optimale Untersuchungsmethode an. Ein Nachteil der Methode ist die Tatsache, dass von seltenen Korrosionsprodukten kaum Referenzspektren zur Verfügung stehen. Bei unbekanntem Verbindungen bietet sie jedoch die Möglichkeit, funktionelle Gruppen anhand ihrer spezifischen Schwingungsfrequenzen zu identifizieren und so eine erste Eingrenzung vorzunehmen.

Die Spektren dieser Arbeit wurden mit einem Renishaw inVia Raman Spektrometer aufgenommen. Das Gerät ist mit einem Leica DMLM Mikroskop und einem RenCam CCD Detektor ausgestattet. Als Anregungswellenlänge wurden die 632,8 nm Linie eines Helium/Neon Lasers verwendet. Die Leistung betrug, abhängig von der thermischen Empfindlichkeit der Proben, zwischen 74 und 814 μ W. Sämtliche Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messzeiten pro Spektrum variierten stark. Um ein gutes Signal-Rauschverhältnis zu erreichen wurden bei vielen Messungen 100 Spektren akkumuliert, sodass die Messzeiten mehr als zwei Stunden betragen.

Soweit es die Probenmenge erlaubte, wurden bei den Messungen von jeder einzelnen Korrosionsphase mindestens drei Spektren aufgenommen. Mit dieser Vorgehensweise sollte mit vertretbarem Aufwand versucht werden, verschiedene Korrosionsphasen, die sich in ihrer Farben und Partikelform nicht unterscheiden, zu detektieren.

Im Falle von unbekanntem Korrosionsphasen wurde im Anschluss an die Ramanuntersuchung eine Elementanalyse mithilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) durchgeführt. Für die Messungen wurde das Gerät Zeiss EVO 60 mit einem Bruker X Flash 6130 Detektor verwendet. Die Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft, um sie leitfähig zu machen. Da die Messungen lediglich zur Charakterisierung der Korrosionsprodukte dienen, werden nur die Verhältnisse der Stoffmengen der relevanten Elemente zueinander angegeben. Soweit keine anderen Angaben vorliegen, beziehen sich alle im Text und Tabellen gegebenen Anteile auf das atomare Verhältnis der Elemente zueinander.

Ergänzende Analysen zur näheren Beschreibung der Korrosionsprodukte konnten durchgeführt werden, wenn es die Probenmenge zuließ. Dies was jedoch nur in begrenztem Umfang möglich. Untersuchungen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) ermöglichen die Identifizierung und Strukturbestimmung von kristallinen Korrosionsprodukten. Die Identifizierung erfolgt über den Vergleich der aufgezeichneten Beugungsmuster mit Vergleichsdaten bekannter Substanzen, die über die Datenbank des ICDD zugänglich sind. Falls Kristallstrukturbestimmungen unbekannter kristalliner Verbindungen möglich sind, kann dadurch der innere Aufbau und die stöchiometrische Zusammensetzung geklärt werden. Im Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum wurden XRPD-Untersuchungen zur Identifizierung von Korrosionsprodukten durchgeführt⁵.

⁵ Durchführung der Untersuchungen: Dirk Kirchner

Weitere XRPD-Messungen wurden am Steinmann Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn unternommen⁶. In der zweiten Phase des GIMME Projektes entwickelte sich die Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart⁷. Die in den jeweiligen Instituten verwendeten Röntgenpulverdiffraktometer werden im Anhang 8.1 aufgeführt.

Untersuchungen am Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop (FE-REM) im Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum boten die Möglichkeit, hochauflösende Bilder von Korrosionsprodukten aufzunehmen und Elementanalysen durchzuführen. In diesem Labor konnten zum Nachweis von Formiat- und Acetatanionen auch Untersuchungen mittels der Ionenchromatographie (IC) an ausgewählten Korrosionsproben realisiert werden⁸.

Die Untersuchungsergebnisse für alle untersuchten Korrosionsproben werden im Anhang 8.2 tabellarisch aufgeführt, wobei sich die Gliederung an den in Kapitel 3 beschriebenen Objektgruppen orientiert. Für die detaillierte Beschreibung der Analyseergebnisse wurden Untersuchungsberichte für die einzelnen Objekte angefertigt, die jedoch aufgrund des Umfangs nicht Bestandteil dieser Arbeit sein können. Sie werden auf dem Server der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste archiviert.

In den folgenden Absätzen werden die Ramanspektren der identifizierten Korrosionsprodukte exemplarisch beschrieben. Bei Korrosionsphasen, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten, werden Frequenzen und Intensitäten der Banden zur Charakterisierung der Verbindung aufgeführt.

⁶ Durchführung der Untersuchungen: Bruno Barbier und Hartmut Euler

⁷ Durchführung der Untersuchungen: Christine Stefani, Robert Dinnebier und Tomče Runčevski

⁸ Durchführung der Untersuchungen: Georg Wange

4.2 Natrium-Kupferformiat⁹

Das blau-grüne Korrosionsprodukt wurde erstmals von Trentelman et al. (2002) an ägyptischen, griechischen, assyrischen und chinesischen Bronzen gefunden und als Natrium-Kupfer-Format-Acetat beschrieben. Dass nicht nur archäologische Objekte betroffen waren, zeigte der Nachweis der Verbindung an einer italienischen Statue aus dem 15. Jahrhundert, die aus einer bleihaltigen Zinnbronze hergestellt wurde (Trentelman et al. 2002: 217). Weitere Belege für die Bildung dieses Korrosionsprodukts auf archäologischen Bronzefunden werden von Robinet und Thickett (2005) und Patarakis (2007, 2010) dargestellt.

Die umfangreiche Studie zur Charakterisierung der Verbindung von Trentelman et al. (2002) basierte auf Messungen mittels verschiedener analytischer Verfahren wie der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD), der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) sowie der μ -Ramanspektroskopie. Sie führten zu dem Ergebnis, dass es sich um eine Kupfer(II)-Verbindung handelt, die Kupfer und Natrium im Verhältnis von etwa 1:1 enthält, gemeinsam mit Acetat- und Formiatanionen. Das Verhältnis von Formiat zu Acetat wurde auf etwa 1:2 bis 2:1 eingeschätzt. Die Autoren geben für die Verbindung die Formel $\text{CuNaC}_x\text{H}_y\text{O}_6$ ($x \leq 5$) an (Trentelman et al. 2002: 227).

Das Ramanspektrum zeigt charakteristische Banden der Formiatgruppe, hierzu zählen die zwei intensivsten Banden des Spektrums um 1372 cm^{-1} und um 2860 cm^{-1} (vgl. Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1). Die Anwesenheit einer Acetatgruppe lässt sich mithilfe des Schwingungsspektrums jedoch nur bedingt belegen: die charakteristisch gut ausgeprägte Bande der symmetrischen C-C Streckschwingung um 940 cm^{-1} ist sehr schwach ausgeprägt oder fehlt.

Eine schwache Bande um 3540 cm^{-1} kann als Hydroxyl-Streckschwingung interpretiert werden. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit häufig, jedoch nicht bei jedem Natrium-Kupferformiat Spektrum dokumentiert. Trentelman et al. (2002) und auch Robinet und Thickett (2005) zeichnen die Frequenzen nur bis 3200 cm^{-1} auf, entsprechend wird die Anwesenheit von OH-Gruppen nicht diskutiert.

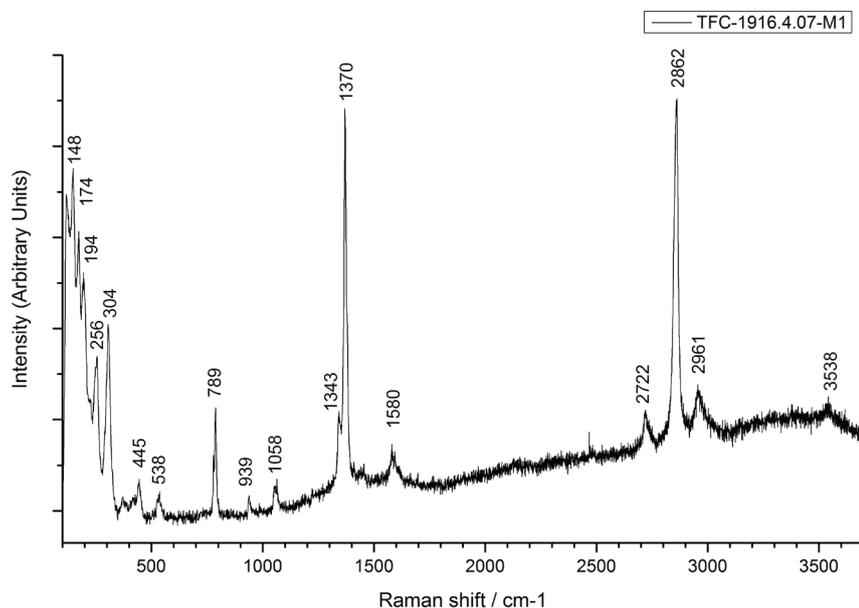


Abb. 4.1: Ramanspektrum Natrium-Kupferformiat, Probe TFC 1916.4.07-M1

⁹ Die Forschungsergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von Natrium-Kupferformiat wurden von Dinnebieer et. al. 2015 veröffentlicht. Alle für die Konservierungswissenschaft relevanten Informationen zu dem Korrosionsprodukt wurden in einem Artikel zusammengefasst und zur Veröffentlichung eingereicht (Fischer et al. 2016a).

syn. Natrium-Kupferformiat	TFC-1916.4.07-M1	Trentelman et al. (2002)	Robinet und Thickett (2005)	Zuordnung*
147 m	148 m	147 m	144 m	Carboxylat-Gitterschwingung
173 m	174 m	177 w	170 m	Carboxylat-Gitterschwingung
194 m	194 m		196 m	
256 m	256 m	257 w	225 m	Carboxylat-Gitterschwingung
307 s	304 s	310 s	306 m	Cu-O Carboxylat-Schwingung
375 w	372 w			
443 w	445 w	444	429 w	
530 w	538 w	541 w	442 w	Cu-O Carboxylat-Schwingung
			744 w	
780 sh	779 sh			
788 m	789 m	786 m	786 m	Formiat OCO Deformationsschwingung (in der Ebene)
	939 w	941 w	939 w	Acetat C-C symmetrische Streckschwingung
1053 w	1058 w	1067 w	1062 w	Formiat CH Deformationsschwingung (aus der Ebene)
1342 sh	1343 sh	1354 m (sh)	1349 w	Formiat OCO symmetrische Streckschwingung
1372 vs	1370 vs	1372 vs	1367 vs	Formiat CH Deformationsschwingung (in der Ebene)
1583 w	1580 w	1584 w	1575 w	Formiat OCO asymmetrische Streckschwingung
			1598 w	
2720 w	2722 w	2721 w	2718 w	
2859 vs	2862 vs	2858 vs	2858 s	Formiat CO Schwingung
2962 w	2961 w	2955 w	2952 w	
		3010 sh		
3536 w	3538 w			OH Hydroxyl-Schwingung

Tab. 4.1: Frequenzen und Intensitäten der Banden des Natrium-Kupferformiat-Spektrums (cm⁻¹), w: weak; m: medium; s: strong; vs: very strong; sh: shoulder; br: broad, * auf Basis der Angaben von Trentelman et al. (2002) und Robinet und Thickett (2005)

Anhand des XPS-Spektrums leiten Trentelman et al. (2002: 218) die Zusammensetzung $\text{CuNa}_{1.1}\text{C}_{4.7}\text{O}_{5.6}$ ab, ein reines Formiat würde jedoch nur drei Kohlenstoffatome enthalten. Der überzählige Kohlenstoff könnte gegebenenfalls aus Verunreinigungen der Oberfläche stammen und nicht aus dem Acetat mit zwei Kohlenstoffatomen. Trentelman et al. (2002) geben in ihren Ausführungen selbst zu bedenken, dass eine genaue Quantifizierung des Kohlenstoffgehalts aufgrund der mit Kohlenstoff kontaminierten Oberfläche nicht zulässig sei.

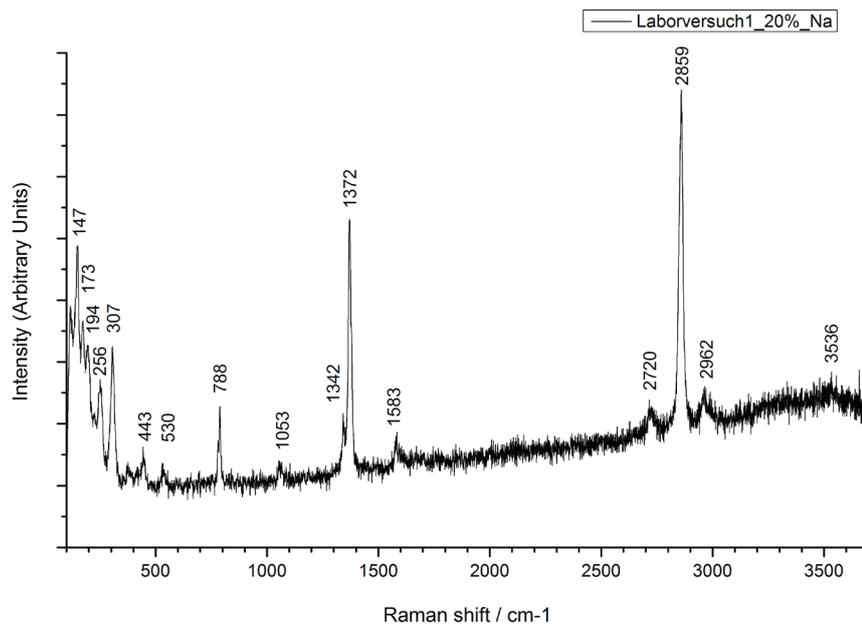


Abb. 4.2: Ramanspektrum Natrium-Kupferformiat, hergestellt ohne die Zugabe von Acetat, die Bande bei 940 cm^{-1} fehlt

Gegen die Anwesenheit von Acetatgruppen in der Kristallstruktur sprechen Beobachtungen, die im Rahmen von Laborversuchen zur Synthese der Verbindung gemacht wurden. Erste Versuche, die Verbindung aus Lösungen mit unterschiedlichem Acetatanteil (20 %, 40 %, 60 %, und 80 % Acetat, Rest Formiat) herzustellen, blieben erfolglos (Eggert et al. 2008: 214 f.). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Versuchsreihe modifiziert und auf die Zugabe von Acetat verzichtet. Aus Kupferformiat-Lösungen mit einem Natriumanteil von 20 und 40 % kristallisierten kleine Inseln sehr feiner blau-grüner Kristalle aus. Die Spektren stimmen mit jenen von Trentelman et al. (2002) überein, jedoch fehlt die Bande bei 940 cm^{-1} (vgl. Abbildung 4.2 und Anhang 8.4.1).

Ferner konnte die Verbindung gewonnen werden, indem Chalkonatrit ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sechs Monate einer formaldehyd- und ameisensäurereichen Atmosphäre (je 200 ppmv, 75 % relative Feuchte) ausgesetzt wurde. In der gleichen Atmosphäre wurden auch Kupferbleche aufbewahrt, die zuvor mit einer 1 mol/l Sodalösung benetzt wurden. Auch in diesem Fall gelang der Nachweis der Verbindung. Auf dem Kupferblech hatte sich zudem Kupfertrihydroxidformiat und Natriumformiat gebildet (vgl. Anhang 8.4.1). Da Chalkonatrit stöchiometrisch doppelt so viel Natrium enthält wie Natrium-Kupferformiat, müssen bei seiner Umwandlung zusätzlich auch weitere Natriumverbindung(en) gebildet werden. Es ist somit prinzipiell möglich, Natrium-Kupferformiat ohne den Einfluss von Acetat zu synthetisieren. Aufgrund ihrer Größe eigneten sich diese Kristalle jedoch nicht für eine Einkristallbestimmung.

Natrium-Kupferformiat bildet tafelförmige, quadratische Mikrokristalle mit einer Kantenlänge von etwa $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$. Die Kristallform konnte an synthetisierten Proben und an Korrosionsprodukten der Museumsobjekte im Elektronenmikroskop aufgezeigt werden (Abbildung 4.3 und 4.4). Bereits Trentelman et al. (2002: 217) konstatierten, dass das Korrosionsprodukt in kristalliner Form vorliege, wie die Diffraktogramme beweisen, aber keine ausreichend großen Kristalle für eine Einkristallstrukturbestimmung ausbilde.

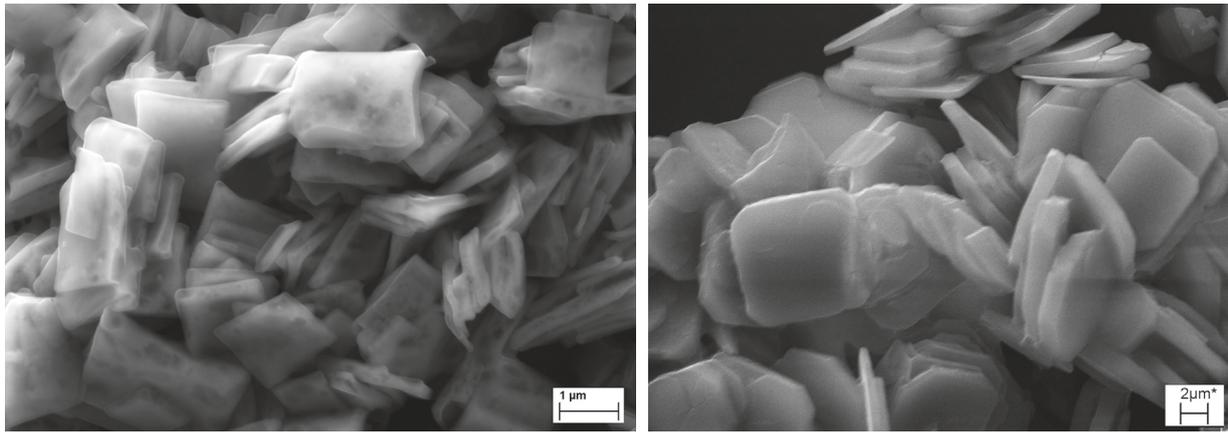


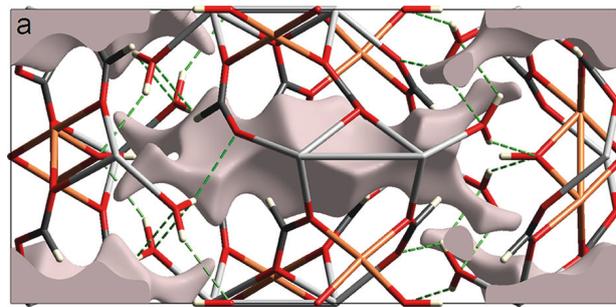
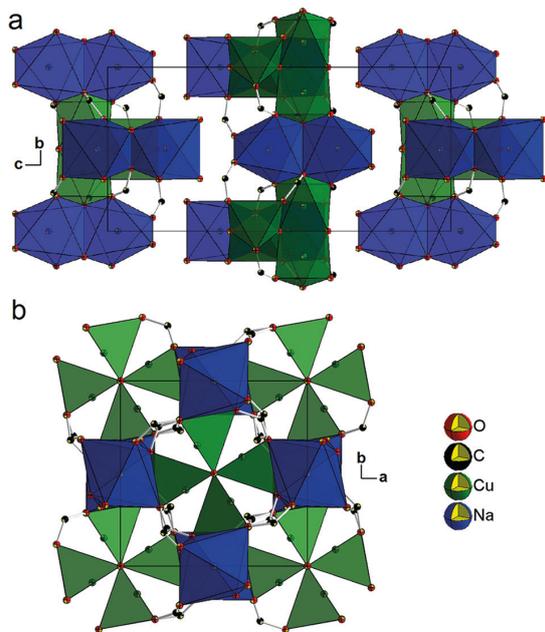
Abb. 4.3: FE-REM-Aufnahme der tafelförmigen Natrium-Kupferformiat-Kristalle, Probennummer TFC-1916.4.07-8

Abb. 4.4: REM-Aufnahme von synthetischen Natrium-Kupferformiat-Kristallen

Heute sind Einkristalle aber keine unabdingbare Voraussetzung mehr für die Bestimmung komplexer Kristallstrukturen. In den vergangenen zehn Jahren hat sich das Potenzial der XRPD in hohem Maße weiterentwickelt. Durch die Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart war es möglich, die Kristallstruktur des Natrium-Kupferformiats zu bestimmen. Grund dafür sind moderne, sehr leistungsfähige Diffraktometer und eine hochentwickelte Datenverarbeitung. Die XRPD stellt eine leistungsstarke Möglichkeit zur Bestimmung von komplexen Kristallstrukturen dar, die in vielen Bereichen der Technik und Naturwissenschaften regelmäßig angewendet wird. Im Bereich der Konservierungswissenschaften wurde das Potential der Technik bislang noch nicht genutzt und die Anwendung kann als richtungsweisend angesehen werden (Dinnebier et al. 2016).

Für die Messungen wurden Korrosionsproben von Museumsobjekten ausgewählt, die eine ausreichende Reinheit und Menge gewährleisteten. Das hochaufgelöste Spektrum wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 20 Stunden im Bereich von 5 bis 85° in 2θ mit einer Schrittweite von 0,015° aufgenommen. Das Programm TOPAS Version 4.1 und ein „iterative least square“-Algorithmus wurden angewendet, um die Reflexe zu indexieren und die Werte für die Elementarzelle zu bestimmen. Um die Position der Atome zu definieren, wurden verschiedene Methoden der modernen Pulverdiffraktometrie wie das „Charge-Flipping“, „Difference-Fourier Analysis“ und die Rietveld-Verfeinerung angewendet. Details zur Ermittlung der Kristallstruktur sind der Veröffentlichung von Dinnebier et al. (2015) zu entnehmen.

Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86) mit den Gitterkonstanten $a = 8,425\ 109(97)\ \text{Å}$, $b = 8,425\ 109(97)\ \text{Å}$, $c = 17,479\ 62(29)\ \text{Å}$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1240,747(35)\ \text{Å}^3$. Die kristallografischen Daten sind als CIF Format (crystallographic information file) in der Crystallography Open Database (COD) abrufbar, der Eintrag in die ICDD-Datenbank ist noch nicht erfolgt. Die Verbindung zeigt charakteristische Eigenschaften eines sogenannten Metal Organic Frameworks (MOF) auf. Als MOFs werden metall-organische Verbindungen bezeichnet, die aufgrund ihrer Struktur eine große innere Oberfläche aufweisen. Sie werden zur Gasspeicherung und Katalyse eingesetzt.



◀ **Abb. 4.5:** Kristallstruktur von Natrium-Kupferformiat

▲ **Abb. 4.6:** Veranschaulichung der Hohlräume in der Kristallstruktur

In der Kristallstruktur sind die Metallkationen durch die Sauerstoffatome der Formiat-, Hydroxid- und Oxidationen zu einer zweidimensionalen Struktur verknüpft. Flächenverknüpfte quadratisch-pyramidale Cu^{2+} -Polyeder werden durch ein einzelnes, zentrales Sauerstoffatom des Oxids verbunden, wodurch sich die Form eines Schaufelrads ergibt. Die Na^+ -Kationen, angeordnet zu Na_2O_{11} -Gruppierungen, bilden ungeordnete eckverknüpfte Oktaeder (Abbildung 4.5). Die zweidimensionale Struktur ist durch relativ große Hohlräume gekennzeichnet; die Stabilisierung benachbarter Schichten ist durch starke Wasserstoffbrückenbindungen gewährleistet (Abbildung 4.6).

Die Formel, die aus der Kristallstruktur berechnet werden konnte, lautet Natrium-Kupferformiat-hydroxid-oxid-hydrat, $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In dieser Arbeit wird die Verbindung synonym als Natrium-Kupferformiat bezeichnet. Die von Eggert (2008), basierend auf Trentelman et al. (2002), für die Verbindung verwendete Bezeichnung Socoformacit ist aufgrund des in der Struktur fehlenden Acetats obsolet. Eine Gegenüberstellung der XRPD-Daten der berechneten Struktur mit den Daten von Trentelman et al. (2002: 220) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Anhang 8.3.1), sodass die Identität der Verbindungen gesichert ist. Die Formel bestätigt die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe, die bereits aus dem Schwingungsspektrum abgeleitet werden konnte.

Zur Interpretation der XPS-Spektren merken Trentelman et al. (2002: 219) an: „die schmale Schulter um 535eV BE ist vermutlich auf adsorbierte oder gebundene Wassermoleküle zurückzuführen“. Diese Aussage kann durch die Anwesenheit von Kristallwasser in der Kristallstruktur des Natrium-Kupferformiates bestätigt werden. Ebenso bestätigt werden kann auch das Verhältnis der Atome. Aus den XPS-Daten leiteten Trentelman et al. (2002: 218) ein Verhältnis von $\text{Cu}:\text{Na}:\text{O}$ von 1:1,1:5,6 ab, aus der errechneten Formel ergibt sich ein Verhältnis von 1:1:5,75.

Es ist eindeutig, dass Acetate höchstens in geringen Spuren in der kristallinen Struktur der Verbindung eingebaut sein können. Acetate könnten jedoch auch auf der Oberfläche adsorbiert oder als amorphe Phase vorliegen. Relevante Mengen kristalliner Acetate können nach Ergebnissen der XRPD-Messung ausgeschlossen werden. Die höchstens schwach und variabel ausgeprägte Ramanbande um 940 cm^{-1} lässt sich mithilfe dieser Hypothese erklären. Formiate mit einem geringen Acetatanteil konnten bei sieben Korrosionsproben mittels IC-Untersuchungen nachgewiesen werden. Bei sechs Proben variiert der Acetatanteil zwischen 3 und 8 %; bei einer Probe beträgt er 20 % (Anhang 8.3.1).

Ergebnisse der μ -Ramananalysen an Proben von Museumsobjekten

Vor Beginn dieser Arbeit wurde Natrium-Kupferformiat an neun Objekten in Kontakt zu Glas oder Email nachgewiesen (Tabelle 1.1). Seine Identifizierung an insgesamt 130 von 252 untersuchten Objekten in dieser Arbeit veranschaulicht seine ausgesprochen hohe Relevanz für die glasinduzierte Metallkorrosion. Die Verteilung der Befunde auf die unterschiedlichen Objektgruppen ist der Graphik in Abbildung 4.7 zu entnehmen. Alle Analyseergebnisse sind in Tabellen in Anhang 8.2 aufgeführt.

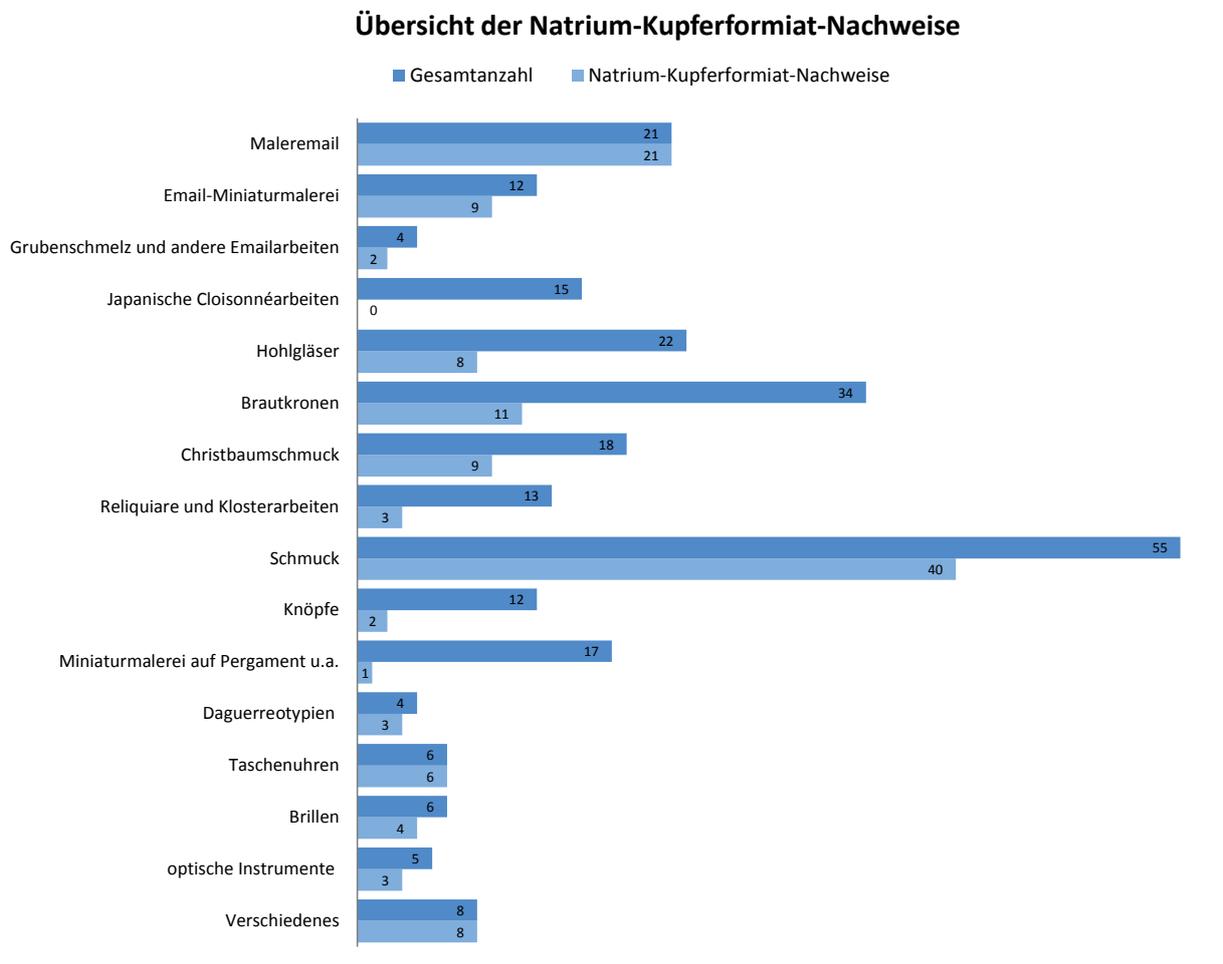


Abb. 4.7: Übersicht der Natrium-Kupferformiat-Nachweise

Die Analyseergebnisse der Korrosionsprodukte von 21 untersuchten Maleremails sind ausgesprochen einheitlich: Natrium-Kupferformiat konnte ausnahmslos an allen Stücken identifiziert werden. Die Anzahl der untersuchten Proben ist in dieser Gruppe mit 71 sehr hoch, da an einzelnen Tafeln aus der Frick Collection bis zu zwölf Proben untersucht wurden (vgl. Anhang 8.2, Tabelle 8.1). Die Korrosion hatte sich häufig an freiliegenden Kanten des Kupferträgers, an Ausbrüchen in der Emailsicht und entlang von Rissen gebildet. In Kontakt mit den Messingrahmen und den Silberfolien hatte sich ebenfalls Natrium-Kupferformiat gebildet. Als begleitende Phase wurde in vier Fällen Kupfertrihydroxidformiat und in zwei Fällen Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat nachgewiesen.

Es ist durchaus bemerkenswert, dass stets natriumhaltige Korrosionsprodukte gebildet werden. Da alle untersuchten Emailtafeln eindeutige Symptome einer instabilen Emailzusammensetzung aufweisen, wäre in Anbetracht der Untersuchungen von Biron (1999, 2004) und Perez Y Jorba et al. (1991) damit zu rechnen, dass einige Emails aufgrund der verwendeten Flussmittel neben Na_2O auch höhere K_2O Anteile enthalten.

An neun von insgesamt zwölf Email-Miniaturmalereien wurde Natrium-Kupferformiat identifiziert. Die bemalte opak-weiße Emailoberfläche von Medaillons und Schnupftabaksdosen erscheint meist intakt. In einigen Fällen muss überlegt werden, ob auch Reste von sodahaltigen Reinigungsmitteln als Natriumquelle in Betracht kommen (siehe Kapitel 5.1).

Natrium-Kupferformiat konnte an den stark korrodierten Plaketten mit Grubenschmelz des Altarschmucks (KGMB-F-676) zusammen mit Kupfertrihydroxidformiat identifiziert werden. Auch die Probe der Burgunderuhr (GNM-HG-9771), die 2015 an der Montierung des Zifferblatts aus einer vergoldeten Kupferlegierung entnommen wurde, enthielt sowohl Natrium-Kupferformiat als auch Kupfertrihydroxidformiat.

Bei japanischen Cloisonnéarbeiten aus dem frühen 20. Jahrhundert wurde kein Natrium-Kupferformiat nachgewiesen. Es ist anzunehmen, dass vornehmlich kaliumbasierte Flussmittel bei der Herstellung der Emailmassen verwendet wurden (vgl. Kapitel 4.3).

Natrium-Kupferformiat wurde an fünf entfärbten Hohlgläsern mit Montierungen aus vergoldeten Silberlegierungen, die in das 17. und 18. Jahrhundert datieren, nachgewiesen. Die Gläser zeichnen sich, bis auf eine Ausnahme, durch ein ausgeprägtes Crizzling aus. Bei drei weiteren Hohlgläsern aus dem 19. Jahrhundert konnte die Verbindung auf der Montierung aus einer vergoldeten Kupferlegierung detektiert werden. Es handelt sich um ein farbloses und zwei blaue Gläser.

An keiner Fassung der vier Rubingläser, die der Objektgruppe Hohlgläser zugeordnet wurden, konnte Natrium-Kupferformiat identifiziert werden. Dieses Ergebnis ist schlüssig, da als Flussmittel für die Herstellung von Rubingläsern in der Regel Kaliumverbindungen verwendet wurden.

An 11 von 34 untersuchten Brautkronen wurde Natrium-Kupferformiat nachgewiesen. Weiterhin konnte als zweite Phase an vier Objekten Kupfertrihydroxidformiat identifiziert werden. Besonders häufig sind die gold- und silberfarbenen Hohlglasperlen betroffen, vereinzelt aber auch Hohlglasperlen anderer Farben und volle Perlen.

An jedem zweiten Christbaumschmuck wurde Natrium-Kupferformiat identifiziert. Als begleitende Phase tritt an drei Objekten Kupfertrihydroxidformiat auf, in drei Fällen konnte zudem Chalkonatrit identifiziert werden. An der feinen Drahtumwicklung der Christbaumkugel (SNM-LM-70317.7) treten alle drei genannten Phasen gemeinsam auf.

Der Anteil an Reliquiaren und Klosterarbeiten mit Natrium-Kupferformiat-Nachweis ist klein. An nur 3 von 13 Objekten trat die Verbindung auf. Es konnte an der Drahtfassung in Kontakt zu einem stark geschädigten Glasstein eines Retabelreliquiars (AM-11551) aus dem frühen 17. Jahrhundert identifiziert werden. An dem Reliquienkasten (GNM-KG-590) bildete sich das Korrosionsprodukt an einem Kupferblech in Kontakt zu farblosen und roten Glassteinen. Sowohl das Blech als auch die Steine sind vermutlich Materialien, die im Zuge einer Rekonstruktion im 19. Jahrhundert verwendet wurden (Abbildung 4.8). Das Vorkommen des Natrium-Kupferformiates an dem Reliquiar des Sixtus V (MSG-S 1777.1) steht vermutlich im Zusammenhang mit einer Restaurierungsmaßnahme (vgl. Kapitel 5.2).

Natrium-Kupferformiat fand sich an 40 von 55 Schmuckstücken. Aus dem Museum für Hamburgische Geschichte wurden 23 Objekte untersucht und an 17 Natrium-Kupferformiat identifiziert. Bei sechs Silberfiligranarbeiten handelt es sich vermutlich nicht um eine glasinduzierte Metallkorrosion, da die Korrosionsprodukte nicht auf die Bereiche in Kontakt zu Glas beschränkt blieben. Aus dem Germanischen Nationalmuseum wurden 17 Schmuckstücke untersucht, hier trat die Verbindung an neun Objekten auf. An allen 15 Schmuckstücken aus den anderen Museen (vgl. Anhang Tabelle 8.9) wurde, mit einer Ausnahme, ebenfalls Natrium-Kupferformiat identifiziert.



Abb. 4.8: Reliquien-, Schmuckkasten, 13./19. Jahrhundert, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. KG-590

Die Verbindung wurde nur an einem (SNM-LM-92649) der neun Knöpfe aus opak-schwarzem Glas nachgewiesen. Eine weitere Identifizierung gelang an einem Paar Ohrringe (GNM-ohne-1) aus einer Silberlegierung mit Cabochons aus rot-transparentem Glas.

In der Gruppe der Miniaturmalerei auf Pergament, Elfenbein und Papier war der Anteil an Natrium-Kupferformiat-Befunden ausgesprochen niedrig. Nur bei einer Porträtminiatur (SNM-LM-14686) konnte die Verbindung an dem Messingrahmen in Kontakt zum Deckglas identifiziert werden. Bei den Daguerreotypien hingegen konnte an drei von vier Metallpassepartouts Natrium-Kupferformiat nachgewiesen werden. Auch bei den sechs untersuchten Taschenuhren konnte an allen Deckgläsern in Kontakt zur Lünette ein positiver Natrium-Kupferformiat-Nachweis erbracht werden.

Bei vier von sechs Brillen mit Metallfassung wurde Natrium-Kupferformiat nachgewiesen. Und auch bei den optischen Instrumenten konnte an etwas mehr als der Hälfte, an drei von fünf Objekten, diese Verbindung identifiziert werden. Die Glaskomponenten in der Objektgruppe Verschiedenes umfassen Schmucksteine, Perlen, Deckgläser, ein Thermometer und ein Lampe aus blau-opakem Glas. So unterschiedlich diese Objekte auch sein mögen, bei allen Stücken hatte sich am Metall durch die Berührung mit dem Glas Natrium-Kupferformiat gebildet.

4.3 Kupfertrihydroxidformiat

Der Nachweis von Kupfertrihydroxidformiat, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$, gelang mithilfe der μ -Ramanspektroskopie an 103 Museumsobjekten. Neben dem Natrium-Kupferformiat tritt diese Verbindung am zweithäufigsten als Korrosionsprodukt der glasinduzierten Metallkorrosion auf. Diese Verbindung konnte in den Studien vor 2011 mittels XRPD an der Silbermontierung einer Glasflöte und an einer Silberdose mit Rubinglaseinlage identifiziert werden (Eggert 2010: 416, Eggert 2011: 3). An fünf weiteren Objekten trat sie als zweite Phase neben Natrium-Kupferformiat auf (Tabelle 1.1).

Recherchen von Eggert (2011) ergaben, dass Kupferformiate zuvor nur vereinzelt an Museumsobjekten nachgewiesen werden konnten. Am Metropolitan Museum of Art wurde ein nicht spezifiziertes Kupferformiat an einem spätmittelalterlichen emaillierten Prozessionskreuz aus Italien identifiziert (Kugler 2003). Das Email zeigte deutliche Anzeichen des Glasabbaus, sodass als Schadensursache auch hier der alkalische Flüssigkeitsfilm auf der Emailoberfläche angenommen werden kann.

Von großem Wert für die erste Identifizierung des basischen Kupferformiats war das Kompendium „Copper and Bronze in Art“ von Scott (2002). Er führt XRPD-Daten für neutrale und basische Kupferformiate auf, die er nach einer Vorschrift von Fowles (1915) synthetisiert hatte. Als hell-grün beschriebenes Produkt befindet sich darunter eine mit Kupfertrihydroxidformiat identische Verbindung (Scott 2002: 433, Film 770). Die angeführte Formel der Verbindung, die auf Untersuchungen von Fowles zurückgeführt werden kann, ist jedoch falsch.

Die Kristallstruktur und Formel von Kupfertrihydroxidformiat konnte an synthetisierten Einkristallen im Rahmen einer Promotion im Fachbereich Chemie aufgeklärt werden (Euler et al. 2009, Haseloff 2011). In einem Patinierungsversuch wurden Kupferplättchen 20 Minuten in eine siedende Lösung aus Wasser (50 ml), Ameisensäure (85 %ig, 1 ml) und Ammoniak (25 %ig, 17 ml) getaucht. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 35 °C wurde der pH-Wert der Lösung mit Hilfe von 1,454 g Kaliumhydroxid auf pH 9,1 eingestellt. Nach zwei Wochen wurden die Kupferplättchen aus der Lösung entnommen, mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet (Haseloff 2011: 55).

Kupfertrihydroxidformiat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4); die Gitterkonstanten werden mit $a = 5,589(3) \text{ \AA}$, $b = 6,127(5) \text{ \AA}$, $c = 6,879(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106,05(4)^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ angegeben.

Nach Krasil'nikov et al. (1995) bildet sich $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$ erst bei einem pH-Wert > 8 , wie er durch die Glashydrolyse bewirkt wird. Bei pH 5,5–8 wird $\text{Cu}(\text{OH})\text{HCOO}$ gebildet, auf das keine Hinweise gefunden wurden.



Abb. 4.9: FE-REM Aufnahme von Kupfertrihydroxidformiat

In einer Untersuchung an ägyptischen Bronzeaugen identifizierten Robinet und Thickett (2005) neben Natrium-Kupferformiat auch Kupferformiathydroxid. Diese Identifizierung hatte sich durch die Recherchen von Eggert (2011: 2) als unzutreffend erwiesen, was auf unzureichende Referenzdaten in der ICCD Datenbank zurückgeführt werden konnte. Eggert (2011: 4–5) stellt durch den Vergleich der XRPD-Daten des synthetisierten Kupfertrihydroxidformiats mit den Daten von Scott (2002: 433) und Thickett (2009) fest, dass es sich um ein und dieselbe Verbindung handelt.

Als Referenz (Abbildung 4.9) für die Ramanmessungen wurde eine von Haseloff synthetisierte Probe gemessen. Tabelle 4.2 zeigt Frequenzen und Intensitäten der Banden im Vergleich zu den Daten von Robinet und Thickett (2005).

Das Spektrum (Abbildung 4.10) ist gekennzeichnet durch die sehr intensive Bande bei 1350 cm^{-1} (OCO symmetrische Streckschwingung) und einer gut ausgeprägten Hydroxylbande bei 3570 cm^{-1} . Es zeichnet sich, im Vergleich zum Natrium-Kupferformiat, in der Regel durch ein gutes Signal/Rauschverhältnis und Messzeiten aus.

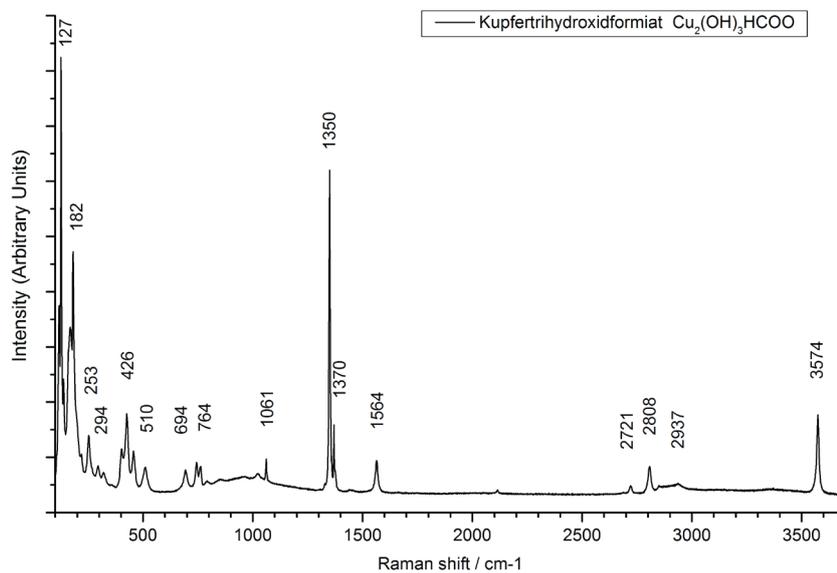


Abb. 4.10: Ramanspektrum Kupfertrihydroxidformiat

V&A-FE:38.1-2011-1	Referenz Haseloff	Robinet und Thickett (2005)	Zuordnung*
128 vs	127 vs	127 m	Carboxylat-Gitterschwingung
161 w	164 sh	164 sh	Carboxylat-Gitterschwingung
182 vs	182 s	182 m	Carboxylat-Gitterschwingung
	220 sh		
253 m	253 m	254 m	Carboxylat-Gitterschwingung
295 w	295 w		Cu-O Schwingung
329 w	321 w		
	401 w		
421 m	427 m	423 w	Cu-O Schwingung
454 w	457 w	456 w	Cu-O Schwingung
510 w	510 w	509 m	
693 w	694 w	692 w	
744 w	744 w	742 w	
761 w	763 w		
	793 w		
1061 w	1061 w	1062 w	Formiat CH Deformations- schwingung (aus der Ebene)
1350 vs	1350 vs	1349 vs	Formiat OCO symmetrische Streckschwingung
1370 w	1370 m	1370 m	Formiat CH Deformations- schwingung (in der Ebene)
1376 w			
1565 m	1564 m	1563 m	Formiat OCO asymmetrische Streckschwingung
	2114 w		
2719 w	2721 w	2719 w	Cu-O Schwingung
2807 m	2808 m	2802 vs	Cu-O Schwingung
2942 w	2937 w	2943 w	
3575 s	3574 m	3572 s	OH Hydroxyl-Schwingung

Tab. 4.2: Frequenzen und Intensitäten der Banden des Kupfertrihydroxidformiat-Spektrums (cm^{-1}), w: weak; m: medium; s: strong; vs: very strong; sh: shoulder; br: broad, * auf Basis der Angaben von Robinet und Thickett (2005)

Ergebnisse der μ -Ramananalysen an Proben von Museumsobjekten

Abbildung 4.11 zeigt die Verteilung von Kupfertrihydroxidformiat in Bezug auf die unterschiedlichen Objektgruppen. Im Folgenden wird die Häufigkeit des Auftretens von Kupfertrihydroxidformiat und Natrium-Kupferformiat verglichen.

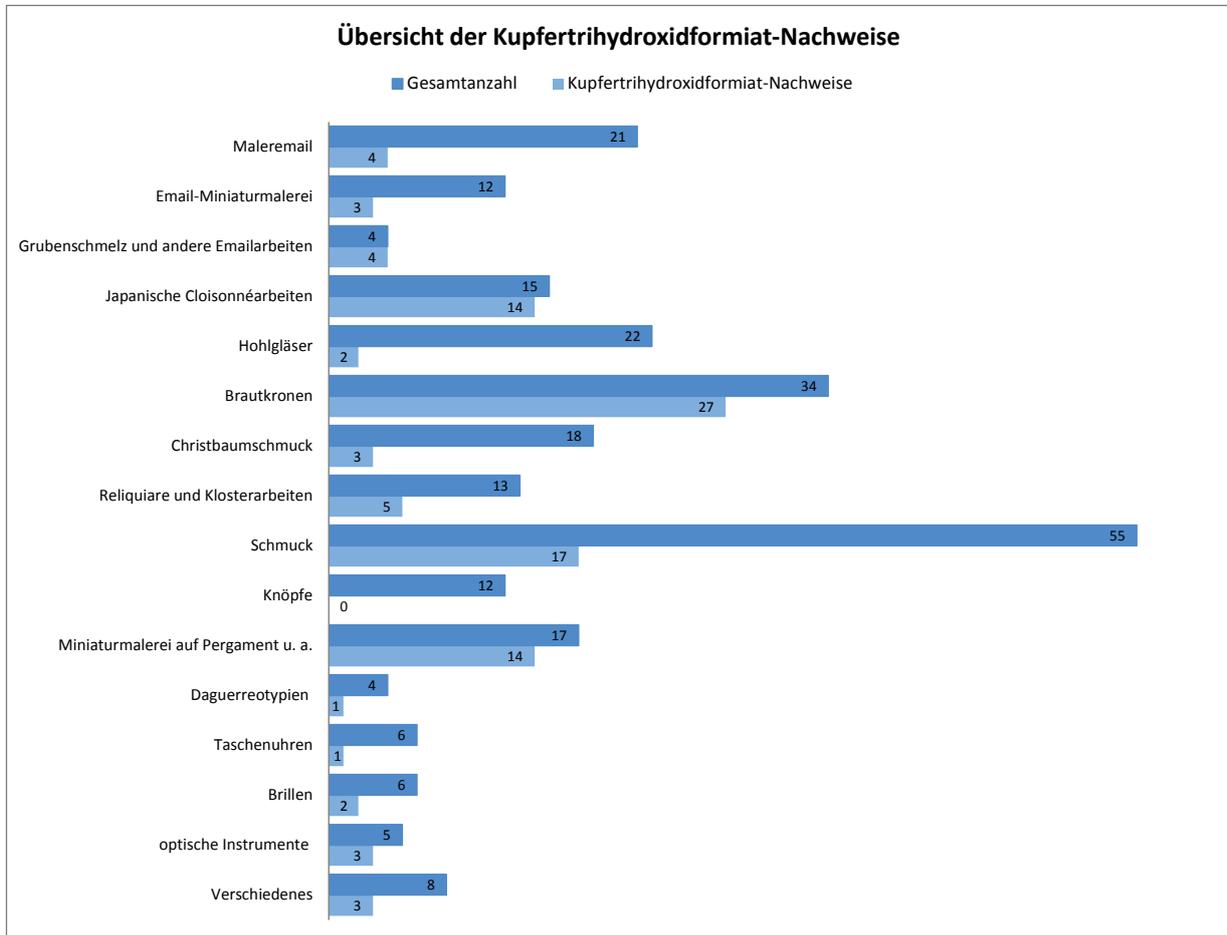


Abb. 4.11: Übersicht der Kupfertrihydroxidformiat-Nachweise

Kupfertrihydroxidformiat wurde bei nur drei Maleremails (TFC-1916.4.03, TFC-1916.4.04, TFC-1916.4.07) als zweite Phase neben Natrium-Kupferformiat identifiziert. Bei Email-Miniaturmalereien wurde diese Verbindung an drei Dosen (SNM-DEP-2150, SNM-LM-10944, SNM-LM-11090) an Messingrahmen in Kontakt zu Miniaturmalereien nachgewiesen. Verglichen mit dem Vorkommen an Natrium-Kupferformiat ist die Häufigkeit in diesen beiden Objektgruppen niedrig. Sowohl am Ersten Liebenauer Kreuz (AM-12126) als auch am Zweiten Liebenauer Kreuz (AM-12125) aus dem Augustinermuseum in Freiburg konnte das Korrosionsprodukt identifiziert werden. Somit ist es an allen Objekten aus der Gruppe „Grubenschmelzarbeiten und andere Emailarbeiten“ anzutreffen. Bei dem Altarschmuck (KGMB-F676) und der Burgunderuhr (GNM-HG-9771) trat es gemeinsam mit Natrium-Kupferformiat auf.

Der Nachweis der Verbindung bei 14 von 15 untersuchten japanischen Cloisonnéarbeiten unterstützt die bereits geäußerte Vermutung, dass für diese Emails kaliumreiche Flussmittel verwendet wurden. Das Korrosionsprodukt der verbleibenden fünfzehnten Cloisonnéarbeit konnte nicht identifiziert werden.

Das Korrosionsprodukt wurde in der Gruppe der Hohlgläser bei nur einem von vier untersuchten Rubingläsern (MHK-KPBIX/I.113-1) identifiziert. Zur Herstellung von Rubingläsern wurden in der Regel kaliumhaltige Flussmittel verwendet (Horn 1998). Da im Korrosionsprozess kein Natrium zur Verfügung steht, wäre dementsprechend vermehrt mit der Bildung von Kupfertrihydroxidformiat zu rechnen.

Bei den drei stark geschädigten Rubingläsern aus dem Grünen Gewölbe konnte diese Verbindung jedoch nicht identifiziert werden (siehe Kapitel 4.5). Ein weiterer Kupfertrihydroxidformiat-Befund in der Gruppe der Hohlgläser betrifft ein Kelchglas mit Deckel (KVC-a.S.1641). Die Korrosion hatte sich nicht am Hohlglas selbst, sondern an einem rot transparenten Schmuckstein im Kontakt zur Fassung gebildet. Kupfertrihydroxidformiat wurde an keinem der entfärbten Hohlgläser identifiziert.

An 27 Brautkronen, an denen vor allem die Drähte zur Befestigung von Hohlglasperlen Korrosion aufweisen, wurde Kupfertrihydroxidformiat nachgewiesen. Das Korrosionsprodukt ist entsprechend in dieser Objektgruppe häufiger zu finden als Natrium-Kupferformiat. In fünf Fällen wurde sowohl Kupfertrihydroxidformiat als auch Natrium-Kupferformiat identifiziert.

Bei Christbaumkugeln, die wie Hohlglasperlen an der Lampe geblasen wurden, war der Anteil an Kupfertrihydroxidformiat hingegen gering. Es trat an nur 3 von 18 Christbaumkugeln auf, immer als begleitende Phase zu Natrium-Kupferformiat.

In der Gruppe der Reliquiare und Klosterarbeiten wurde die Verbindung an den Fassungen von zwei Edelsteinimitationen des Godehardschreins identifiziert, die aus Holzasche-Kalk-Gläsern gefertigt wurden (Kapitel 5.1). Bei vier weiteren Objekten mit Kupfertrihydroxidformiat-Befunden handelt es sich um Klosterarbeiten, die mit Perlen oder Edelsteinimitationen verziert wurden.

Kupfertrihydroxidformiat wurde bei einem Drittel der untersuchten Schmuckstücke identifiziert, wobei elf aus dem Museum für Hamburgische Geschichte stammen und sechs aus dem Germanischen Nationalmuseum Nürnberg. Das Korrosionsprodukt tritt in acht Fällen in Kombination mit Natrium-Kupferformiat auf.

An keinem der untersuchten Knöpfe wurde Kupfertrihydroxidformiat identifiziert. An den Ösen der neun opak-schwarzen Glasknöpfe haben sich vermehrt weiße zinkhaltige Korrosionsprodukte gebildet (vgl. Kapitel 4.11).

Bei 14 von 17 Gläsern der Miniaturmalerei auf Pergament, Elfenbein und Papier wurde Kupfertrihydroxidformiat identifiziert. Dieser hohe Anteil ist überraschend und lässt danach fragen, ob bevorzugt kaliumhaltige Gläser zum Schutz der Miniaturen verwendet wurden. Bei den vier untersuchten Daguerreotypen konnte nur in einem Fall (MHG-1928.12) Kupfertrihydroxidformiat identifiziert werden. Und auch bei den Taschenuhren wurde die Verbindung nur bei einem von sechs untersuchten Stücken gefunden.

Kupfertrihydroxidformiat wurde bei zwei von sechs Brillen identifiziert, wobei es bei der Brille (SNM-LM-71249) gemeinsam mit Natrium-Kupferformiat auftritt. In der Gruppe der optischen Instrumente, die fünf Objekte umfasst, wurde Kupfertrihydroxidformiat in drei Fällen detektiert, einmal gemeinsam mit Natrium-Kupferformiat.

Auch in der Objektgruppe Verschiedenes wurde das Korrosionsprodukt nur vergleichsweise selten angetroffen. An den Fassungen der Edelsteinimitationen des Filigran-Kästchens (MHK-BII.45) und dem Deckglas einer Schmuckdose (SNM-SW1010) wurden sowohl Kupfertrihydroxidformiat als auch Natrium-Kupferformiat detektiert. An den Messingklammern eines Probenröhrchens für biologische Präparate (UZH.PB-ohne-1) trat die Verbindung gemeinsam mit einer Zinkverbindung auf (vgl. Kapitel 4.10), einmal gemeinsam mit Natrium-Kupferformiat.

4.4 Chalkonatronit¹⁰

Das Natrium-Kupfercarbonat Chalkonatronit, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wurde im Rahmen dieser Arbeit an elf Exponaten identifiziert (Tabelle 4.3). Im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Natrium-Kupferformiat und Kupfertrihydroxidformiat ist diese Anzahl gering.

Die Verbindung konnte erstmals von Gettens und Frondel (1955) als blau-grünes Korrosionsprodukt auf ägyptischen Bronzen nachgewiesen werden. Die Böden in den ariden Gebieten Ägyptens bieten durch hohe Alkalicarbonatgehalte ideale Bildungsbedingungen. Das Mineral ist als Verwitterungsprodukt in den Oxidationszonen verschiedener Kupferlagerstätten anzutreffen. Synthetisch lässt sich Chalkonatronit durch Fällung von Kupfersulfatlösungen mit einem Natriumcarbonat/-hydrogencarbonat-Puffer darstellen (Gröger 1901: 431).

In Museen wurde Chalkonatronit bislang vermehrt auf Exponaten gefunden, die bei früheren Konservierungsmaßnahmen mit alkalischen Lösungen behandelt wurden. Fallbeispiele werden von Horie und Vint (1982), Scott (2002: 119) und Patarakis (2010) referiert. Zur Behandlung der aktiven Bronzekorrosion wurde insbesondere im angelsächsischen Sprachraum häufig eine Sesquicarbonatlösung, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$, verwendet. Wang et al. (2009) identifizieren die Verbindung an unbehandelten ägyptischen Bronzen.

Auch auf einem japanischen silbernen Drachen des späten 19. Jahrhunderts wurde Chalkonatronit nachgewiesen. Die Natriumrückstände zur Bildung des Korrosionsproduktes wurden vermutlich im Rahmen einer Behandlung mit cyanidhaltigen Silberreinigungsmitteln eingebracht (Strahan 1986).

Chalkonatronit wurde in zwei Fällen im Zusammenhang mit der glasinduzierten Metallkorrosion erwähnt. An einem italienischen Pokal („tazza“) des 15. Jahrhunderts hatte sich die Verbindung zusammen mit Malachit in Kontakt zu einem stark geschädigten blauen Email gebildet. Der analytische Nachweis eines hohen Alkalienanteils und eines niedrigen Calciumoxidgehalts bestätigte die instabile Zusammensetzung des Emails (Magee 1999). Sobott (2007) identifizierte Chalkonatronit an einem mit Kupferdraht armierten Glasfigürchen, das vermutlich in Venedig im 18. Jahrhundert aus einem bleihaltigen Mischalkaliglas gefertigt wurde.

Die Kristallstruktur von Chalkonatronit wurde durch Mosset et al. (1978) bestimmt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.14) mit den Gitterkonstanten $a = 9,696 \text{ \AA}$, $b = 6,101 \text{ \AA}$, $c = 13,779 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,83^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. In der ICDD-Datenbank ist ein gemessenes Diffraktogramm von Chalkonatronit als Datensatz 00-22-1458 aufgeführt (Guinier-Film mit visueller Abschätzung der Intensitäten).

¹⁰ Die Forschungsergebnisse zu Chalkonatronit werden in Fischer und Eggert 2015 sowie Fischer und Eggert 2016b dargestellt.

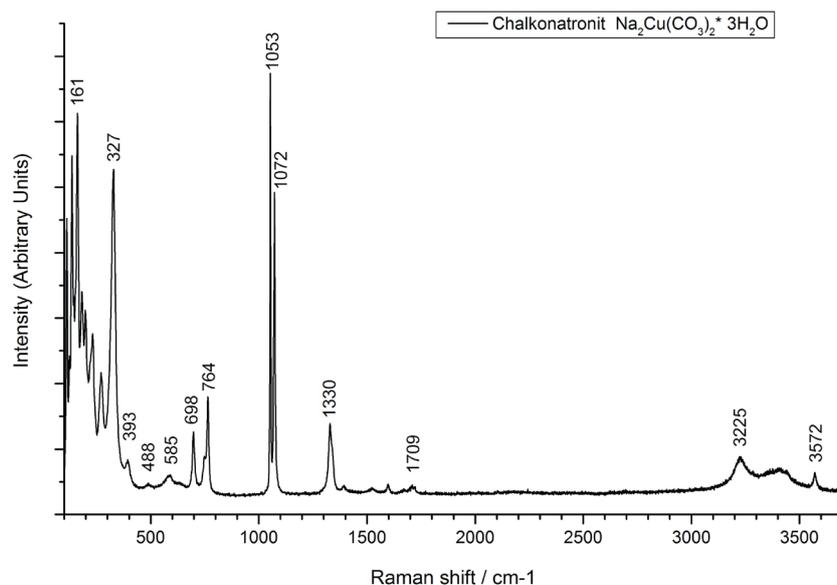


Abb. 4.12: Ramanspektrum Chalkonatronit

Als Referenz für die Ramananalysen wurde Natriumkupferkarbonat nach der Vorschrift von Gröger (1901: 431, vgl. Anhang 8.4.2) hergestellt. Die Analyse wurde durch eine XRPD-Messung bestätigt. Das Ramanspektrum (Abbildung 4.12) ist durch eine intensive Bande bei 327 cm^{-1} (CuO Schwingung) und zwei intensiven Banden bei 1053 und 1072 cm^{-1} (symmetrische Streckschwingung der Carbonatgruppe) gekennzeichnet (Taravel et al. 1974).

	Objekt / Probennummer	begleitende Korrosionsphasen
1	Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian (RK 3) SQKT-83W17632.1-1 SQKT-83W17632.1-2	Malachit, Kaliumsulfat Malachit
2	Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian (RK 4) SQKT-83W17632.2-1 SQKT-83W17632.2-2	Malachit unbekannte Verbindung
3	Schädelreliquiar, hl. Johanna (RK 5) SQKT-93W19028-1 SQKT-93W19028-2	unbekannte Verbindung Malachit
4	Kugel, eiförmig mit rosa Perlen (CBS 3) SNM-LM-70317.3-1	keine
5	Kugel, Doppelkegel (CBS 5) SNM-LM70317.5-1	unbekannte Verbindung
6	Kugel, "Tannenzapfen" (CBS 6) SNM-LM-70317.7-1	Natrium-Kupferformiat Kupfertrihydroxidformiat
7	Girlande mit Kugel (CBS 11) SNM-LM-70321.2-1	Natrium-Kupferformiat
8	Christbaumspitze (CBS 14) MGL-C-601-1	unbekannte Verbindung
9	Kugel, goldfarben (CBS 15) MGL-C-148-1	Natrium-Kupferformiat
10	Knöpfe, schwarz (KN 3) SNM-LM-92629-1	Zinkverbindungen
11	Knöpfe, schwarz (KN 5) SNM-LM-92631-1	Zinkverbindungen

Tab. 4.3: Übersicht der Chalkonatronit-Befunde (vgl. Anhang 8.2)

Chalkonatronit wurde an drei barocken Reliquiaren aus dem ehemaligen Benediktinerkloster Kloster Tegernsee identifiziert (Abbildung 3.26 und 3.27). Die Stücke besaßen seit Anfang des 19. Jahrhunderts keinen festen Platz im Kirchenraum und wurden zum Zeitpunkt der Untersuchung 2012 in der oberen Sakristei in offenen Holzschränken aufbewahrt. Sie stammen nicht aus einem musealen Kontext, was im Rahmen dieser Arbeit eine Ausnahme darstellt. Die Bildung des Natrium-Kupfercarbonats kann durch die Luftqualität erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass die Reliquiare nie in geschlossenen Schränken oder Vitrinen aus Holzverbundwerkstoffen aufbewahrt wurden. Als weitere Korrosionsphase wurde Malachit identifiziert. Überraschend ist der Nachweis von Kaliumsulfat in der Probe SQKT-83W17632.1-1. Daraus lässt sich ableiten, dass neben Natrium auch Kalium als Reaktionspartner zur Verfügung stand. Als Quelle für Sulfationen kann eine Luftbelastung durch Schwefeldioxid vermutet werden.

Sechs weitere Nachweise von Natrium-Kupfercarbonat konzentrieren sich auf die Objektgruppe des Christbaumschmucks. Vier Objekte stammen aus dem Schweizerischen Nationalmuseum, zwei aus dem Museum für Glaskunst in Lauscha. Neben Chalkonatronit wurde in drei Fällen auch Natrium-Kupferformiat und in einem Fall Kupfertrihydroxidformiat identifiziert. Unklar bleibt, ob die vermehrte Bildung von Chalkonatronit in dieser Gruppe auf den Herstellungsprozess des Christbaumschmucks zurückzuführen ist.

Bei den zwei verbleibenden Objekten handelt es sich um opak-schwarze Glasknöpfe aus dem Schweizerischen Nationalmuseum. Die Korrosion an den Metallösen war sehr stark ausgeprägt und enthielt neben dem blau-grünen Chalkonatronit einen großen Anteil weißer Zinkkorrosionsprodukte (Kapitel 4.11).

Mithilfe der Ramanspektroskopie konnte Chalkonatronit auch bei einem blauen Email mit Kupferträger nachgewiesen werden, welches im Rahmen des DBU-Forschungsprojekts „Modellhaftes Konservierungskonzept für umweltgeschädigte Emailpretiosen im Grünen Gewölbe Dresden“ (Bernhardt und Kruschke 2000: 433–435) hergestellt wurde. Das hydrolytisch sehr unbeständige Modellemail MDS 8 besteht aus 68,2 % SiO_2 , 0,7 % Al_2O_3 , 0,6 % CaO , 21,9 % Na_2O , 2,7 % K_2O , 0,9 % SO_3 , 0,8 % Cl , 0,7 % Fe_2O_3 , 2,7 % CuO und 0,7 % CoO . Es wurde bei 900 °C auf den Kupferträger aufgeschmolzen und nach dem Brand mit Wasser besprüht, wodurch sich Blasen bildeten.

Seit 1998 befand sich der Probekörper in einem Kasten aus Polymethylmethacrylat in der Werkstatt des Grünen Gewölbes bei etwa 45–52 % relativer Feuchte (Richter 2015). Die Korrosionsprodukte hatten sich in den Blasen des Emails und im Randbereich des Kupferträgers gebildet (Abbildung 4.13). Zwischen Herstellung und Entnahme der Korrosionsprodukte für die Analyse lag ein Zeitraum von 16 Jahren.

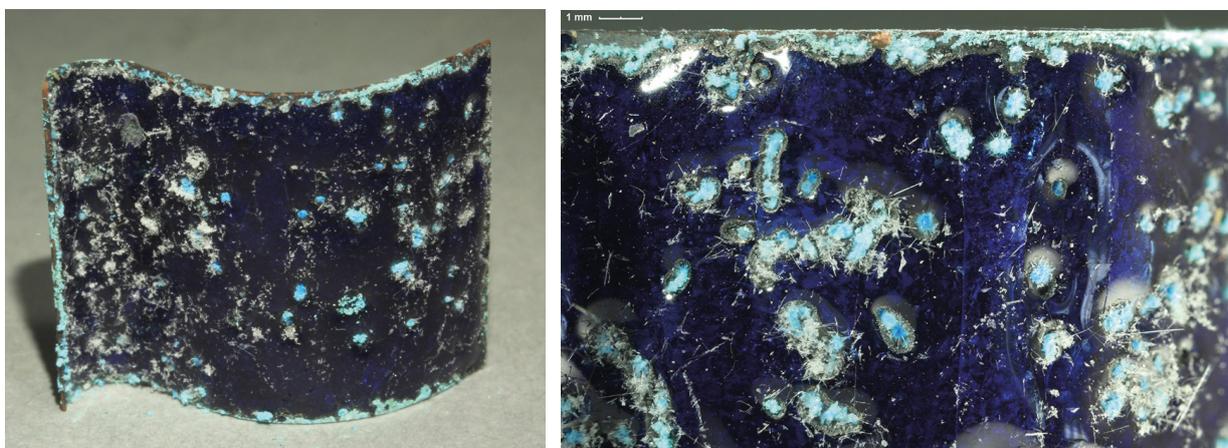


Abb. 4.13: Probekörper F (Appendix zu Serie I), Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Zustand im Juli 2014

Basische Natrium-Kupfercarbonat¹¹

Auf dem Deckglas einer Daguerreotypie identifizieren Barger und White (2000: 167) das basische Natrium-Kupfercarbonat, $\text{Na}_3[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mithilfe der XRPD (Debye-Scherrer-Kamera). Nachdem Chalkonatronit als glasinduzierte Korrosion detektiert werden konnte, war es ein Ziel der Arbeit, auch diese Verbindung mithilfe der Ramanspektroskopie nachzuweisen. Sie wurde von Nandi und Sengupta (1973) und Sengupta und Nandi (1974) synthetisiert und als Datensatz 00-028-1084 in die ICDD-Datenbank aufgenommen. Die Verbindung konnte in einem anderen Kontext konservierungswissenschaftlicher Forschung, als Korrosionsprodukt auf historischen Grabplatten aus Kupferlegierungen, von Bellendorf (2007: 287) in fünf Fällen identifiziert werden. Der Kontakt der Metallplatten zu salzhaltigem Mauerwerk ermöglichte hier den Eintrag von Natrium (Bellendorf 2007: 161). Die Verbindung wurde mittels XRPD als kleiner Anteil im Phasengemisch identifiziert, wobei Chalkonatronit stets als größerer Anteil enthalten war.

Der Anweisung der Autoren zufolge lässt sich das basische Natrium-Kupfercarbonat herstellen, indem 50 ml Kupfer(II)-acetat (3,2 g) Lösung in 250 ml NaHCO_3 (10 %) eingetropfelt wird. Die ausgefällten hellblauen Kristalle werden anschließend gefiltert, gewaschen und getrocknet (Sengupta und Nandi 1974: 2480, vgl. Anhang 8.4.3). Die Verbindung dieser Vorschrift folgend zu synthetisieren gelang jedoch nicht. Trotz mehrmaliger Wiederholung des Laborversuchs entstanden als Fällungsprodukte stets Chalkonatronit-Kristalle, welche zunächst mithilfe der μ -Ramanspektroskopie identifiziert wurden. XRPD-Untersuchungen bestätigten Chalkonatronit als alleinige kristalline Phase. Mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung der Daten wurde eine zusätzliche amorphe Substanz nachgewiesen. Ihr Anteil betrug, abhängig von Waschvorgang, etwa 10 bis 14 %.

Als basisches Salz enthält $\text{Na}_3[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Gegensatz zum neutralen Chalkonatronit, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, eine OH-Gruppe. In der Erwartung durch eine Steigerung des pH-Werts das Ausfällen der Verbindung zu realisieren, wurde bei der Synthese die NaHCO_3 Lösung durch eine Na_2CO_3 Lösung ersetzt. Es bildete sich jedoch nur ein sehr feiner Niederschlag, der durch eine XRPD-Analyse als amorphes Produkt identifiziert wurde.

Da das basische Natrium-Kupfercarbonat nicht im Labor hergestellt werden konnte, wurden die Daten der XRPD und der Infrarot-Spektroskopie (IR) von Sengupta und Nandi (1973, 1974) noch einmal genauer betrachtet. In der ICDD-Datenbank ist der Datensatz 00-028-1084 durch den Zusatz „o-doubtful“ gekennzeichnet. Die XRPD-Messung entspricht nicht dem Standard, da sie erst bei einem Beugungswinkel von 20° beginnt (gängig 5°), sodass wesentliche Reflexe, die die Verbindung charakterisieren, fehlen. Ein Vergleich der XRPD-Daten mit den Messungen des synthetisierten Chalkonatronits und weiteren Natriumkupfercarbonat-Referenzen aus der Datenbank (ICDD 01-71-1490 und ICDD 00-22-1458) führten zu der Erkenntnis, dass die gemessenen Reflexe des basischen Natriumkupfercarbonats mit jenen von Chalkonatronit sehr gut übereinstimmen. Diese Gleichheit der Diffraktogramme war bislang aufgrund der Unvollständigkeit der Messung nicht erkannt worden.

Auch die IR-Messungen von Sengupta und Nandi (1973, 1974) für das basische Natriumkupfercarbonat konnten die Existenz der Verbindung nicht belegen. Die publizierten Listen der Banden für beide Verbindungen unterscheiden sich nur geringfügig.

Ein Vergleich der XRPD- und der IR-Daten sind im Anhang 8.3.3 aufgeführt. Die anderen gemessenen Eigenschaften boten ebenfalls keinen wirklichen Beleg für die Existenz der Verbindung. Um zu vermeiden, dass diese Verbindung weiterhin fälschlicherweise identifiziert wird, wurde sie aus der Referenzkartei der Datenbank entfernt.

¹¹ Die Forschungsergebnisse zu basischem Natrium-Kupfercarbonat wurden in Eggert et al. 2016 veröffentlicht.

4.5 Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat

Die Charakterisierung dieser Verbindung ist auf Untersuchungen von Thickett und Odlyha zurückzuführen (Thickett 1998, Thickett und Odlyha 2000). In einer Studiensammlung des British Museum wurden auf zahlreichen ägyptischen Bronzen hellblaue Ausblühungen beobachtet. Eine Bestandsaufnahme offenbarte, dass 184 von insgesamt 2840 Objekten Veränderungen aufwiesen. Die Korrosionsprodukte hatten sich in Rissen und Brüchen der Bronzen gebildet, die im Zuge früherer Restaurierungsmaßnahmen chemisch freigelegt worden waren. In den Holzschränken, die zur Aufbewahrung der Sammlung dienten, wurden Essigsäure-Emissionen zwischen 1072 und 2880 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie niedrige Konzentrationen anderer Carbonylverbindungen gemessen (Thickett 1998: 3, Thickett und Odlyha 2000: 63).

Die Untersuchungen schlossen ein breites Spektrum an Analyseverfahren ein: neben XRPD, EDX und IC kamen die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), die Atomabsorptions-Spektralanalyse (AAS), die Thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie mikrochemische Tests zum Einsatz.

Den Untersuchungen zufolge besteht die komplexe Verbindung zu gleichen Teilen aus Kupfer, Natrium, Carbonat und Acetat (Verhältnis 1:1:1:1), wodurch die Autoren die Formel $\text{NaCu}(\text{CO}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ ableiten. Die Ergebnisse der TGA-Messungen weisen darauf hin, dass Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat auch Kristallwasser und Hydroxylgruppen enthält.

Patarakis (2003) identifiziert das Korrosionsprodukt an Bronzefunden der Agora in Athen. Die Ursachen für die Bildung sind vergleichbar mit jenen im British Museum. Die Essigsäure-Konzentrationen der Luft in den Holzschränken der Sammlung betrug zwischen 1039 und 1267 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; als Quelle für den Natriumanteil werden Rückstände von Konservierungsmaterialien angegeben. Da die XRPD-Daten von Patarakis (2003, Tabelle 3) nicht vollkommen identisch mit den Werten von Thickett und Odlyha (2000) sind, vergleicht sie ihre Daten auch mit einer Modifikation dieser Verbindung. Thickett (1998: 5, 13f) unterscheidet anhand der XRPD-Messungen Typ A und Typ B, wobei er sich in seinen Veröffentlichungen stets auf den häufiger vorkommenden Typ A bezieht. Seinen Aussagen zufolge ist die Stöchiometrie von Typ A und B identisch, sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Struktur (Patarakis 2010: 42). Wang et al. (2009) und Patarakis (2010) identifizieren das Korrosionsprodukt an weiteren ägyptischen Bronzen aus dem British Museum. Die Verbindung wurde bislang nicht in der ICDD-Datenbank eingetragen.

Ein Ramanspektrum von Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat ist der Veröffentlichung von Robinet und Thickett (2005) zu entnehmen. Bei der Untersuchung von Korrosionsprodukten an ägyptischen Bronzeagen wurde neben Natrium-Kupferformiat und Kupfertrihydroxidformiat auch Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat identifiziert. Das Spektrum zeichnet sich durch intensive Banden der Acetatgruppe um 940 cm^{-1} (symmetrische C-C Schwingung) und 2935 cm^{-1} (C-H Schwingung) aus.

Die Bande im Bereich um 1061 cm^{-1} ist im Ramanspektrum nur sehr schwach ausgeprägt. Das ist ungewöhnlich für eine Carbonatverbindung, denn in der Regel ist die symmetrische Streckschwingung der $(\text{CO}_3)^{2-}$ Gruppe in diesem Bereich gut ausgeprägt. Im Spektrum des Natriumcarbonats, Na_2CO_3 , ist diese Bande bei 1080 cm^{-1} zu finden (Buzgar und Apopei 2009: 106).

Patarakis (2010: 186f) synthetisiert Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat, indem sie Chalkonatronit sowie ein Gemisch aus Malachit und Natriumsesquicarbonat einer essigsäurereichen Atmosphäre (500 ppm) bei 85 % relativer Luftfeuchtigkeit aussetzt. Die Umwandlung von Chalkonatronit konnte im Laborversuch nachgestellt und mithilfe der μ -Ramananalyse identifiziert werden (vgl. Anhang 8.4.4).

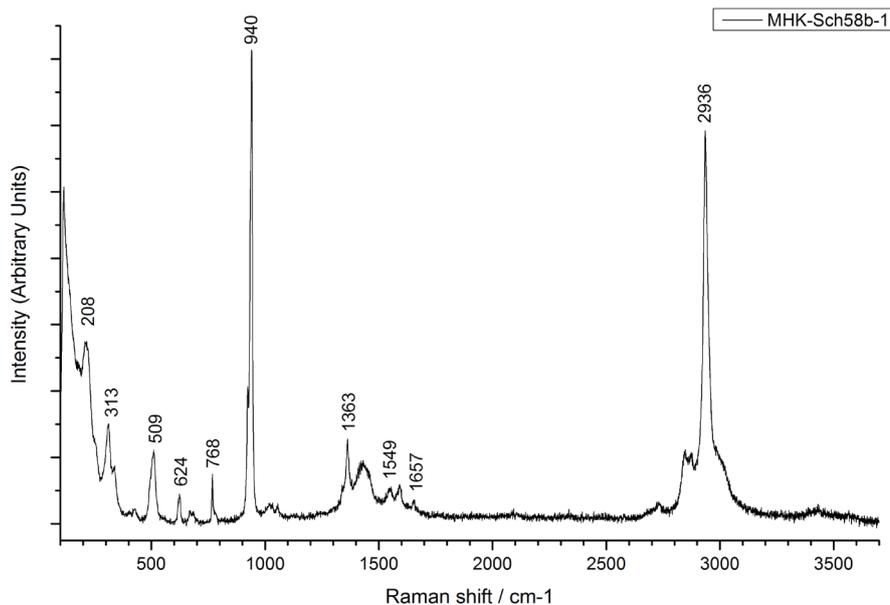


Abb. 4.14: Ramanspektrum Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat, Probe MHK-Sch58b-1

Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat wurde an vier Objekten im Rahmen dieser Arbeit identifiziert. Sehr gute Übereinstimmungen der Banden zeigt das Ramanspektrum der blau-grünen Korrosionsprodukte der Hutnadel (MHK-Sch58b). Das atomare Verhältnis von Kupfer und Natrium beträgt etwa 1:1, zudem konnte durch die REM-EDX-Analyse ein geringer Zinkanteil detektiert werden.

Bei den weiteren drei Objekten handelt es sich um einen Knopf (SNM-LM-93887), ein Taschenfernrrohr (SNM-DEP-2264) und ein Maleremail (GNM-T-55). Bei allen Proben konnten Kupfer und Natrium zu fast gleichen Teilen nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat immer zusammen mit anderen Verbindungen und nicht als singuläre Phase anzutreffen ist. Als begleitende Phasen treten an den Objekten Natrium-Kupferformiat, Kupfertrihydroxidformiat und Zinkverbindungen auf (Tabelle 4.4).

	Objekt / Probennummer	Elementanalyse (REM-EDX) begleitende Korrosionsphasen
1	Hutnadel (Sch 47) MHK-Sch58b-1	Cu:Na ca. 1:1 (geringer Zinkanteil) mit Natrium-Kupferformiat
2	opak-schwarzer Knopf (KN 10) SNM-LM-93887-1	Cu:Na ca. 10:7 (hoher Zinkanteil) mit Zinkverbindungen
3	Ferrrohr (OI 1) SNM-DEP2264-1	Cu:Na ca. 5:4 mit Natrium-Kupferformiat
4	Maleremail (ME 20) GNM-T-55-2 GNM-T-55-4	Cu:Na ca. 1:1 mit Natrium-Kupferformiat, Kupfertrihydroxidformiat
5	Ohring (Sch 23) MHG-2015-281-3-1	Cu:Na:K ca. 2:1:1 (geringer Zinkanteil) mit Zink-Kupfer Verbindung
6	Ohring (Sch 24) MHG-2015-281-5-1	n.b.
7	Filigran-Kästchen (VE 1) MHK-BII.45-1	Cu:Na:K ca. 2:1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat
8	Glasgefäß mit Schraubdeckel (HG 3) MHK-BIX.I.101a-3	Cu:K ca. 2:1
9	Knopf (KN 6) SNM-LM-92645-2	n.b. mit Zink-Kupfer Verbindung

Tab. 4.4: Übersicht der Alkali-Kupfer-Carbonat-Acetat-Befunde (vgl. Anhang 8.2)

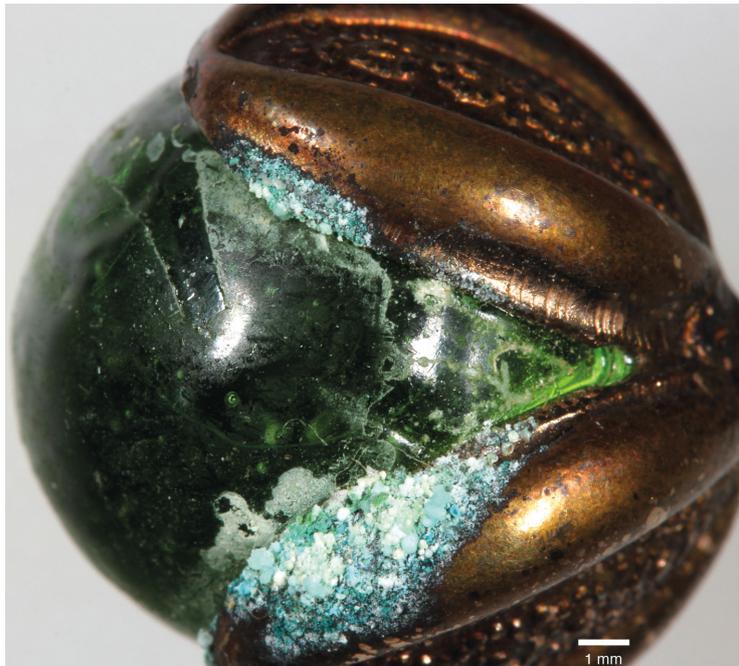


Abb. 4.15: Hutnadel (Detail), Museumslandschaft Hessen Kassel, Inv. Nr. MHK-Sch58b, als Korrosionsverbindung wurde Natrium-Kupferformiat, Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat und eine Zinkverbindung nachgewiesen

Einfluss von Kalium

Bei der Untersuchung der Korrosionsprodukte von zwei Ohrringen (MHG-2015-281-3, MHG-2015-281-5), eines Filigran-Kästchens (MHK-BII.45) und eines Hohlglases (MHK-BIX.I.101a) konnten sehr ähnliche Ramanspektren aufgenommen werden. Im Unterschied zu den zuvor genannten Beispielen stellte sich aber bei der Elementanalyse heraus, dass die Proben einen hohen Kaliumanteil enthalten. Bei dem Ohrring (MHG-2015-281-3) und dem Filigran-Kästchen (MHK-BII.45) wurden Kupfer, Natrium und Kalium im atomaren Verhältnis von etwa 2:1:1 gemessen. Abbildung 4.16 zeigt das Spektrum der Probe (MHG-2015-281-3 -1) im Vergleich zum oben angeführten Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat-Spektrum der Hutnadel (MHK-Sch58b).

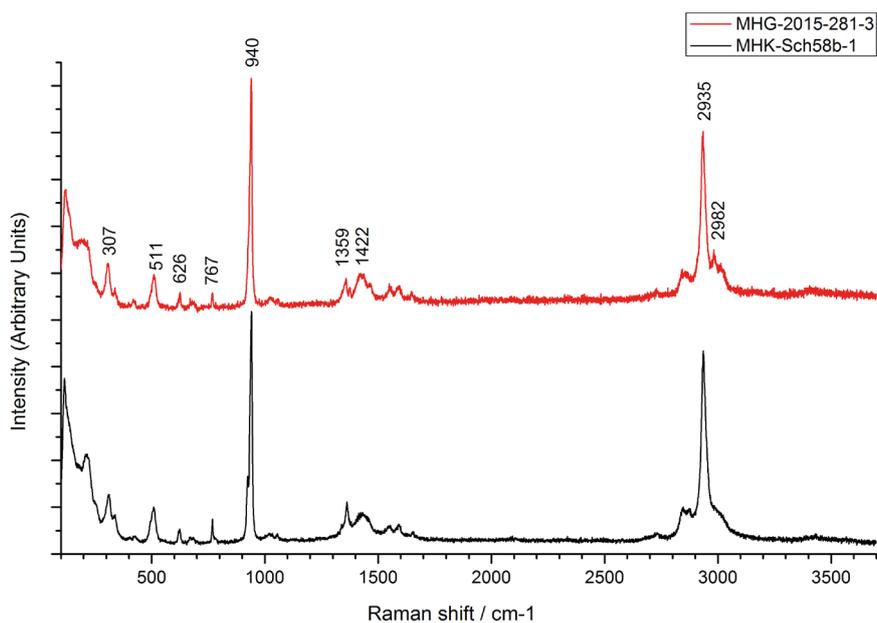


Abb. 4.16: Ramanspektrum Probe MHG-2015-281-3-1 (Cu:Na:K 2:1:1) im Vergleich zum Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat-Spektrum der Probe MHK-Sch58b-1 (Cu:Na 1:1)

Bei den hygroskopischen Korrosionsprodukten an der Montierung des blauen Glasgefäßes (MHK-BIX.I.101a) wurde kein Natrium gefunden; das atomare Verhältnis von Kupfer zu Kalium beträgt etwa 2:1.

Bemerkenswert ist eine Beobachtung an den Korrosionsprodukten des Filigran-Kästchens (MHK-BII.45): das Korrosionsprodukt tritt in der Form von blau-grünen und nadelförmig weißen Kristallen auf. Als Vergleich zu dieser kaliumhaltigen Verbindungen ist in Abbildung 4.17 das Ramanspektrum der Probe eines Bronzeleuchters (A.1960.28.bf) aus dem Glasgow Art Gallery and Museum, Kelvingrove aufgeführt. Die Spektren weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf.

Die XRPD-Daten dieser „Kelvingrove-Proben“ werden in der Publikation von Scott (2002: 301, 447) aufgeführt. Eine REM-EDX-Analyse am Getty Conservation Institute detektierte Kalium, Kupfer, Kohlenstoff, Sauerstoff und einen geringen Schwefelanteil. Messungen für eine Einkristallbestimmung wurden an der California State University durchgeführt, Ergebnisse wurden jedoch nicht veröffentlicht. Zur Bildung der kaliumhaltigen Korrosionsprodukte führten vermutlich Rückstände von Reinigungsmitteln. Da Kalium-Kupferverbindungen auch im Kontext der glasinduzierten Metallkorrosion grundsätzlich vorkommen können, stellte Eggert 2012, also 10 Jahre später, Nachforschungen an, um zu erfahren, ob die Struktur der Verbindung gelöst sei. Die Messdaten der Einkristallbestimmung waren jedoch verloren gegangen. Es gelang aber, Proben des Bronzeleuchters aus dem Museum in Kelvingrove zu akquirieren¹².

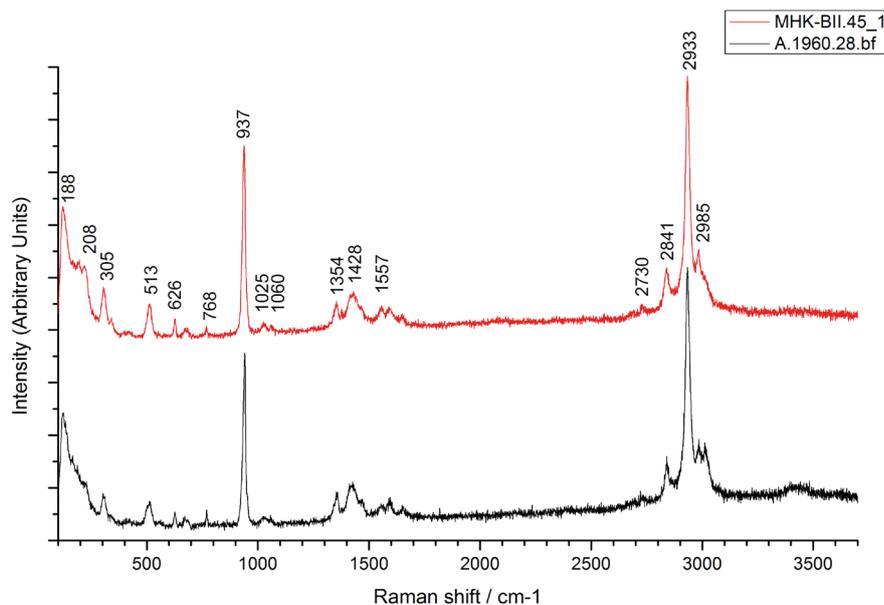


Abb. 4.17: Ramanspektrum der Probe MHK-BII.45-1 (Hutnadel) im Vergleich zu Probe A.1960.28.bf von einem Bronzeleuchter ohne Kontakt zu Glas

Die Ergebnisse der in Stuttgart durchgeführten REM-EDX-Analyse unterscheiden sich von den Messungen des Getty Conservation Institutes. Es wurden Kupfer, Kalium und Natrium nachgewiesen; das atomare Verhältnis variiert zwischen 2:2:1 und 2:1:1. In den Proben konnte auch ein geringer Zinkanteil detektiert werden. XRPD-Messungen für eine Kristallstrukturbestimmung wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart ausgeführt. Eine Auswertung der Daten steht noch aus. Mithilfe der Strukturaufklärungen lässt sich die Frage beantworten, inwiefern sich die Kristallstruktur von Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat von den verwandten kaliumhaltigen Verbindungen unterscheidet.

¹² Norman Tennent hatte diese Proben für die Messungen am Getty Conservation Institute zur Verfügung gestellt. Die in Stuttgart 2012 gemessenen Proben waren von Tennent beschriftet, es handelt sich mit Sicherheit um Probenmaterial aus dem gleichen Kontext.

Das System Kupfer-Kalium-Acetat-Carbonat ist auch für die Identifizierung der glasinduzierten Korrosion an den Metallmontierungen von Rubingläsern von Interesse. XRPD-Daten des Rubinpokals (SKD-IV227, Abbildung 4.18) aus dem Grünen Gewölbe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von Scott (2002: 301, 447) veröffentlichten Daten der Kelvingrove-Probe.

Der Vergleich von Ramanspektren beider Objekte (Abbildung 3.19) weist jedoch auf deutliche Unterschiede hin. Sie ergeben sich u. a. durch abweichende Bandenfrequenzen bis 800 cm^{-1} , durch Verschiebungen der intensiven Acetatbanden und der Banden der Carbonatgruppe um $1050 - 1100\text{ cm}^{-1}$.



Abb. 4.18: Pokal, Rubinglas, um 1700, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Inv. Nr. IV 227

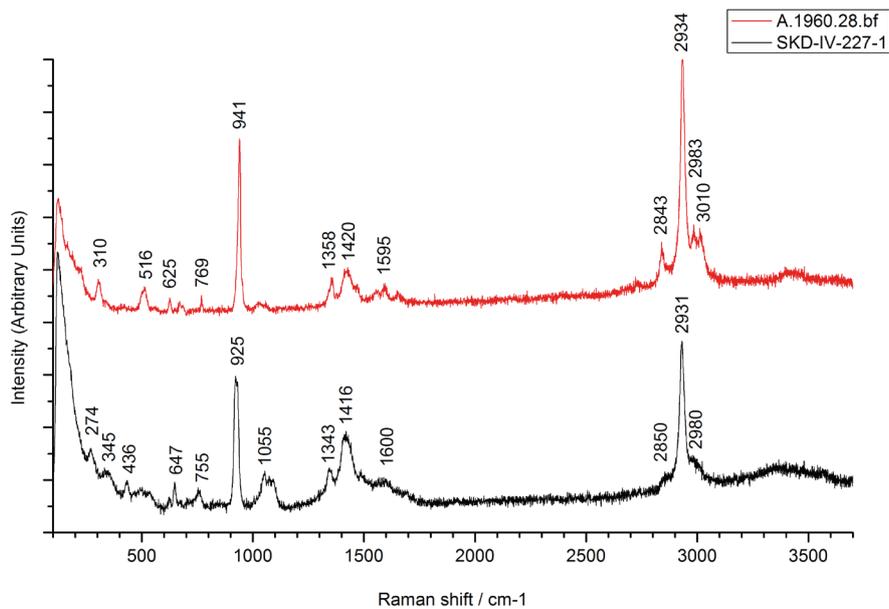


Abb. 4.19: Ramanspektrum der Probe A.1960.28.bf (Bronzeleuchter) im Vergleich zur Probe SKD-IV227-1 (Rubinpokal)

In Abbildung 2.20 werden die Ramanspektren des Rubinpokals (SKD-IV-227) und der Rubinglasschale (SKD-IV-230) gegenübergestellt. Der Elementanalyse zufolge beträgt das atomare Verhältnis von Kupfer zu Kalium bei dem Pokal (SKD-IV-227) etwa 1:1 und bei der Schale (SKD-IV-230) etwa 4:3.

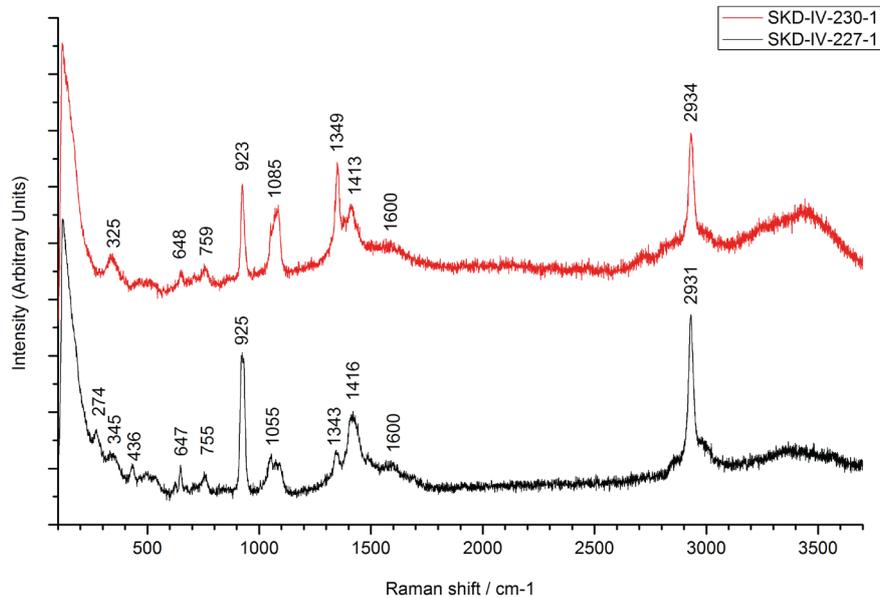


Abb. 4.20: Ramanspektren der Rubinglas-Proben SKD-IV-227-1 und SKD-IV-230-1

Die Schwierigkeit, Kaliumverbindungen im Rahmen der glasinduzierten Metallkorrosion zu charakterisieren, hat verschiedene Ursachen. Zum einen liegt nur sehr wenig Probenmaterial vor, wodurch es kaum möglich ist, weitere Untersuchungsmethoden einzubinden. Zum anderen sind die Proben häufig hygroskopisch und es ist nicht auszuschließen, dass Veränderungen stattfinden. Die Synthese eines „Kalium-Kupfer-Carbonat-Acetat“ als Umwandlungsprodukt eines basischen Kalium-Kupfercarbonats, $K[Cu_2(CO_3)_2(OH)] \cdot 2H_2O$, ist durchaus denkbar, jedoch gelang es bisher nicht, homogenes Probenmaterial für eine XRPD-Messung zu erzeugen.

4.6 Kupfer-Carboxylate

Im Rahmen der Ramanspektroskopischen Untersuchung grüner Korrosionsprodukte zeichnete sich eine Gruppe von Korrosionsphasen aus, deren Spektren durch mehr oder weniger starke Banden um 930, 1350 und 2930 cm^{-1} gekennzeichnet sind. Diese Beobachtung legte bei erster Einschätzung die Vermutung nahe, dass es sich um Kupferacetate handelt.

Die Identifizierung von unterschiedlichen Kupferacetaten hat in der kunsttechnologischen Forschung einen besonderen Stellenwert. Grünspan oder Verdigris ist als frühes synthetisches Pigment in der Malerei bekannt und Autoren wie Theophrast, Dioscorides, Vitruv und Plinius geben Anweisungen für dessen Herstellung (Kühn 1964). Es handelt sich bei dem Pigment um ein komplexes Gemisch von neutralen und basischen Kupferacetaten. Scott et al. (2001: 76) nennen neben dem neutralen Kupferacetat-Monohydrat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fünf basische Kupfer(II)-acetate, die sich in ihrem Grad der Hydratisierung und Alkalität unterscheiden. Pigmente, nach verschiedenen historischen Rezepturen hergestellt, wurden in jüngster Zeit auch Ramanspektroskopisch untersucht, sodass eine Palette von Spektren zum Vergleich basischer Kupferformiate vorliegt (Chaplin et al. 2006, de la Roja et al. 2007, San Andrés et al. 2010). Chaplin et al. (2006) gelang es, insgesamt neun unterschiedliche Varianten des basischen Kupferacetats herzustellen.

Ein Vergleich der Spektren glasinduzierter Korrosion (Banden um 940, 1350 und 2930 cm^{-1}) mit den publizierten Messungen neutraler und basischer Kupferacetate zeigte keine Übereinstimmung. Kupferacetate zeichnen starke Banden um 940 und 2930 cm^{-1} und schwach ausgeprägte Banden im Bereich zwischen 1300 und 1600 cm^{-1} . Die Mehrzahl der Spektren glasinduzierter Korrosion weisen jedoch eine intensive Bande um 1350 cm^{-1} auf, was auf das Vorhandensein einer Formiatgruppe (OCO symmetrische Streckschwingung) hinweist. Um sowohl mögliche Formiat- als auch Acetatgruppen einzubeziehen, werden die Korrosionsprodukte im Folgenden als Kupfer-Carboxylate bezeichnet.

Kupfer-Carboxylate wurden häufig als begleitende Phase des Kupfertrihydroxidformiats identifiziert. Neben Kupfer wurde durch REM-EDX-Analysen in vielen Fällen auch Zink, Natrium oder Kalium detektiert. Trotz der Akkumulation von bis zu 100 Einzelmessungen zeichnen sich viele Spektren durch ein schlechtes Signal-Rauschverhältnis aus. Banden im Frequenzbereich unter 500 cm^{-1} lassen sich häufig nicht differenzieren, sodass keine Informationen zu Gitterschwingungen vorliegen.

Die Spektren von drei Kupfer-Carboxylatphasen, die sich als Korrosionsprodukte auf den Messingrahmen von Miniaturen aus dem Schweizerischen Nationalmuseum gebildet hatten, sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

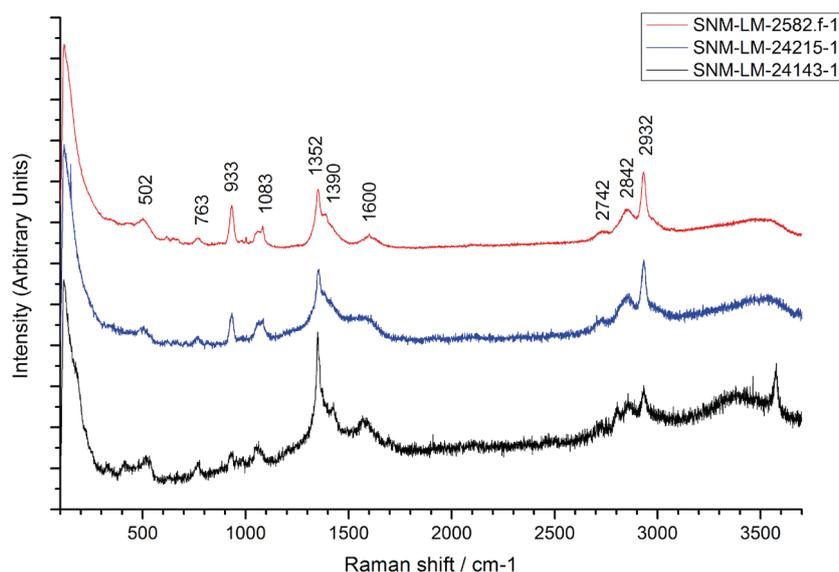


Abb. 4.21: Ramanspektren der Korrosionsproben von drei Miniaturrahmen

Neben Schwingungen um 932, 1350 und 2930 cm^{-1} ist auch eine breite Bande um 1080 cm^{-1} zu vermerken. Es ist möglich, dass Carbonate Einfluss auf die Bildung der Verbindungen hatten. Frost und Dickfos (2007) untersuchten verschiedene wasserhaltige Doppelcarbonate wie Pirssonit, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oder Gaylussit, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, die charakteristische Schwingungen zwischen 1060 und 1080 cm^{-1} aufweisen. Einige Spektren der Korrosionsphasen zeigen Banden einer Hydroxylgruppe um 3500 cm^{-1} (SNM-LM-24143-1), während die Bande in diesem Bereich bei anderen Spektren (SNM-LM-2582.f-1 und SNM-LM-24215-1) fehlt bzw. sehr breit ist. Vermutlich enthalten diese Verbindungen Wasser. Insgesamt entsprechen 22 Korrosionsphasen weitgehend dem Muster der abgebildeten Spektren. Eine Gegenüberstellung der Bandenfrequenzen und Intensitäten im Vergleich zu Kupferacetat-Monohydrat und basischen Kupferacetat ist im Anhang 8.3.4 einzusehen.

Abbildung 4.22 zeigt Spektren von zwei Korrosionsprodukten, die ebenfalls in die Gruppe der Kupfer-Carboxylate aufgenommen wurden. Sie stammen von dem Zweiten Liebenauer Kreuz (AM-12125-1) und einem blauen, sehr stark geschädigten Glasgefäß (MHK-KPBIX/I.101a-1). Beide Spektren weisen eine intensive Bande um 922 cm^{-1} auf. Für die symmetrische Streckschwingung der Acetatgruppe ist die Bandenfrequenz niedrig, doch muss gleichermaßen in Betracht gezogen werden, dass die Schwingungsfrequenz auch von der Umgebung eines Moleküls abhängt.

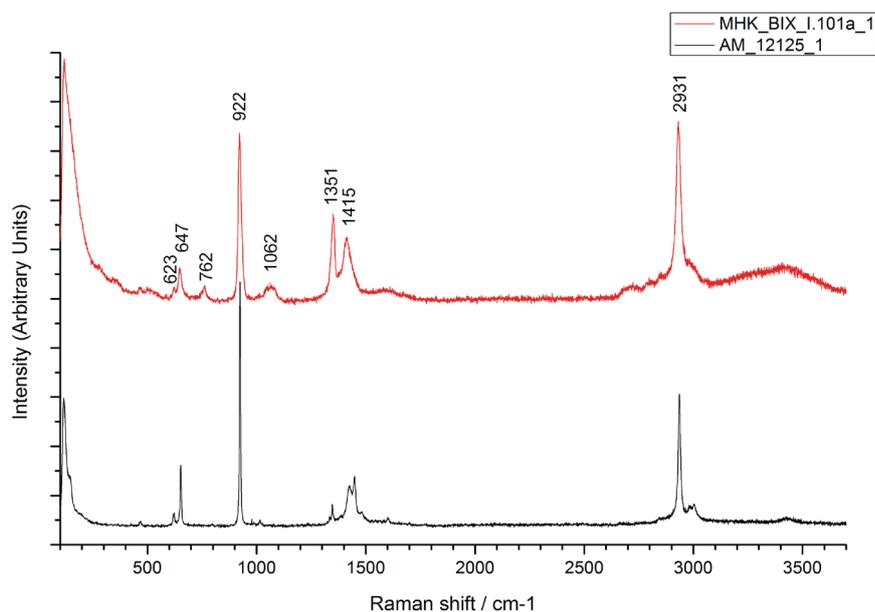


Abb. 4.22: Ramanspektren der Proben MHK-KPBIX/I.101a-1 und AM-12125-1

Kupfer-Carboxylate sind auffällig häufig bei Korrosionsprodukten der Miniaturen mit Deckglas anzutreffen. Kupfer-Carboxylate konnten bei 8 von 17 Miniaturen detektiert werden. Auch bei Korrosionsprodukten von Drähten an Brauthauben und Christbaumschmuck wurden mehrere Spektren dieser Gruppe aufgenommen.

Die Gruppe der Kupfer-Carboxylate ist weit gefasst, vergleicht man sie mit den zuvor beschriebenen Verbindungen der glasinduzierten Metallkorrosion. Aufgrund charakteristischer Bandenfrequenzen enthalten alle aufgeführten Korrosionsphasen vermutlich Acetat- und Formiatgruppen. Häufig ist auch das Vorhandensein einer Carbonatgruppe möglich. Sowohl die vergleichsweise heterogenen Ramanspektren als auch die weit gefächerten Ergebnisse der Elementanalysen signalisieren, dass unterschiedlichste Verbindungen vorliegen.

Nur in einem Fall, bei einem stark craquelierten Flakon mit vergoldeter Silbermontierung (MHK-SM4.2.1273, Abbildung 3.13) reichte die Menge des Probenmaterials für eine XRPD-Untersuchung am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart aus. Die Messung erbrachte jedoch keine weiteren Erkenntnisse, da das Diffraktogramm nicht auswertbar war (Dinnebier 2015).

4.7 Kalium-Kupfer-Verbindung

Eine sehr ungewöhnliche gelbe Kupferkorrosion wurde an einer Klosterarbeit (GNM-BA-818, Abbildung 3.28), fünf Schmuckstücken (z. B. Abbildung 4.23, 4.26, 4.27) und zwei Brautkronen aus dem Germanischen Nationalmuseum beobachtet. Im Laufe der Bestandsaufnahme wurden vergleichbare Korrosionsprodukte auch an einem Kelchglas aus den Kunstsammlungen der Veste Coburg und einer japanischen Cloisonnéarbeit aus dem Victoria and Albert Museum identifiziert.

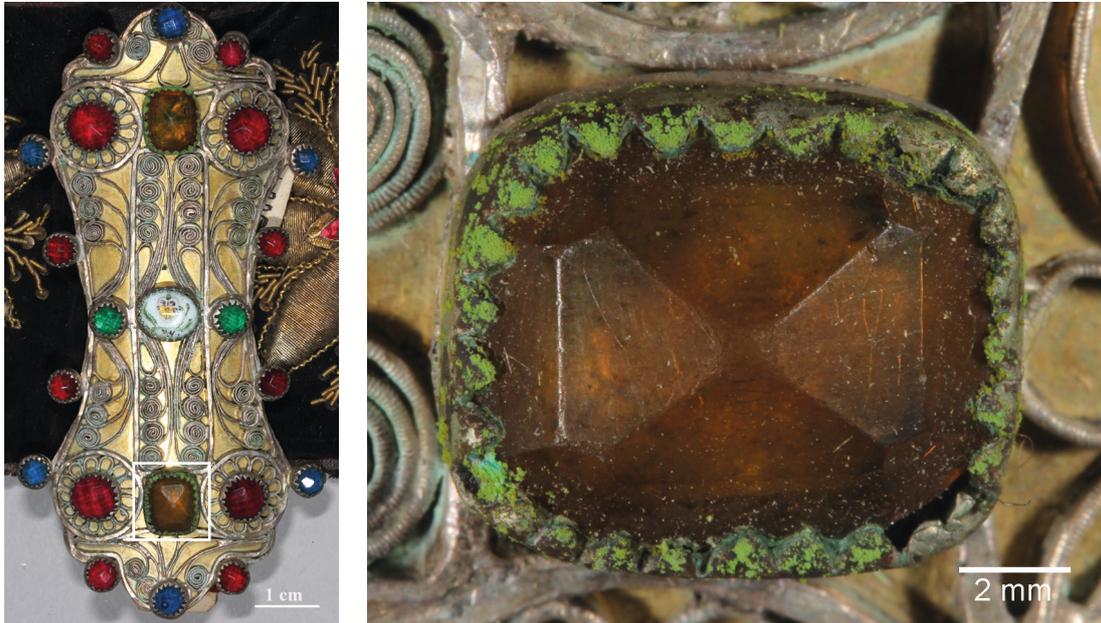


Abb. 4.23: Brautkopfschmuck, Detail, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. GNM-KI-4841

Die Partikel dieser Verbindung erscheinen bei niedriger Vergrößerung im Binokular ausgesprochen kristallin. Während der Untersuchung im FE-REM zeigten die gut ausgebildeten polyedrischen Kristalle sehr schnell Risse, was vermutlich auf den Trocknungsprozess im Vakuum zurückzuführen ist (Abbildung 4.24). Die Kristalle selbst (und / oder begleitende Korrosionsphasen) reagierten bei höherer relativer Feuchte im nicht klimatisierten Labor hygroskopisch, wodurch die Untersuchung erschwert wurde. Das Verhältnis Kupfer zu Kalium beträgt in den meisten Fällen etwa 1:1 (Tabelle 4.5); keine anderen Elemente neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff scheinen von Bedeutung zu sein. In vier von zehn Proben wurde ein Schwefelgehalt unter 2 % nachgewiesen. Es war nicht möglich, mit dem zur Verfügung stehenden Helium/Neon Laser (632,8 nm) des Ramanspektrometers ein auswertbares Spektrum aufzunehmen.

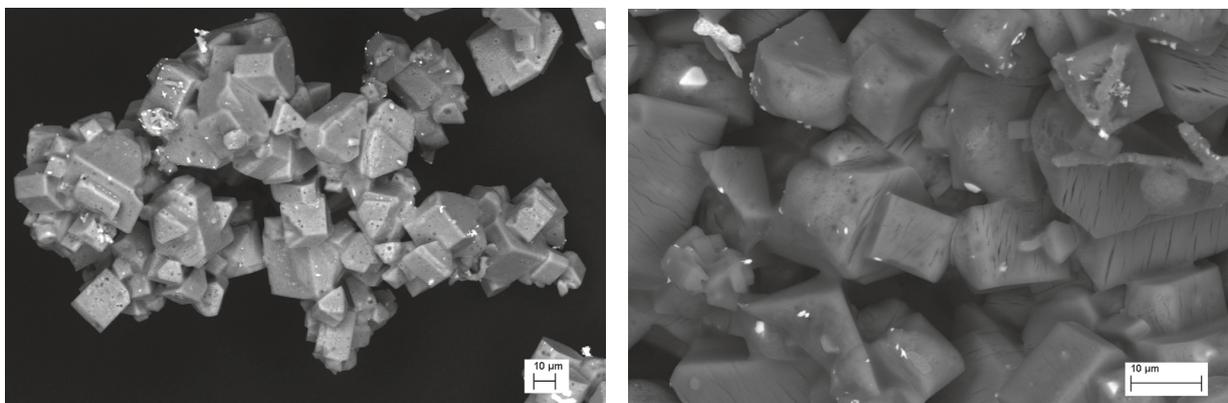


Abb. 4.24: FE-REM Aufnahmen der Probe GNM-TSb-1003-1

Die Probe GNM-KI-9066-1 wurde mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser (532,09 nm) gemessen¹³. Das Spektrum (Abbildung 4.25) zeigt verschiedene sehr schwache Banden bis 1600 nm, es lässt jedoch keine Rückschlüsse auf mögliche Anionen zu. Im Vergleich zeigt kein Referenzspektrum der Datenbank des Instituts eine Übereinstimmung mit bekannten Verbindungen.

Als begleitende Korrosionsphase wurde bei allen Proben Kupfertrihydroxidformiat identifiziert. Die Ergebnisse einer XRPD-Messung am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bestätigen, dass es sich um eine bisher nicht bekannte Verbindung handelt. Zur weiteren Charakterisierung ist es notwendig, mehr Informationen über mögliche Anionen zu erhalten. Um weiterführende Untersuchungen (z. B. IC) durchzuführen, werden jedoch größere Mengen homogenen Probenmaterials benötigt.

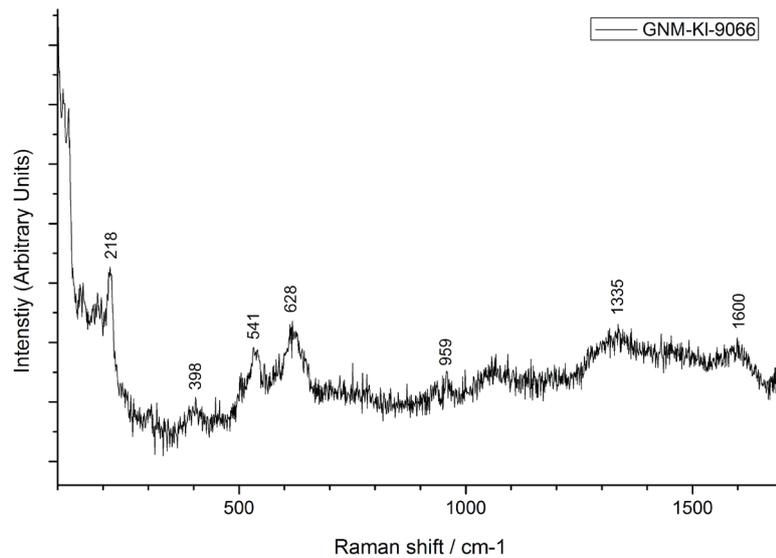


Abb. 4.25: Ramanspektrum (532 nm) der Kalium-Kupfer-Verbindung

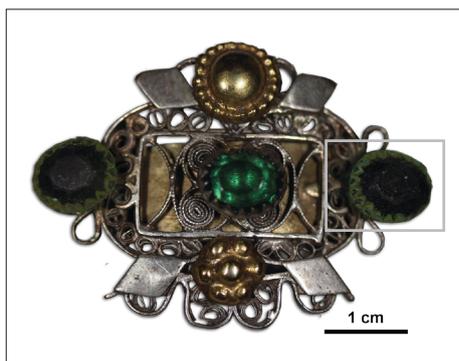


Abb. 4.26: Schmuckschließe, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. GNM-KI-3323



¹³ Durchführung der Untersuchung: Thorsten Geisler-Wierwille, Steinmann Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie, Universität Bonn.



Abb. 4.27: Brautkopfschmuck,
Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. GNM-4994



	Objekt / Probennummer	Elementanalyse (REM-EDX) begleitende Korrosionsphasen
1	Klosterarbeit, „Wachschriftkindl“ (RK 10) GNM-BA-818-1	Cu:K ca. 1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat
2	SchmuckschlieÙe (Sch 26) GNM-KI-3323-1	Cu:K ca. 1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat
3	Brautkopfschmuck (Sch 29) GNM-KI-3227-1	Cu:K ca. 1:1 mit unbekannter Phase
4	Brautkopfschmuck (Sch 30) GNM-KI-4841-1	Cu:K ca. 1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat
5	Halskette (Sch 31) GNM-4994-1	Cu:K ca. 4:3 mit Kupfertrihydroxidformiat
6	SchmuckschlieÙe, Filigranarbeit (Sch 37) GNM-KI-9066-1	Cu:K ca. 7:6 mit Kupfertrihydroxidformiat
7	Bräutigamschmuck (Sch 25) GNM-TSb-1003-1	Cu:K ca. 5:3 mit Kupfertrihydroxidformiat
8	Trachtenkrone (Sch 26) GNM-TSb-1054-1	Cu:K ca. 1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat
9	Kelchglas mit Deckel (HG 16) KVC-a.S.1641-1	Cu:K ca. 1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat
10	Schale (JC 5) V&A-FE38:1.2011-1	Cu:K ca. 1:1 mit Kupfertrihydroxidformiat

Tab. 4.5: Übersicht der Befunde zu Kalium-Kupfer-Verbindungen (vgl. Anhang 8.2)

4.8 Natrium-Bleicarbonathydroxid¹⁴

Hohlglasperlen, die insbesondere für die Dekoration der Brautkronen in großer Zahl verwendet wurden, weisen neben der beschriebenen Kupfer- auch Bleikorrosion auf. Um eine spiegelnde Glasoberfläche zu erzeugen, wurden hohle Glaskugeln und Glasperlen mit Blei oder Bleilegierungen ausgeschwenkt (Claassen 1996: 38). Weiße Bleikorrosionsprodukte konnten besonders gut an zerbrochenen Perlfragmenten beobachtet werden (Abbildung 4.28). Bei vollständigen Perlen lassen sich spiegelnde, mit metallischem Blei hinterlegte Bereiche von solchen unterscheiden, in denen sich das Blei bereits vollständig in eine weiße pulverige Substanz umgewandelt hat (Abbildung 4.29).



Abb. 4.28: Perlfragment einer Hohlglasperle, Völkerkundemuseum der von Portheim Stiftung, Inv. Nr. ohne-1

Abb. 4.29: Hohlglasperle mit korrodiertem Verspiegelung, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. 4143, 4145

Als Korrosionsprodukt des Bleis ist die seltene Verbindung Natrium-Bleicarbonathydroxid, $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ bekannt. Sie entsteht anstelle von Bleiweiß, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ in Anwesenheit geringer Mengen Natrium. Die Korrosion in den zerbrochenen Perlen von Brauthauben wurde systematisch untersucht, um zu prüfen, ob dieses Korrosionsprodukt auch in Kontakt zu instabilem Glas anzutreffen ist. Natrium-Bleicarbonathydroxid wurde von Kutzke et al. (2009: 252) als weißes Pigment in der Grundierung eines Eisengitters nachgewiesen. Die Autoren verweisen auf die Untersuchung von Auerbach und Pick, die bereits 1913 anhand eines Phasendiagramms (Abbildung 4.30) aufzeigen, dass in dem System $\text{Pb} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ drei verschiedene Verbindungen auftreten:

1. Cerussit, PbCO_3 , in Lösungen mit hohem Anteil an Natriumhydrogencarbonat;
2. Hydrocerussit, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, bei hohem Carbonatanteil, aber niedriger Natriumkonzentration;
3. Natriumbleicarbonathydroxid, $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$, bei hohem relativen Carbonatanteil (mehr als ca. 60 % der Na^+ -Ionen stammen aus Natriumcarbonat) und höherer Natriumkonzentration. Mit zunehmendem Anteil an Carbonat steigt der pH-Wert der Lösung, eine Voraussetzung zur Bildung von $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$.

¹⁴ Die Forschungsergebnisse zu Natrium-Bleicarbonathydroxid wurden in Fischer et al. 2013 und Fischer et al. 2014 veröffentlicht.

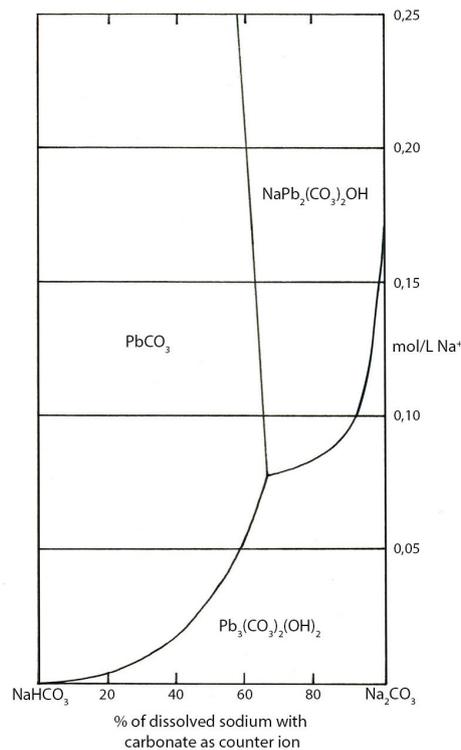


Abb. 4.30: Phasendiagramm zu Bildungsbedingungen von Bleicarbonaten in gemischten Lösungen von NaHCO₃ und Na₂CO₃

Kutzke et al. (2009) kommen zu dem Ergebnis, dass das verwendete Natrium-Bleicarbonathydroxid im späten 19. oder frühen 20. Jahrhundert entstanden sein muss. Es wurde aus einer alkalischen Natriumlösung ausgefällt, einer Methode, die zu dieser Zeit aufkam und nicht der traditionellen Herstellungstechnik für Bleiweiß entsprach. Die Verbindung wurde somit versehentlich produziert, in der Annahme, es handele sich um Bleiweiß. In verschiedenen Handbüchern zur Fabrikation von Farben wird der Gebrauch von Sodalösungen erwähnt. So schlagen Riffault des Hêtres et al. (1874: 105) vor, Bleiweiß mittels Bleiacetat aus einer Sodalösung auszufällen. Zerr und Rübenkamp (1922: 320–321) erwähnen eine Sodalösung für die Aufbereitung von elektrochemisch produziertem Bleihydroxid und für die Herstellung von Bleisulfat. Die letztgenannte Reaktion wurde bereits von Auerbach und Pick (1913) untersucht und ist noch heute bei dem Recyclingprozess von Bleiakkumulatoren von Bedeutung (Gong et al. 1992).

In der konservierungswissenschaftlichen Literatur wird das Korrosionsprodukt vereinzelt erwähnt. Degriigny und Le Gall (1999: 162) weisen Natrium-Bleicarbonathydroxid bei Versuchen zur elektrolytischen Freilegung von Blei mit Natriumcarbonat als Elektrolyt in den verbleibenden Korrosionsschichten nach. Bellendorf (2007: 162, 287) findet es als Korrosionsprodukt auf historischen Grabplatten aus Kupferlegierungen, die im Kontakt zu salzhaltigem Mauerwerk standen.

Der Einfluss von Natriumchlorid auf die Bildung von Natrium-Bleicarbonathydroxid in kohlendioxidhaltiger Luft wird von Welin et al. (2003) dargestellt. Die Verbindung konnte als Hauptkomponente auf Bleicoupons identifiziert werden, die mit Natriumchlorid besprüht wurden. Des Weiteren wird sie als mögliches Umwandlungsprodukt von Bleiweiß in der Wandmalerei erwähnt (Kotulanová and Schweigstillová 2009: 29).



Abb. 4.31: FE-REM BSE Aufnahme von $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ -Kristallen

Natrium-Bleicarbonathydroxid entsteht in reiner Sodalösung mit einer Na^+ -Konzentration von mehr als 0,17 mol/l (0,085 mol/l Na_2CO_3) (Auerbach und Pick 1913: 828). Brooker et al. (1983: 494) synthetisierten die Verbindung durch Schütteln von Cerussit oder Hydrocerussit in einer Sodalösung (0,1 mol/l, $\text{pH} \approx 11$).

Abbildung 4.31 zeigt hexagonale, nadlige Kristalle in unterschiedlicher Größe, die sich auf einer Bleifolie (p.a., $\text{Cu} < 0.002\%$) nach 10 Tagen in einer 1 mol/l Natriumcarbonatlösung bildeten. Die Analyse erfolgte mithilfe der XRPD (Referenz: ICDD 37-501) und der μ -Ramanspektroskopie.

Das Ramanspektrum zeichnet sich durch eine sehr intensive Bande bei 1057 cm^{-1} und eine weitere Bande bei 1392 cm^{-1} aus (symmetrische Streckschwingungen der Carbonatgruppe). Die Schwingung der OH-Gruppe ist als schwache Bande um 3500 cm^{-1} zu erkennen (Brooker et al. 1983: 499). Das Referenzspektrum wurde von den in Abbildung 4.31 abgebildeten Kristallen aufgenommen, im Vergleich steht das Spektrum der Probe vPST-ohne-1-11 (Abbildung 4.32).

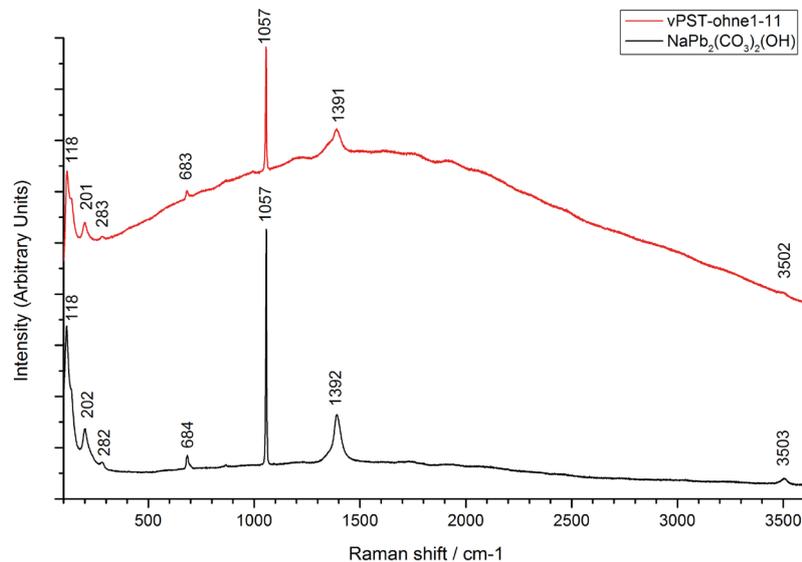


Abb. 4.32: Ramanspektrum von synthetischem $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ und Probe vPST-ohne-1-11

Objekt / Probennummer	begleitende Korrosionsphasen
Brautkrone: Freiburg, Sensegebiet (BK 2) SNM-IN-156.3-2	Cerussit Hydrocerussit
Brautkrone: Schwarzwald (BK 28) vPST-ohne-1-7	Cerussit Hydrocerussit
Brautkrone: Schwarzwald (BK 28) vPST-ohne-1-11	Hydrocerussit
Brautkrone: Pohlgöns (BK 27) GNM-4143.45-1	Cerussit

Tab. 4.6: Übersicht der $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ -Befunde (vgl. Anhang 8.2)

Die Bleikorrosion in Perlfragmenten von elf Brautkronen wurde mithilfe der μ -Ramanspektroskopie untersucht. Der Zustand des Bleiüberzugs variierte von metallisch gut erhalten mit wenigen Korrosionsspuren bis hin zu vollkommen umgewandeltem Blei. In den meisten Fällen konnte Cerussit und / oder Hydrocerussit nachgewiesen werden. An vier Proben von drei verschiedenen Brautkronen gelang es jedoch, Natrium-Bleicarbonathydroxid zu identifizieren (Tabelle 4.6). Bei den Proben SNM-IN-156.3-2 und vPST-ohne-1-7 reichte die Probenmenge aus, um die Analyseergebnisse durch XRPD-Messungen zu bestätigen.

Begleitend zur Untersuchung der Korrosionsprodukte wurde von drei Glasfragmenten mit $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ -Befund Analysen der Glaszusammensetzung durchgeführt. Bei dem Glasfragment zur Probe vPST-ohne-1-11 handelt es sich um ein Natron-Kalk-Glas (18,5 % Na_2O , 2,9 % K_2O); die Fragmente zu den Proben vPST-ohne-1-7 und SNM-IN-156.3-2 können als Misch-Alkaligläser (10,4 % Na_2O mit 7,2 % K_2O bzw. 10,8 % Na_2O mit 7,9 % K_2O) bezeichnet werden. Der Calciumoxidgehalt liegt bei allen drei Fragmenten über 5 % (vgl. Anhang 8.5).

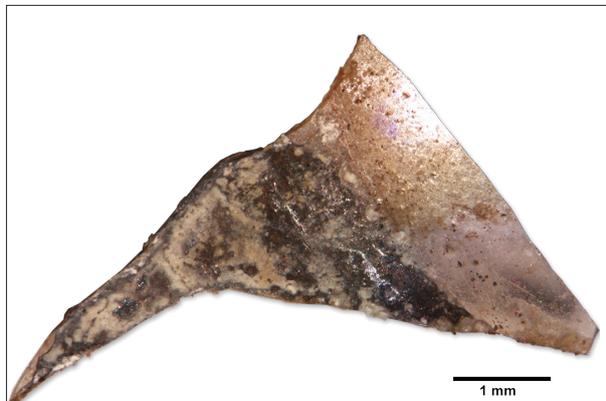


Abb. 4.33: Glasfragment mit Verspiegelung zu Probe vPST-ohne-1-11



Abb. 4.34: FE-REM SE Aufnahme der Probe vPST-ohne-1-11: hexagonal, nadelförmige Kristalle

Abgesehen von den Brautkronen finden sich in anderen Objektgruppen nur wenige Beispiele für bleireiche Legierungen in Kontakt zu Glas. In den Kunstsammlungen der Veste Coburg wurden zwei Kannen (KVC-HA.1050 und KVC-HA.1051) und zwei Apothekergläser (KVC-HA.962 und KVC-HA.967) ausgewählt, um zu prüfen, ob auch in diesen Fällen Natrium-Bleicarbonathydroxid nachgewiesen werden kann. Proben der weißen Korrosionsprodukte konnten an Deckeln, Montierung oder Verschlüssen entnommen werden. Bei allen vier Gläsern wurde mittels XRPD Cerussit und Hydrocerussit identifiziert, in einem Fall zudem Bleioxidhydroxid, $\text{Pb}_5\text{O}_3(\text{OH})_4$. Die Bildung von Natrium-Bleicarbonathydroxid war nicht nachweisbar.

Überraschenderweise konnte Natrium-Bleicarbonathydroxid ramanpektroskopisch an der Trägerplatte eines Knopfes aus opak-schwarzem Glas (SNM-LM-92649) identifiziert werden. Die Hauptphase der Korrosion, Natrium-Kupferformiat, war mit wenigen weißen Kristallen durchsetzt. Das Spektrum weist klare Banden bei 1057 und 1392 cm^{-1} auf, die schwache Bande der OH-Schwingung fehlt jedoch. Das Metall der Trägerplatte erscheint weißlich, vermutlich handelt es sich um eine bleireiche Kupferlegierung.

Bei einem Knopfpaar (GNM-1908, Abbildung 3.40) und den Schmucksteinen eines Gürtels (GNM-KI-517, Abbildung 4.35) aus orange-farbenem Glas mit Fassung aus einer Bleilegierung wurde ausschließlich Hydrocerussit identifiziert. Da diese basische Bleiverbindung häufig als Korrosionsprodukt auf Bleilegierungen anzutreffen ist, kann sie nicht als spezifisches Korrosionsprodukt der glasinduzierten Metallkorrosion klassifiziert werden.



Abb. 4.35: Gürtel (Detail), Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. GNM-KI-517

Brooker et al. (1983) beschreiben neben Natrium-Bleicarbonathydroxid eine analoge Kaliumphase. Die Synthese gelingt jedoch nicht durch den einfachen Austausch von Natrium- durch Kaliumcarbonat, da die Verbindung löslicher ist. Kalium-Bleicarbonathydroxid lässt sich im Rückflusskühler mit Cerussit oder Hydrocerussit in einer 5 mol/l Kaliumcarbonatlösung herstellen (Brooker et al. 1983: 494). Als Referenz für die μ -Ramanmessung wurde Kalium-Bleicarbonathydroxid auf einem Bleicoupon in einer 2 mol/l Kaliumcarbonatlösung gezüchtet (Anhang 8.4.5). Ausreichend große Kristalle bildeten sich nach sechs Monaten. Die Ramanmessung wurde durch eine XRPD-Analyse (Referenz: ICDD 37-502) bestätigt.

Ein Kalium-Bleicarbonathydroxid konnte als begleitende Phase von Zinnoxid, SnO , und Cerussit an der Montierung eines Bierseidels (KVC-a.S.777, Abbildung 3.18) aus opak-blauem Glas nachgewiesen werden. Die Identifizierung durch eine XRPD-Messung war zunächst nicht eindeutig, gelang aber schließlich durch eine Rietveld-Verfeinerung (Euler 2014). Zudem wurde Kalium mithilfe der REM-EDX-Analyse sowohl in einem Partikel der Irisschicht des Glases als auch in den weißen Korrosionsprodukten identifiziert.

Als Ergebnis dieser Untersuchung steht somit die Feststellung, dass neben dem seltenen Natrium-Bleicarbonathydroxid auch Kalium-Bleicarbonathydroxid als Korrosionsprodukt der glasinduzierten Metallkorrosion anzutreffen ist. Die μ -Ramanpektroskopie erwies sich zur Unterscheidung von Natrium- und Kalium-Bleicarbonathydroxid nur als bedingt geeignet. Im Spektrum unterscheiden sich die Frequenzen der charakteristischen Banden (symmetrische Streckschwingung der Carbonatgruppe) für die Verbindung kaum: Brooker et al. (1983: 499) geben für die Natriumphase 1057,2 cm^{-1} und für die Kaliumphase 1056,8 cm^{-1} an. Ein systematischer Vergleich der schwächeren Banden der Spektren, die auch nur um wenige Wellenzahlen differieren, erscheint bei der gegebenen Spektrenqualität vieler Korrosionsproben unrealistisch.

4.9 Zinkformiat-Dihydrat

An der Lünette einer Taschenuhr (MHG-1899.101b, Abbildung 4.36) fielen bereits bei der ersten Begutachtung im Museum für Hamburgische Geschichte neben blau-grünen Kupferkorrosionsprodukten auch weiße, ausgeprägt kristalline Partikel auf. Mithilfe der XRPD und der μ -Ramanspektroskopie wurde Zinkformiat-Dihydrat, $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nachgewiesen. Eine FE-REM-Aufnahme zeigt deutlich die großen hexagonalen Zinkformiatkristalle neben kleinen tafelförmigen Natrium-Kupferformiat-Kristallen (Abbildung 4.37).

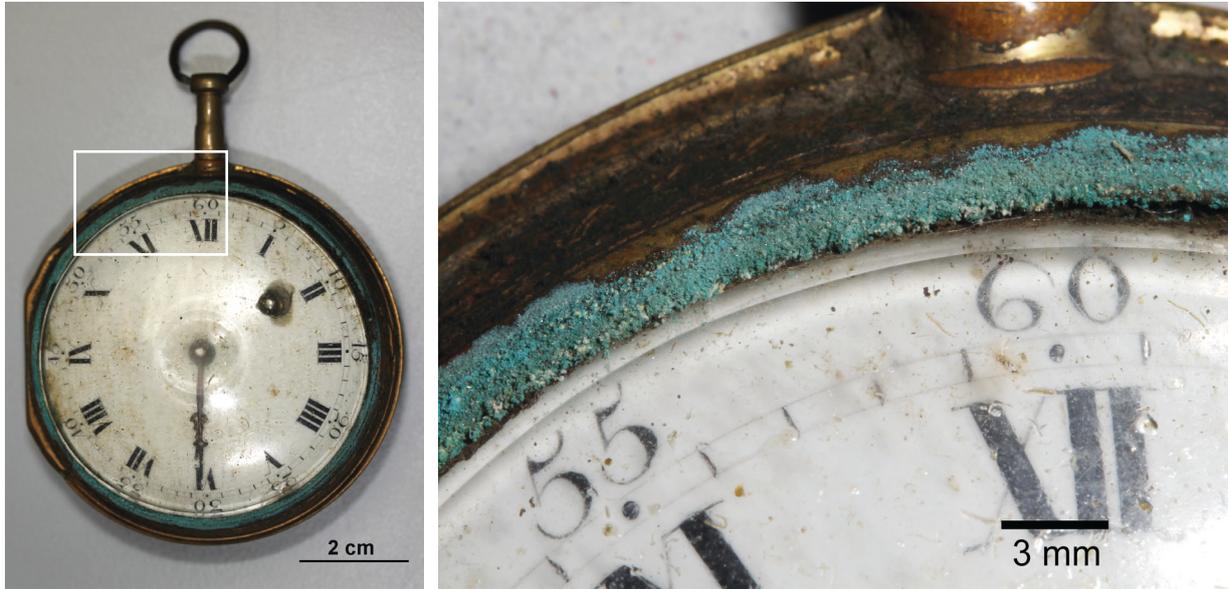


Abb. 4.36: Taschenuhr, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1899.101b

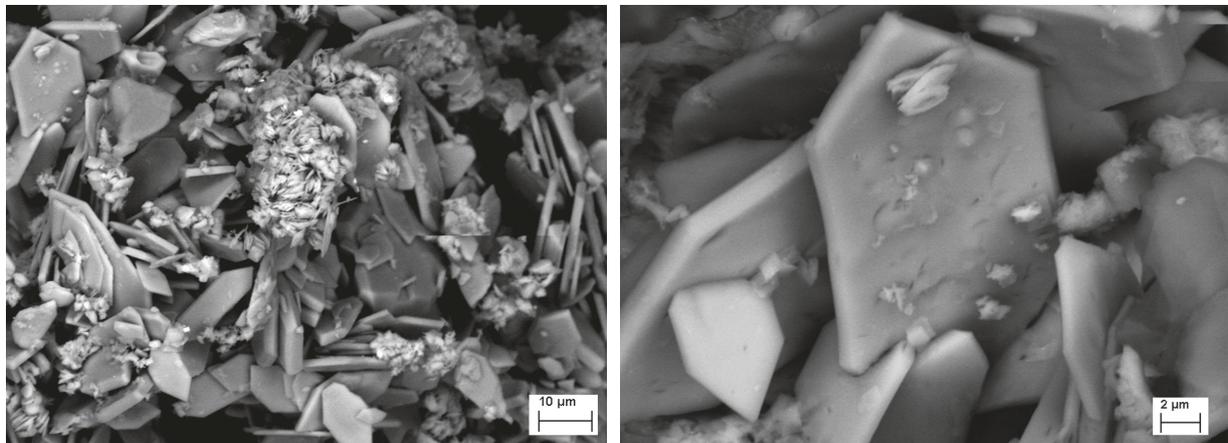


Abb. 4.37: FE-REM-SE-Aufnahmen der Probe MHG-1899.101b-1

In der konservierungswissenschaftlichen Literatur wurde die Verbindung bisher vereinzelt als Korrosionsprodukt erwähnt. Im British Museum wurde die Verbindung mithilfe der XRPD auf Objekten aus zinkreichen Legierungen identifiziert, die in Vitrinen, Schränken oder Schubkästen aufbewahrt wurden (Werner 1972: 60; Oddy und Bradley 1989: 237). Green und Thickett (1993: 263, 264) detektieren Zinkformiat-Dihydrat auf einer Münze aus dem 20. Jahrhundert sowie auf einer mit Fett gefüllten Zinkdose, die als Bestandteil einer Arbeit von Joseph Beuys in einer Holzvitrine ausgestellt wurde. Knight (1994: 174) findet die Verbindung auf der Modellfigur eines Bleisoldaten mit Messingpanzer in einem Diorama der Schlacht von Waterloo aus dem Jahr 1840. An einem nordamerikanischen Halsschmuck mit Zinkspiegeln wurde Zinkformiat-Dihydrat raman-spektroskopisch nachgewiesen (Robinet und Thickett 2005: 330-331). Die Bildung der Korrosion wird in diesem Fall auf den Einfluss degraderter

Konservierungsmaterialien zurückgeführt. Der Artikel gibt keine Auskunft zum Erhaltungszustand des Spiegelglases, ein möglicher Einfluss der Glaskorrosion auf den Korrosionsprozess des Metalls wird nicht thematisiert.

Zinkformiat-Dihydrat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 8,685 \text{ \AA}$, $b = 7,160 \text{ \AA}$, $c = 9,323 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97,58^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (Burger und Fuess 1977). In der ICDD-Datenbank wird ein Diffractogramm der Verbindung als Datensatz 00-014-0761 aufgeführt.

Das Ramanspektrum der Verbindung (Abbildung 4.38) ist gekennzeichnet durch intensive Banden bei 1355 und 1372 cm^{-1} (O-C-O-symmetrische Streckschwingung der Formiatgruppe), einer Schulter bei 1386 cm^{-1} (CH Deformationsschwingungen) sowie einer schwachen Bande bei 1397 cm^{-1} (O-C-O-symmetrische Streckschwingung der Formiatgruppe) (Forslund et al. 2013).

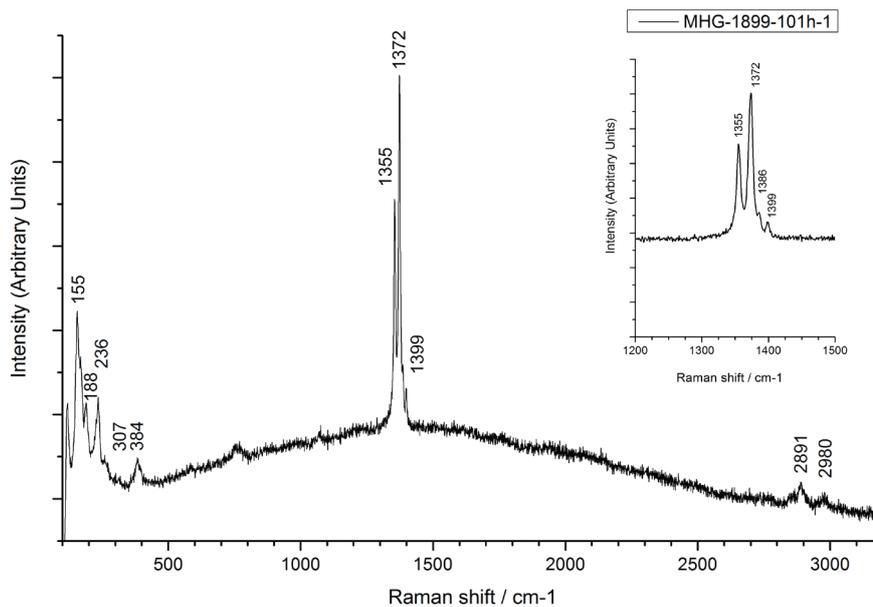


Abb. 4.38: Ramanspektrum Zinkformiat-Dihydrat der Probe MHG-1899.101b-1

Zinkformiat-Dihydrat konnte im Rahmen dieser Arbeit an elf Objekten aus Messinglegierungen identifiziert werden. Vermutlich ist das alkalische Milieu der Glaskorrosion eine wichtige Voraussetzung für die Bildung dieses Korrosionsproduktes, da es an Museumsobjekten ohne Glaskontakt kaum bekannt ist. Die Zinkverbindung war, mit einer Ausnahme, immer in Verbindung mit Natrium-Kupferformiat anzutreffen.

Die größte Anzahl der Stücke stammt aus dem Museum für Hamburgische Geschichte. Die Aufbewahrungsbedingungen im Rollregalsystem des Depots förderten den Korrosionsprozess in hohem Maße, was in vielen Fällen zur Ausbildung einer sehr starken Korrosion führte. Neben der Taschenuhr (MHG-1899.101b) wurde die Verbindung an fünf Ohrringen bzw. Ohrringpaaren detektiert, die auf einer Weichfaserplatte fixiert wurden (Abbildung 4.39). Eine hohe Schadstoffbelastung kann auch bei einer stark korrodierten marokkanischen Halskette (MEN-III.A.564) mit bernsteinfarbenen und türkisfarbenen Perlen vermutet werden. Die Kette lag ebenfalls ohne Zwischenlage auf einem Schubladenboden aus einem Holzverbundstoff auf. Ein Thermometer (SNM-LM-94198) mit geringen Korrosionsspuren an der Messingmontierung wurde im zugehörigen Holzfutteral aufbewahrt. Als einzige Korrosionsphase wurde Zinkformiat-Dihydrat an dem Messingverschluss einer goldfarbenen Christbaumkugel (SNM-LM-72958) gefunden. Auch diese Kugel wurde in der zugehörigen originalen Kartonverpackung aufbewahrt.

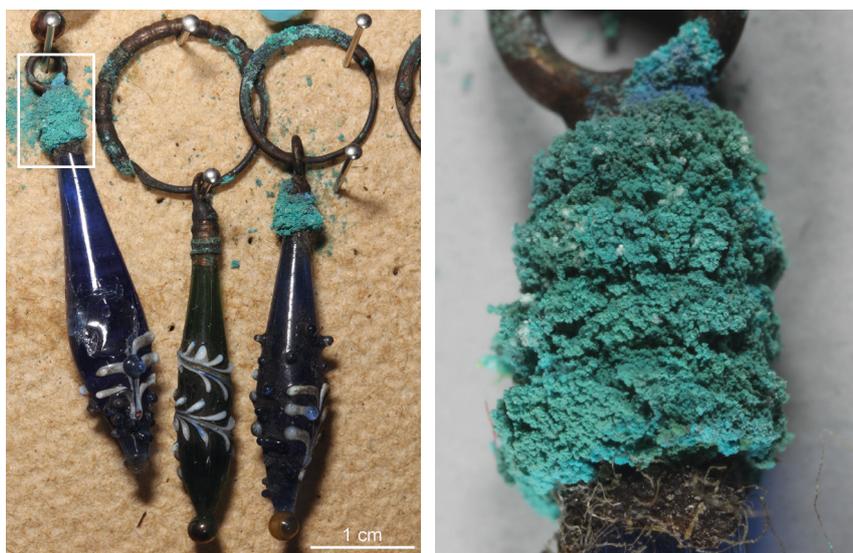


Abb. 4.39: Ohrhinge auf Holzfaserplatte, Detail, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 2015-277

	Objekt / Probennummer	begleitende Korrosionsphasen
1	Taschenuhr (TU 1) MHG-1899.101b-1	Natrium-Kupferformiat
2	Ohrhinge (Sch 15) MHG-2015-278-1	Natrium-Kupferformiat
3	Ohrhinge (Sch 16) MHG-2015-275-1	Natrium-Kupferformiat
4	Ohrhinge (Sch 17) MHG-2015-277-1	Natrium-Kupferformiat
5	Ohrhinge (Sch 19) MHG-2015-279-1	Natrium-Kupferformiat
6	Ohrhinge (Sch 22) MHG-2015-247-0-1	Natrium-Kupferformiat
7	Halskette (Sch 54) MEN-III.A.564-1	Natrium-Kupferformiat
8	Hutnadel (Sch 45) SNM-ohne-3-1	Natrium-Kupferformiat
9	Kugel, goldfarben (CBS 13) SNM-LM-72958-1	
10	Thermometer (VE 6) SNM-LM-94198-1	Natrium-Kupferformiat
11	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (BR 3) SNM-LM-71249-1	Natrium-Kupferformiat

Tab. 4.7: Übersicht der Zinkformiat-Dihydrat-Befunde (vgl. Anhang 8.2)

4.10 Alkali-Zink-Verbindungen

Neben dem bekannten Zinkformiat-Dihydrat konnten an Messinglegierungen mit benachbartem Glas weitere, bislang unbekannte, weiße Zinkkorrosionsprodukte detektiert werden. Natrium-Zinkcarbonat-Trihydrat, $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wurde von Bellendorf (2007: 287) mittels XRPD als Korrosionsprodukt auf historischen Grabplatten aus Kupferlegierungen identifiziert. Der Eintrag von Natriumionen wurde auf die Verbindung zu einem salzbelasteten Mauerwerk zurückgeführt. Soweit bisherige Recherchen ergaben, werden keine weiteren Alkali-Zink-Verbindungen in der konservierungswissenschaftlichen Literatur genannt.

Natrium-Zinkcarbonat-Trihydrat wurde mithilfe der μ -Ramanspektroskopie nicht als Produkt der glasinduzierten Metallkorrosion nachgewiesen. Referenzdaten für die Raman- und Infrarotspektroskopie sind der Veröffentlichung von Tobón-Zapata et al. (1999) zu entnehmen. Unter dem Begriff Alkali-Zink-Verbindungen sollen an dieser Stelle weiße Korrosionsprodukte zusammengefasst werden, in denen mithilfe der REM-EDX-Analyse neben Zink signifikante Anteile an Natrium und/oder Kalium nachgewiesen werden konnten. Bei dem Vergleich der zugehörigen Ramanspektren konnten drei unbekannte Zinkverbindungen herausgearbeitet werden, die zur Vereinfachung im Folgenden Zinkverbindung A, B und C genannt werden. Die Verbindungen konnten jeweils in drei bzw. vier Fällen detektiert werden. Die Bandenfrequenzen und -intensitäten erwiesen sich als vollkommen identisch, was den Rückschluss zulässt, dass es sich um eigenständige Korrosionsphasen handelt.

Zinkverbindung A

Ausgesprochen nadelige Kristalle konnten an einer Hutnadel aus transparent grünem Glas (MHK-Sch-58b, Abbildung 4.15), Christbaumschmuck in Gestalt eines Horns (SNM-LM-71220, Abbildung 3.25) und einem Knopf aus opak-schwarzem Glas (SNM-LM-93887, Abbildung 4.41) beobachtet werden. Die Ramanspektren dieser Kristalle weisen intensive Banden um 933, 1374, 2865 und 2936 cm^{-1} auf (Abbildung 4.40).

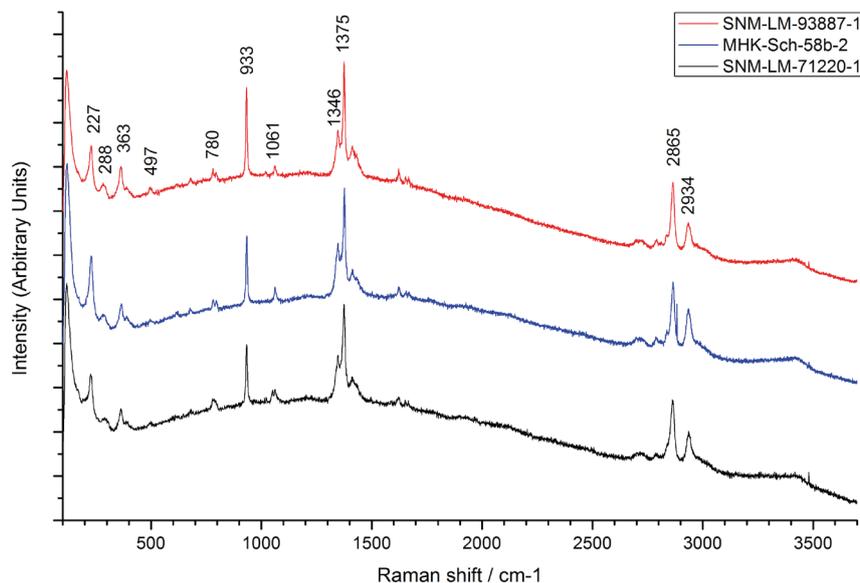


Abb. 4.40: Ramanspektren der Zinkverbindung A

Die nadelförmigen Kristalle der Probe MHK-Sch-58b-2 enthalten Zink und Natrium im Verhältnis 1:1 mit einem Kupferanteil um 2 %. Bei den Proben SNM-LM-71220-1 und SNM-LM-93887-1 liegen die Kupferanteile höher (Tabelle 4.8). Es ist nicht eindeutig, ob Kupfer für diese Verbindung von Bedeutung ist. Als begleitende Korrosionsphasen wurden Natrium-Kupferformiat, Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat und weitere Zinkverbindungen identifiziert.

Bei den Proben MHK-Sch-58b-2 und SNM-LM-93887-1 lag ausreichend Probenmaterial für XRPD-Messungen vor. Es handelt sich um eine bislang nicht identifizierte Verbindung.

Objekt / Probennummer	Elementanalyse (REM-EDX) begleitende Korrosionsphasen
Hutnadel (Sch 47) MHK-Sch-58b-2	Zn:Na ca. 1:1, geringer Cu Anteil; mit Natrium-Kupferformiat, Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (MHK-Sch-58b-1)
Christbaumschmuck (CBS 12) SNM-LM-71220-1	Zn:Cu:Na ca. 10:2:5; mit Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat, Kupfertrihydroxidformiat, weitere Kupfer-Zink-Verbindungen
Knopf (KN 10) SNM-LM-93887-1	Zn:Cu:Na ca. 10:2:5 mit Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat, Cu/Zn Carboxylat

Tab. 4.8: Übersicht der Befunde zur Zinkverbindung A (vgl. Anhang 8.2)

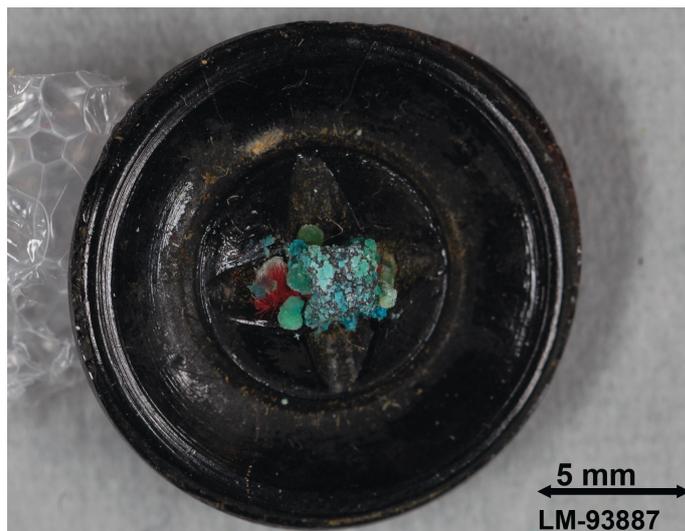


Abb. 4.41: Knopf, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-93887

Zinkverbindung B

Eine weitere unbekannte Zinkphase mit bedeutenden Alkalienanteilen wurde an drei Schmuckstücken mit Edelsteinimitationen aus dem Germanischen Nationalmuseum gefunden (Tabelle 4.9). Die Spektren sind gekennzeichnet durch intensive Banden bei 285, 380, 779, 1333, 1618 und 2867 cm^{-1} (Abbildung 4.42).

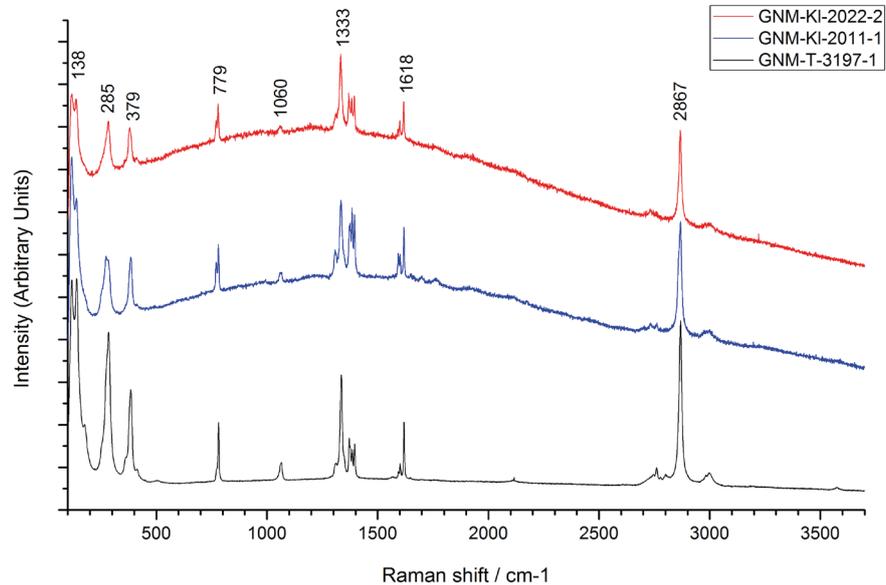


Abb. 4.42: Ramanspektren der Zinkverbindung B

An der Fassung eines stark degradierten, opak-schwarzen Steins (GNM-T-3197, Abbildung 4.43) wurde eine Probe für die XRPD-Analyse entnommen. Auch hier belegt die Messung, dass es sich um eine bislang nicht identifizierte Verbindung handelt. Als begleitende Korrosionsphasen sind sowohl Natrium-Kupferformiat als auch Kupfertrihydroxidformiat anzutreffen. Das Verhältnis von Kalium zu Natrium stellt sich anhand der vorhandenen REM-EDX-Analysen nicht einheitlich dar. Alle Phasen enthalten Zink und Kalium, bei zwei Phasen wurde auch Natrium nachgewiesen.

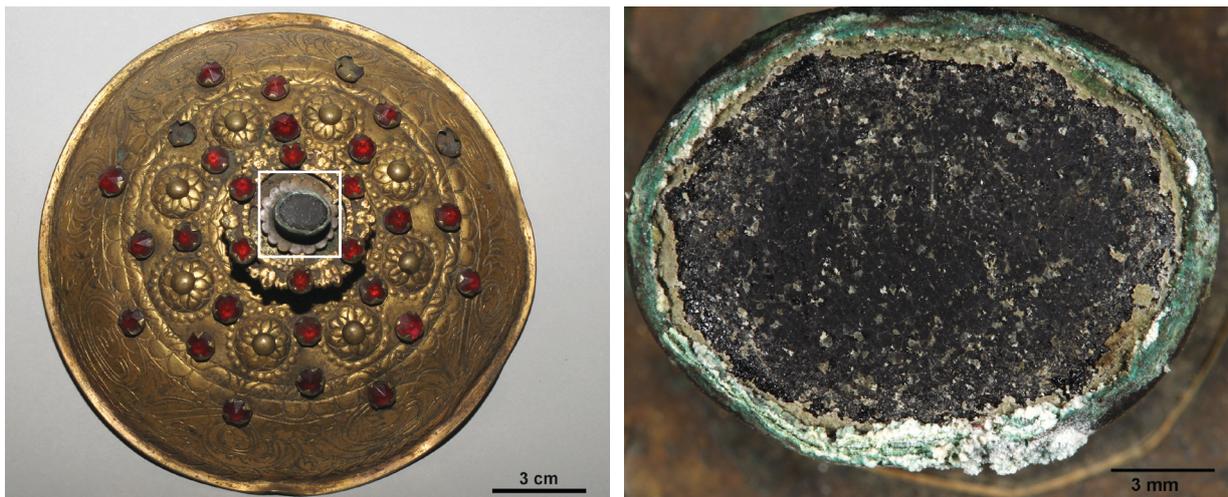


Abb. 4.43: Gürtelschließe (?), Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. T-3197

Objekt / Probennummer	Elementanalyse (REM-EDX) begleitende Korrosionsphasen
Halskette (Sch 28) GNM-KI-2022-2	Zn:K:Na ca. 4:5:3, mit Natrium-Kupferformiat
Ohringe (Sch 32) GNM-KI-2011-1	Zn:K:Na ca. 3:4:2, mit Natrium-Kupferformiat
Gürtelschließe (Sch 39) GNM-T-3197-1	(Zn:K ca. 1:2 – 2:3), mit Kupfertrihydroxidformiat

Tab. 4.9: Übersicht der Befunde zur Zinkverbindung B

Zinkverbindung C

Das Spektrum der dritten unbekanntes Zinkphase zeigt charakteristische Banden bei 1340, 1386, 1628 und 2846 cm^{-1} sowie die schwache Bande einer Hydroxylgruppe (Abbildung 4.44).

Diese Phase wurde auf dem Gestell einer Brille (HMB-1931.111, Abbildung 3.45), der Halterung eines Probenglases (UZH.PB-ohne-1) und auf zwei Fassungen von Ohringen (MHG-2015-244-0, MHG-2015-247-0, Abbildung 4.45) gefunden.

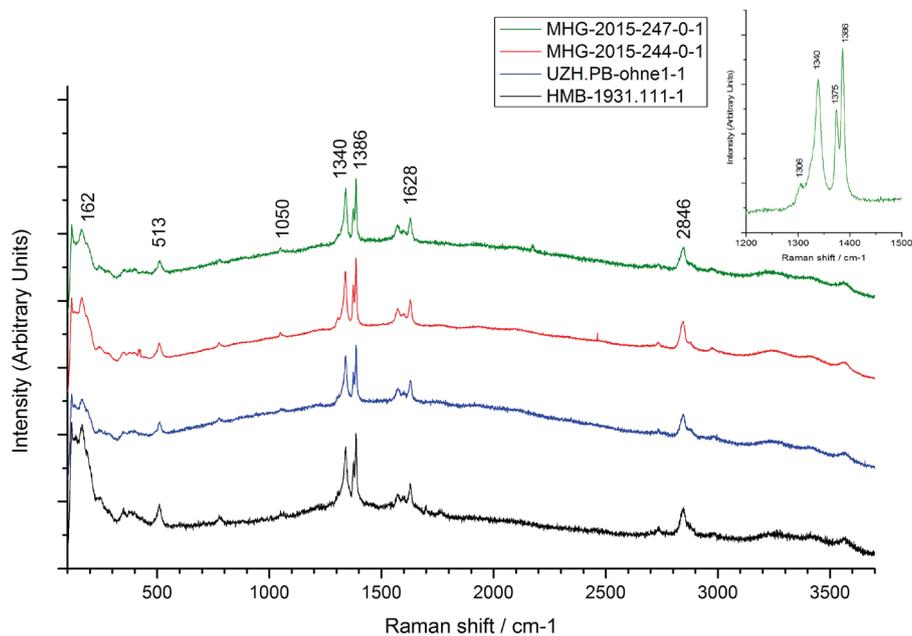


Abb. 4.44: Ramanspektren der Zinkverbindung C (vgl. Anhang 8.2)

Objekt / Probennummer	Elementanalyse (REM-EDX) begleitende Korrosionsphasen
Brille (BR 6) HMB-1931.111-1	Zn:Cu:Na ca. 11:5:2
Probenglas (VE 7) UZH.PB-ohne-1-1 UZH.PB-ohne-1-2	Zn:Cu:Na ca. 10:4:3 mit Kupfertrihydroxidformiat
Ohringe (Sch 21) MHG-2015-244-0-1	n. b. mit Natrium-Kupferformiat und Kupfertrihydroxidformiat
Ohringe (Sch 22) MHG-2015-247-0-1	n. b. mit Natrium-Kupferformiat und Zinkformiat-Dihydrat

Tab. 4.10: Übersicht der Befunde zur Zinkverbindung C



Abb. 4.45: Ohrringe auf Holzfaserplatte und Detail, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 2015-247-0

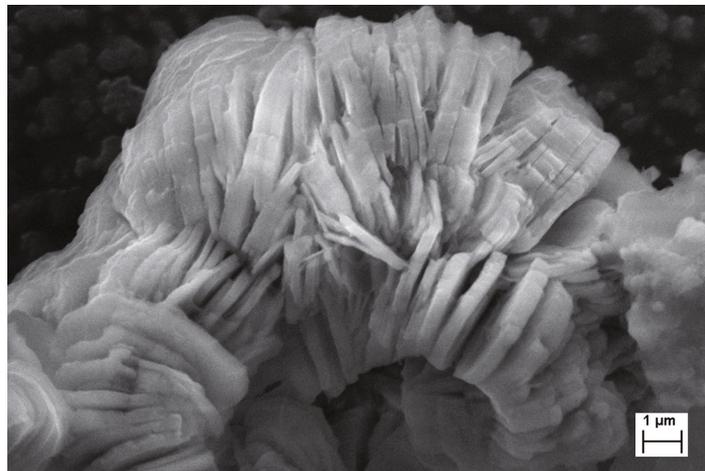


Abb. 4.46: FE-REM-SE-Aufnahmen der Probe 2015-247-0-1

Die Kristalle zeigen in der FE-REM-Aufnahme ein Erscheinungsbild, welches an eine Geldrolle erinnert (Abbildung 4.46). Als begleitende Korrosionsphasen wurden Natrium-Kupferformiat, Kupfertrihydroxidformiat und Zinkformiat-Dihydrat identifiziert. An zwei Proben wurden REM-EDX-Analysen durchgeführt. Sie belegen, dass Zink hier als Hauptbestandteil vorliegt, aber auch Anteile an Kupfer und Natrium enthalten sind.

Als mögliche Anionen der unbekanntenen alkalischen Zinkverbindungen kommen, vergleichbar mit den Kupferverbindungen, insbesondere Formiat- und Acetatgruppen, Oxide und Hydroxylgruppen in Betracht. Analog zu Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat können auch Carbonatgruppen in komplexen Kristallstrukturen enthalten sein.

Zur weiteren Charakterisierung wäre es möglich, Natrium-Zinkcarbonat-Trihydrat zu synthetisieren und einer Ameisensäure- und Essigsäurereichen Atmosphäre auszusetzen. Da teilweise auch Kupferanteile gemessen wurden, wäre es möglich, Versuche auch mit basischen Kupfer-Zinkcarbonaten durchzuführen (vgl. Kapitel 4.11).

4.11 Kupfer-Zink-Verbindungen

Kupfer-Zink-Verbindungen wie Rosasit, $(\text{Cu}, \text{Zn})_2 \text{CO}_3 (\text{OH})_2$ oder Aurichalcit $(\text{Zn}, \text{Cu})_5 (\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_6$ sind als Mineralien bekannt und wurden vereinzelt auch als Korrosionsprodukte auf Objekten aus Messinglegierungen identifiziert. Bei diesen basischen Carbonaten mit gemischten Kationen wird ein Teil der Kupferatome im Kristallgitter durch Zink ersetzt. Der Anteil an substituierten Kupferatomen ist sehr variabel. Für das Mineral Aurichalcit werden Verhältnisse von Kupfer zu Zink zwischen 1:3,16 und 1:1,57 angegeben, für Rosasit Verhältnisse von 3:2 bis 2:1 (Scott 2002: 116).

An Messingösen verschiedener Glasknöpfe aus dem Schweizerischen Nationalmuseum wurden weißliche bis grünliche Korrosionsphasen beobachtet, die hier als Kupfer-Zink-Verbindung zusammengefasst werden (Abbildung 3.37, 3.38, 4.47, 4.48). Vergleichbare Verbindungen fanden sich auch an einem Ohrring (MHG-2015-281-3), Christbaumschmuck (SNM-LM-71220), einer Miniatur (SNM-LM-4587-1) und einer Brautkrone (SNM-AG-2416-2).

Die Korrosion enthält Kupfer, Zink und Natrium in variierendem Verhältnis, wobei Zink als Hauptbestandteil zu nennen ist (Tabelle 4.11). In Ausnahmefällen wurden geringe Kaliumanteile nachgewiesen (SNM-LM-93875-1, SNM-LM-92645-1, SNM-AG-2416-2).

Die Ramanspektren dieser Verbindungen zeigen schwache bis mittlere Banden um 933, 1353 und 2935 cm^{-1} auf (Abbildung 4.49). Analog zu den bisher untersuchten Kupferverbindungen handelt es sich dementsprechend um charakteristische Formiat- und Acetatschwingungen. Die intensivste Bande dieser Spektren um 1073 cm^{-1} kann als symmetrische Streckschwingung der Carbonatgruppe interpretiert werden. Die Bandenfrequenz von 1072 cm^{-1} wird von Frost et al. (2007: 5) als kennzeichnende Carbonatschwingung für Aurichalcit angegeben. Bei einigen Spektren der untersuchten Korrosionsphasen ist die Bande schwächer ausgeprägt und liegt um 1060 cm^{-1} . Banden um 1060 cm^{-1} sind charakteristisch für das weiße Hydrozinkit, $\text{Zn}_5 (\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_6$ (Bouchard und Smith 2003: 2265).

Die Variationsbreite möglicher Kupfer-Zink-Verbindungen ist ausgesprochen groß, betrachtet man die unterschiedlichen Kupfer-Zinkverhältnisse und die Optionen in Frage kommender Anionen.

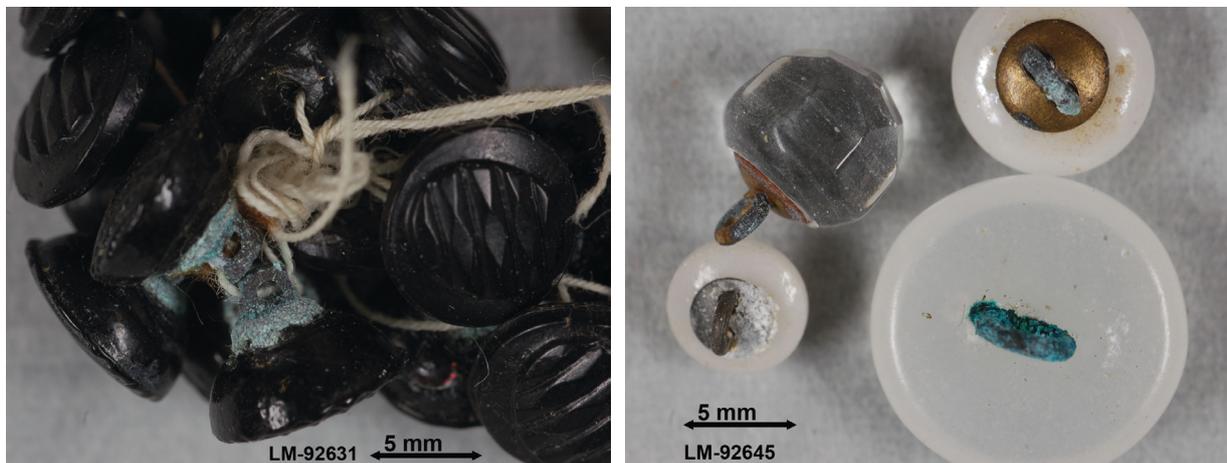


Abb. 4.47: Knöpfe, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-92631

Abb. 4.48: Knöpfe, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-92645

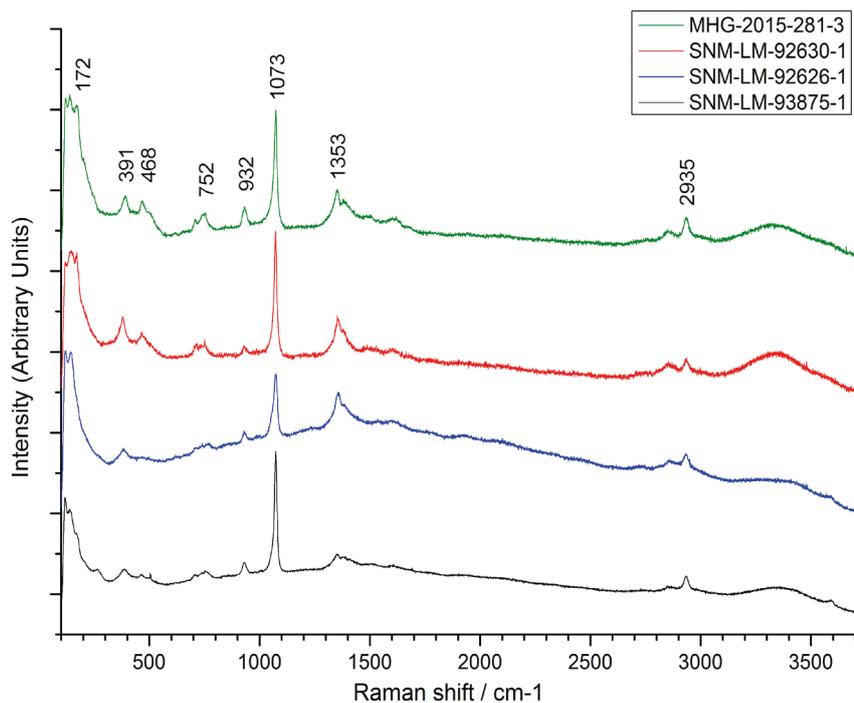


Abb. 4.49: Ramanspektren Kupfer-Zink-Verbindungen

Objekt	Probennummer	Farbe	Elementanalyse (REM-EDX)	begleitende Korrosionsphasen
Knöpfe (KN 1)	SNM-LM-92626-1	weiß	Zn:Cu:Na ca. 10:3:4	
	SNM-LM-92626-2	grünlich	Zn:Cu:Na ca. 13:4:2	
	SNM-LM-92626-2	weiß	Zn:Cu:Na ca. 5:2:2	
Knöpfe (KN 2)	SNM-LM-92627-1	grünlich	n.b.	
	SNM-LM-92627-1	weiß	Zn:Cu:Na ca. 7:1:2	
Knöpfe (KN 3)	SNM-LM-92629-1	weiß	Zn:Cu:Na ca. 5:1:3	mit Chalkonatronit
	SNM-LM-92629-2	weiß	Zn:Cu:Na ca. 5:1:3	
Knöpfe (KN 4)	SNM-LM-92630-1	weiß	Zn:Cu:Na ca. 6:2:1	
	SNM-LM-92630-1	blau-grün	n.b.	
Knöpfe (KN 5)	SNM-LM-92631-1	weiß	Zn:Cu:Na ca. 10:3:5	Chalkonatronit
Knöpfe (KN 6)	SNM-LM-92645-1	blau-grün	Zn:Cu:Na:K ca. 5:9:2:2	
	SNM-LM-92645-2	grünlich	Zn:Cu:Na ca. 3:2:1	Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat
Knöpfe (KN 7)	SNM-LM-92647-1	weiß	Zn:Na ca. 7:2 (wenig Cu)	unbekannte Verbindung
Knöpfe (KN 9)	SNM-LM-93875-1	weißlich	Zn:Cu:Na:K ca. 10:3:3:2	
Knöpfe (KN 10)	SNM-LM-93887-1	grün	n. b.	Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat
Horn (CBS 12)	SNM-LM-71220-1	weißlich	Zn:Cu:Na ca. 10:2:5	Natrium-Kupferformiat Kupfertrihydroxidformiat Zinkverbindung A
	SNM-LM-71220-1	grünlich	Zn:Cu:Na ca. 10:3:4	
Ohrringe (Sch 23)	MHG-2015-281-3	grünlich	Zn:Cu:Na ca. 7:6:3	Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat
Miniatur (MM 4)	SNM-LM-4587-1	weiß	n. b.	Kupfertrihydroxidformiat
	SNM-LM-4587-2	grün	n.b.	Kupfertrihydroxidformiat
Brautkrone (BK1)	SNM-AG-2416-2	grün	Zn:Cu:K ca. 3:5:1	Kupfertrihydroxidformiat
Taschenmikroskop (OI 4)	GNM-WI-1452-1	grün	Zn:Cu ca. 2:1	Kupfertrihydroxidformiat

Tab. 4.11: Übersicht der Befunde zu weißen und grünlichen Kupfer-Zink-Verbindungen (vgl. Anhang 8.2)

4.12 Alkali-Sulfat-Verbindungen

Auf archäologischen Gläsern und Kirchenfenstern wurden sulfathaltige Verwitterungsprodukte wie Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder Syngenit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nachgewiesen (Newton 1989: 159, Melcher und Schreiner 2013: 637). Untersuchungen zum Einfluss von Feinstaub auf die Degradation des Glases bei unterschiedlichen Schwefeldioxidkonzentrationen haben gezeigt, dass die oben angeführten Verbindungen auch ohne Zugabe von Schwefeldioxid entstehen. Der Anteil schwefelhaltiger Komponenten im Staub reicht aus, damit diese Verbindungen gebildet werden (Melcher und Schreiner 2013: 637).

Auf Bronzeoberflächen im Innenraum führt die Emission schwefelhaltiger Verbindungen aus Stoffen wie Plastilin oder Wolle zur Bildung von Kupfersulfiden, den sogenannten „schwarzen Flecken“ (Scott 2002: 232, Eggert et al. 2004). Als basische Kupfersulfate sind Verbindungen wie Brochantit, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, oder Antlerit, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, bekannt, deren Bildungsbedingungen jedoch im sauren pH-Wert Bereich liegen. Im basischen Bereich des Systems $\text{Cu} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ entsteht entsprechend des Pourbaix-Diagramms bevorzugt Tenorit. Da Tenorit jedoch ein sehr seltenes Korrosionsprodukt ist, geht Scott (2002: 150) davon aus, dass im basischen Milieu vermutlich eher verschiedene komplexe wasserhaltige Verbindungen gebildet werden.

Im Rahmen der Raman-Untersuchungen glasinduzierter Metallkorrosion wurden keine schwefelhaltigen Kupferverbindungen detektiert, jedoch in mehreren Fällen Natriumsulfat, Na_2SO_4 , und Kaliumsulfat, K_2SO_4 . Bei einer Emailarbeit aus Limoges (HAUM-Lim53), einer Brautkrone (SNM-LM-19488), zwei Christbaumkugeln (SNM-LM70317.1 und SNM-LM-70318.1) und einem Ohrring (MHG-2015-251) konnten weiße Natriumsulfat-Kristalle separiert werden (Tabelle 4.13). Die Ursachen für die Entstehung der Verbindung müssen im Einzelfall überprüft werden.

Bei einer Christbaumkugel mit rosafarbener Fassung entwickelten sich die weißen Kristalle regelmäßig im Kontaktbereich der feinen Kupferdrähte mit der Fassung (Abbildung 4.50). Kupfer könnte dementsprechend eine gewisse Rolle bei der Bildung von Natriumsulfat spielen. Laut Metzger und Tremmel-Endres (1996: 88) wurden bei der Herstellung von Christbaumschmuck vielfach Gelatinefarben verwendet, sodass u. a. Zusätze im Bindemittel als mögliche Quelle für Sulfationen in Betracht gezogen werden müssen. Die Natriumionen können vom Glas zur Verfügung gestellt werden.

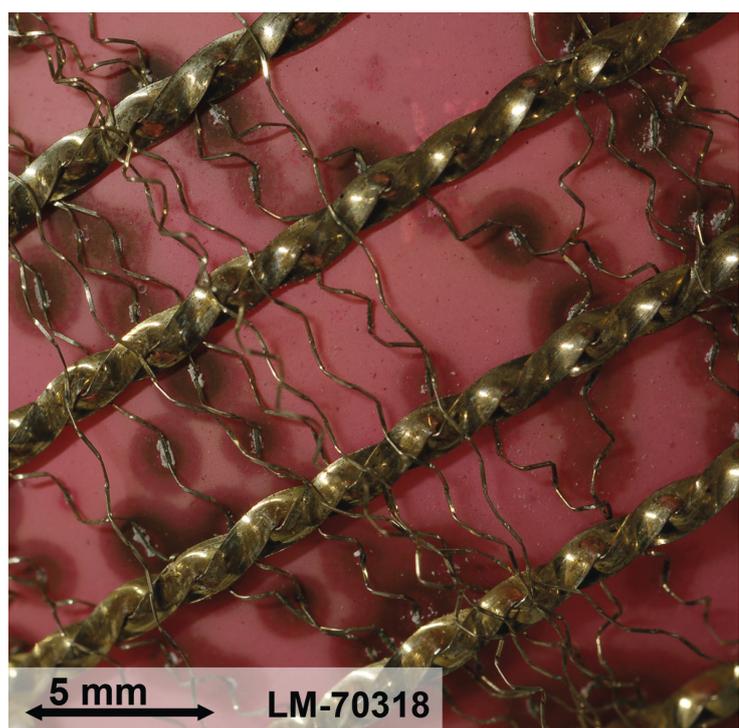


Abb. 4.50: Christbaumkugel, Schweizerisches Nationalmuseum, Inv. Nr. LM-70318.1

Objekt / Probennummer	begleitende Korrosionsphasen
Maleremail, Becken (ME 14) HAUM-Lim53-1	Natrium-Kupferformiat
Brautkrone (BK 11) SNM-LM-19488-1	Natrium-Kupferformiat
Christbaumschmuck (CBS 6) SNM-LM-70317.1-1	unbekannt
Christbaumschmuck (BKS 7) SNM-LM-70318.1-1	keine
Ohringe (Sch 18) MHG-2015-251-1	Natrium-Kupferformiat

Tab. 4.12: Übersicht der Natriumsulfat-Befunde (vgl. Anhang 8.2)

Die Probe des Maleremails aus Limoges (HAUM-Lim53-1) wurde an einem Riss einer transparent violetten Emailschiicht auf Silberfolie entnommen. Abbildung 4.51 zeigt das Spektrum der weißen Korrosionsphase, die in guter Übereinstimmung zur Natriumsulfat-Referenz steht. Die REM-EDX-Analyse bestätigt, dass die Probe Natrium und Schwefel enthält, jedoch auch Calcium. Natrium-Kupferformiat tritt als Hauptkorrosionsphase auf.

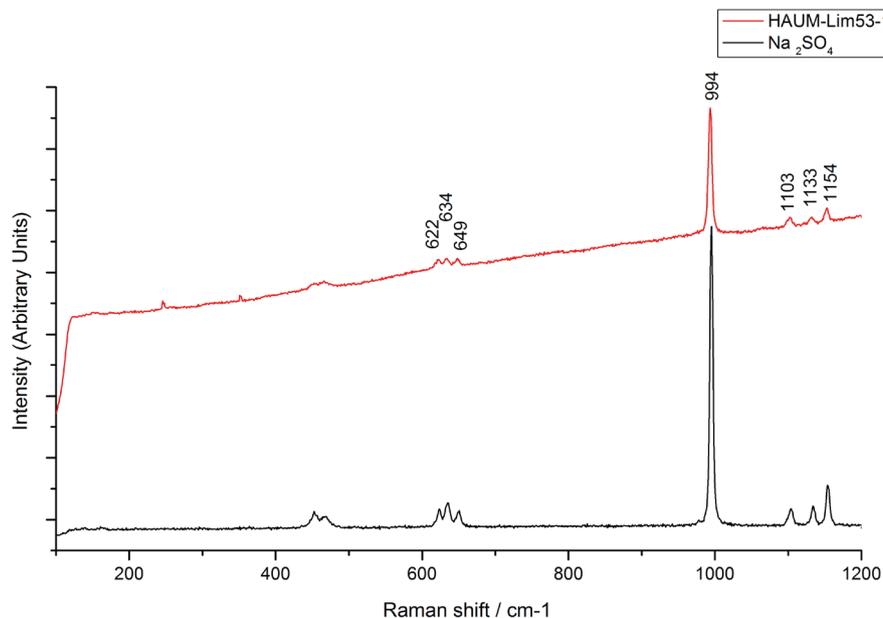


Abb. 4.51: Ramanspektrum Probe HAUM-Lim53-1 im Vergleich zu Natriumsulfat

Kaliumsulfat wurde bei einem gefassten Cabochon des Godehardschreins (DMH-390-4) identifiziert. Aufgrund der Untersuchung eines Glassplitters mittels Elektronenstrahlmikrosonde ist bekannt, dass diese Edelsteinimitation aus einem Holzasche-Kalk-Glas gefertigt wurde (Kapitel 5.1, Tabelle 5.2). Ein weiterer Befund von Kaliumsulfat wurde bei dem stark craquelierten Prisma eines wissenschaftlichen Instruments (GNM-WI-ohne-2, vgl. Abbildung 3.52) gemacht.

Als Referenz für die Identifizierung von Natriumsulfat und Kaliumsulfat wurden Laborchemikalien bei Raumtemperatur gemessen. Natriumsulfat zeigt eine intensive Bande um 995 cm^{-1} , Kaliumsulfat bei 983 cm^{-1} . Natriumsulfat tritt allerdings in fünf Phasen auf, was eine Verschiebung der charakteristischen Banden zur Folge hat. In der Literatur wird für das wasserfreie Natriumsulfat Phase V die intensivste Bande der Sulfatgruppe (symmetrische Streckschwingung) um 989 cm^{-1} angegeben. Natriumsulfat Phase III bildet sich bei höheren Temperaturen, ist aber ebenfalls bei Raumtemperatur stabil, die intensivste Bande ist um 996 cm^{-1} zu verzeichnen (Vargas Jentsch et al. 2011: 5541). Für das Doppelsalz $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ geben Vargas Jentsch et al. (2013: 701) eine intensive Bande bei 990 cm^{-1} an.

Bei der Durchsicht der Ramanspektren von Natrium-Kupferformiat, Kupfertrihydroxidformiat und einiger unbestimmter Verbindungen fielen wiederholt zusätzliche, mehr oder weniger ausgeprägte Banden um 992 cm^{-1} (in 9 Fällen) und um 982 cm^{-1} (in 12 Fällen) auf. Beispielhaft ist in Abbildung 4.52 der Ausschnitt eines Kupfertrihydroxidformiatspektrums (SNM-LM-1021.c-1) mit einer Bande bei 982 cm^{-1} zu sehen. Ob dieses Indiz ausreicht, um auf die Anwesenheit von Alkalisulfaten bzw. Sulfatgruppen rückzuschließen, muss im Einzelfall überprüft werden. Bei der oben angeführten Probe betrug das Verhältnis der atomaren Anteile von Cu:K:S der REM-EDX-Analyse zufolge etwa 7:2:1. Die zusätzliche Bande bei 992 cm^{-1} oder 982 cm^{-1} wurde in den Übersichtstabellen im Anhang 8.2 als Hinweis auf eine Sulfatverbindung aufgenommen.

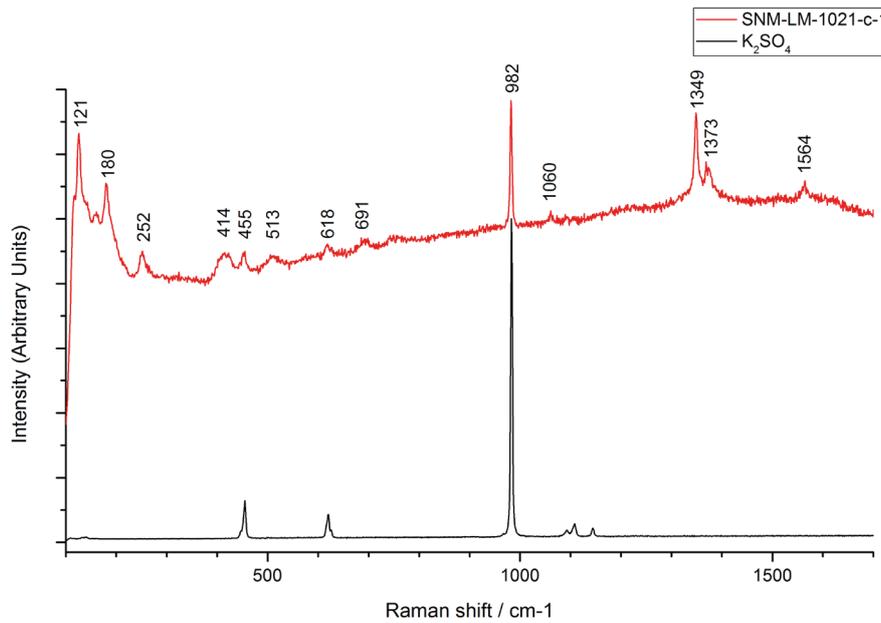


Abb. 4.52: Ramanspektrum Probe SNM-LM-1021.c-1 im Vergleich zu Kaliumsulfat

4.13 Natriumformiate

Durch die Arbeiten von Schmidt (1992), Schwarz (2000, 2002) und Robinet et al. (2004) hat sich in der Konservierungswissenschaft das Wissen etabliert, dass Natriumformiate zu den wichtigsten Korrosionsprodukten auf Glasoberflächen im Innenraum zählen. Robinet unterscheidet mithilfe von Ramanspektroskopischen Untersuchungen zwischen drei Modifikationen der Verbindung: Natriumformiat-Anhydrat, NaHCOO , dessen Phase II a im Spektrum eine Doppelbande bei 1356 und 1368 cm^{-1} (C-O symmetrische Streckschwingung und C-H Biegeschwingung) zeigt, während die Phase II b lediglich eine intensive Bande bei 1356 cm^{-1} mit zusätzlichen Banden bei niedrigen Wellenzahlen aufweist. Die Kristalle der Phase II a werden als groß und flach beschrieben, die Kristalle der Phase II b als klein und rundlich. Die dritte Modifikation, die ebenfalls häufig als Ausblühung auf Gläsern beobachtet wurde, bildet nadelförmige Kristalle und unterscheidet sich im Spektrum. Überraschenderweise bildet sich diese als Phase I bezeichnete Modifikation unter Laborbedingungen, wenn das Anhydrat der Phase II auf 250 °C erhitzt wird. Entsprechende Bedingungen sind bei Glasoberflächen der Museumobjekte natürlich auszuschließen, es gibt jedoch keinen Erklärungsansatz für dieses Phänomen (Robinet 2004: 664-665).

Bei der Bestandsaufnahme für diese Arbeit wurden nur in Ausnahmefällen Proben der Ausblühungen auf dem Glas entnommen. Natriumformiat-Kristalle der Phase I konnten auf dem Becher aus farblosem Glas mit geschnittenem Dekor (GNM-GI-296-1), der blauen Kupa mit vergoldetem Fuß (KVC-HA. 557-1, vgl. Abbildung 3.17) und dem Maleremail einer Schließe (GNM-T-55-3, vgl. Abbildung 3.4) nachgewiesen werden. In der Abbildung 3.4 c sind die weißen Kristalle auf der Emailoberfläche der Schließe zu sehen; in der Abbildung 4.53 das zugehörige Ramanspektrum.

Natriumformiat der Phase II b konnte auf den farbigen Perlen einer Halskette aus Tunesien (MEN-69.15-3) identifiziert werden.

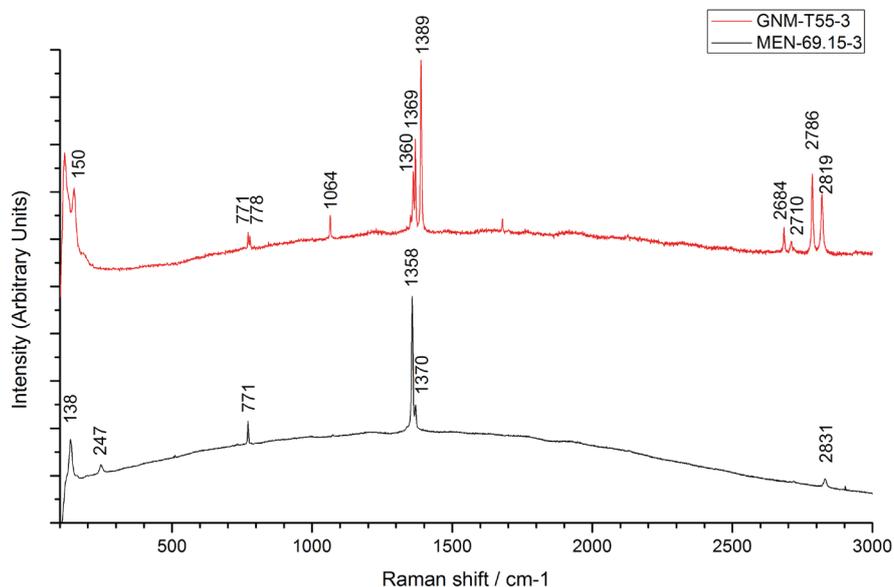


Abb. 4.53: Ramanspektren Natriumformiat Phase I (GNM-T-55-3) und Phase II b (MEN-69.15-3)

4.14 Calciumformiat

Auf den stark degradierten Glasoberflächen von zwei Cabochons des Godehardschreins (DMH-390) aus dem Dommuseum Hildesheim konnte mithilfe der μ -Ramanspektroskopie und Pulverröntgenbeugung Calciumformiat, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, identifiziert werden. Die relativ großen weißen Kristalle durchziehen Risse und Sprünge des Glases und verursachen ein massives Abplatzen einzelner transparenter Glassplitter (Abbildung 4.54). Identische Ausblühungen wurden später auch bei einem weiteren Objekt aus dem Museum, dem Kopfreliquiar des Jakobus von Nisibis (DMH-DS40) bei drei Edelsteinimitationen aus opakem Glas detektiert.

Der Nachweis dieser Verbindung ist sehr ungewöhnlich und in der konservierungswissenschaftlichen Literatur im Zusammenhang mit instabilem Glas bislang nicht bekannt. Robinet et al. (2004: 666) berichten von einem Natrium-Calciumformiat. Verschiedene Indizien sprechen dafür, dass die Bildung von Calciumformiat durch Rückstände von Reinigungslösungen gefördert wurde (siehe Kapitel 5.1).

Die Ramanspektren von Calciumformiat sind durch intensive Banden der Formiatgruppe um 1353 und 1389 cm^{-1} gekennzeichnet (Abbildung 4.55). Krishnan und Ramanujam (1973) bieten zur Identifizierung der Verbindung leicht variierende Spektren an, die sich auf die unterschiedliche Orientierung der Kristalle zurückführen lassen.



Abb. 4.54: Schmuckstein, degradierte Glasoberfläche mit Calciumformiat-Ausblühungen, Schrein des heiligen Godehard, Dommuseum Hildesheim, Inv. Nr. 390

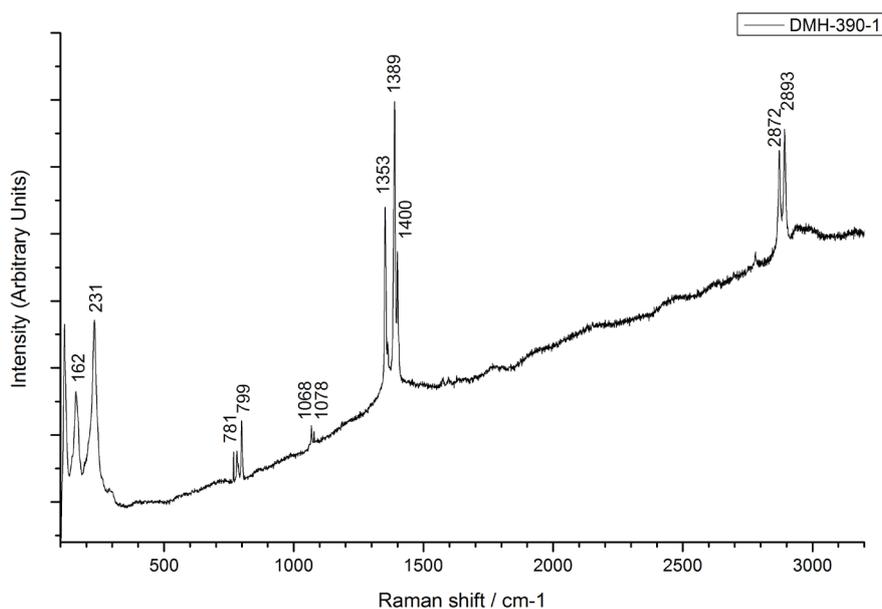


Abb. 4.55: Ramanspektrum Calciumformiat, Probe DMH-390-1

4.15 Resümee

Glasinduzierten Metallkorrosion kann regelmäßig bei Museumsobjekten mit benachbarten Glas- und Metallkomponenten gefunden werden. Die systematische Analyse von Korrosionsprodukten mittels μ -Ramanspektroskopie bestätigt diese zunächst aufgrund der visuellen Begutachtung von Museumsobjekten getroffene Aussage.

Kennzeichnend für das Schadensphänomen sind insbesondere die Kupferformiate Natrium-Kupferformiat-hydroxid-oxid-hydrat, $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Kupfertrihydroxidformiat, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$. Das erstgenannte Korrosionsprodukt konnte bei 52 % der untersuchten Objekte nachgewiesen werden. Mithilfe der modernen XRPD wurde die Kristallstruktur der Verbindung gelöst. Sie beinhaltet, entgegen früherer Annahmen, keine Acetatgruppen.

Kupfertrihydroxidformiat war bei 42 % der untersuchten Objekte anzutreffen. Da beide Verbindungen relativ häufig gemeinsam auftreten, kann angenommen werden, dass die Bildungsbedingungen ähnlich sind. Während zur Bildung des Natrium-Kupferformiates allerdings zwingend die Anwesenheit natriumhaltiger Flussmittel vorausgesetzt werden muss, entsteht Kupfertrihydroxidformiat auch dann, wenn zur Herstellung der Glasmasse ausschließlich kaliumhaltige Flussmittel verwendet wurden. Die Häufigkeit des Auftretens und die Verteilung der beiden Kupferformiate innerhalb der in Kapitel 3 dargestellten Objektgruppen sind vielschichtig. Bei den Korrosionsprodukten der Maleremails aus Limoges bildete Natrium-Kupferformiat das signifikante Korrosionsprodukt und Kupfertrihydroxidformiat trat nur vereinzelt als zweite Korrosionsphase auf. Anders verhielt es sich bei der Gruppe der japanischen Cloisonnéarbeiten. Hier wurde ausschließlich Kupfertrihydroxidformiat nachgewiesen, was die Schlussfolgerung nahelegt, dass keine natriumhaltigen Flussmittel verwendet wurden. Überraschend einheitlich waren auch die Analyseergebnisse bei Deckgläsern der Miniaturen auf Elfenbein, Pergament und Papier. Bei 14 von 17 untersuchten Objekten konnte Kupfertrihydroxidformiat nachgewiesen werden. In anderen Objektgruppen zeichneten sich zum Teil Tendenzen für die bevorzugte Bildung eines der beiden Kupferformiate ab. Die Aussagen dürfen momentan, ohne systematisch durchgeführte Glasanalysen, jedoch nicht überinterpretiert werden.

Neben diesen beiden Hauptkomponenten konnte eine große Spannbreite an Korrosionsprodukten der glasinduzierten Metallkorrosion aufgezeigt werden, die jedoch in wesentlich geringerem Umfang anzutreffen waren. Im Folgenden werden einzelne Verbindungen und auch Gruppen von Verbindungen noch einmal kurz beschrieben.

Das Natrium-Kupfercarbonat Chalkonatrit wurde an elf Objekten identifiziert. Ein basisches Natrium-Kupfercarbonat, in der Literatur als Korrosionsprodukt an Deckgläsern von Daguerreotypen beschrieben, wurde nicht gefunden. Laborversuche zur Synthese dieser Verbindung und ein Vergleich von XRPD-Daten und IR-Spektren konnten belegen, dass dieses basische Natrium-Kupfercarbonat nicht existiert.

Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat war bislang ausschließlich als Korrosionsprodukt auf archäologischen Bronzen bekannt. Es konnte bei vier Objekten an Kupferlegierungen im Kontakt zu instabilem Glas nachgewiesen werden. Bei weiteren Objekten wurde eine nahezu identische Verbindung detektiert, die jedoch neben Natrium unterschiedlich hohe Kaliumanteile enthält. Verwandt mit dieser Gruppe an Verbindungen sind ebenfalls Korrosionsprodukte, die sich an Rubingläsern aus dem Grünen Gewölbe gebildet hatten.

Beim Vergleich der Raman-Daten zeichnet sich eine Gruppe von Kupferverbindungen ab, deren Spektren durch Banden um 940, 1350 und 2930 cm^{-1} gekennzeichnet sind. Diese Bandenfrequenzen lassen den Rückschluss zu, dass diese Verbindungen sowohl Formiat- als auch Acetatgruppen enthalten. Aus diesem Grund wurde die Gruppe dieser Korrosionsprodukte als Kupfer-Carboxylate bezeichnet. Sie umfasst Verbindungen mit vermutlich recht unterschiedlicher Zusammensetzung. Sie enthalten, entsprechend der Interpretation der Ramanspektren, neben Carboxylatgruppen zum Teil auch Carbonat- oder Hydroxylgruppen. Die Ergebnisse der REM-EDX-Analysen sind ebenfalls breit gefächert.

Ein auffällig gelbliches Kupferkorrosionsprodukt hatte sich an zehn Objekten als begleitende Korrosionsphase von Kupfertrihydroxidformiat gebildet. In seiner Form erscheint es ausgesprochen kristallin und enthält zu etwa gleichen Teilen Kupfer und Kalium. Eine Charakterisierung mithilfe der Ramanspektroskopie war nicht möglich, da mit einem 633 nm Laser keine auswertbaren Spektren aufgezeichnet werden konnten.

Neben den Kupferverbindungen konnten durch die Analysen der Korrosionsprodukte auch Blei- und Zinkverbindungen beschrieben werden, die als kennzeichnend für die glasinduzierte Metallkorrosion angesehen werden können.

Als Umwandlungsprodukte des Bleis wurden in den meisten Fällen Cerussit und Hydrocerussit detektiert, deren Bildung jedoch nicht zwingend auf das alkalische Milieu der Glaskorrosion zurückgeführt werden kann. Natrium-Bleicarbonathydroxid kann hingegen aufgrund der Natriumanionen eindeutig als glasinduzierte Korrosion klassifiziert werden. Der Nachweis dieses seltenen Korrosionsprodukts gelang an vier mit Blei ausgeschwenkten Hohlglaskugeln der Brautkronen. Die kaliumhaltige Variante der Verbindung, ein Kalium-Bleicarbonathydroxid, wurde an einem stark geschädigten Bierseidel aus opak-blauem Glas nachgewiesen.

Bei elf Objekten aus Messinglegierungen wurde Zinkformiat-Dihydrat identifiziert. Diese Verbindung ist als reine Metallkorrosion in Museen wenig bekannt. Der Kontakt zu instabilem Glas und das daraus resultierende alkalische Milieu scheint die Bildung dieses Korrosionsprodukts zu fördern. Die Zinkverbindung war, mit einer Ausnahme, immer in Verbindung mit Natrium-Kupferformiat anzutreffen. Anhand von Ramanspektren und ergänzender REM-EDX-Analysen wurden drei unbekannte Zinkverbindungen mit signifikantem Alkalienanteil klassifiziert. Die Verbindungen konnten jeweils in drei bzw. vier Fällen nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass es sich um eigenständige Korrosionsphasen und nicht um Mischungen verschiedener Phasen handelt, da die Ramanspektren vollkommen identisch und sehr gut aufgelöst sind.

Bei einer weiteren Gruppe von Korrosionsprodukten handelt es sich um Kupfer-Zink-Verbindungen, deren Ramanspektren Banden um 933, 1353, 1073 und 2935 cm^{-1} aufweisen. Sie enthalten somit vermutlich Formiat-, Acetat- und Carbonatgruppen. Der Anteil an Zink-, Kupfer- und Alkalikationen variiert stark. Ähnlich wie bei den Kupfer-Carboxylaten ist auch in dieser Gruppe die Variationsbreite möglicher Verbindungen groß.

In geringem Umfang wurden als Korrosionsprodukte auch Natrium- und Kaliumsulfat sowie Natriumformiat und Calciumformiat identifiziert.

Bei nur zwölf Objekten, die aufgrund der visuellen Begutachtung als gefährdet eingestuft wurden, konnten analytisch keine Verbindungen detektiert werden, die eine glasinduzierte Metallkorrosion bestätigten. Cerussit und/oder Hydrocerussit wurde bei zwei Apothekerflaschen (KVC-HA.967, KVC-HA.967), zwei Kannen (KVC-HA.1050, KVC-HA.1051), einem Knopfpaar (GNM-1908) und einem Gürtel (GNM-KI-517) identifiziert. Die Ramanspektren von Korrosionsproben einer Flasche mit geschliffenem Dekor (SNM-LM-49975) und eines Flakons (SNM-LM-95386) mit Verschlüssen aus einer Silberlegierung waren nicht auswertbar. Die Proben einer Cloisonnévase (V&A-FE37:1.2011), einer Brautkrone (RMK-V199) und einer Christbaumkugel (MGL-C1051) konnten nicht identifiziert werden. Bei einer weiteren Christbaumkugel (SNM-LM-70318.1) wurde auf den korrodierten Drähten ausschließlich Natriumsulfat identifiziert.

Bei der visuellen Begutachtung wurde bei sechs Schmuckschließen aus dem Museum für Hamburgische Geschichte, einem Reliquiar (MSG-S-1777.1) und verschiedenen Emailarbeiten in Frage gestellt, ob die Korrosion durch eine instabile Glaszusammensetzung verursacht wurde. Analytisch wurde in diesen Fällen meist Natrium-Kupferformiat und/oder Kupfertrihydroxidformiat nachgewiesen. Der Eintrag von Alkalien durch frühere Reinigungsmaßnahmen wird im folgenden Kapitel diskutiert.

Die Mehrzahl der identifizierten Korrosionsprodukte konnte auf Objekten nachgewiesen werden, die aus Kupfer oder Kupferlegierungen gefertigt wurden. Silber bildet unter den gegebenen Bedingungen keine spezifischen Korrosionsprodukte. Neu ist der Nachweis von Zinkverbindungen als Korrosionsprodukt der glasinduzierten Metallkorrosion. Neben Zinkformiat-Dihydrat konnten verschiedene bislang nicht identifizierte Zinkverbindungen und Kupfer-Zink-Verbindungen detektiert werden. Die Analyse der Korrosionsprodukte konnte zudem belegen, dass auch Blei besondere Korrosionsprodukte bildet.

Natriumverbindungen konnten als Metallkorrosion in Form von Natrium-Kupferformiat, Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat und Natrium-Bleicarbonathydroxid identifiziert werden. Auch nicht identifizierte Zinkverbindungen enthalten Natriumkationen. Durch den Flussmittelanteil in Kaliglas stehen dem Korrosionsprozess auch Kaliumkationen zur Verfügung. Als Korrosionsprodukt auf Blei wurde Kalium-Bleicarbonathydroxid identifiziert. In Verbindung mit Kupfer wurden u. a. kaliumhaltige Alkali-Kupfer-Carbonat-Acetat-Varianten und eine Kalium-Kupfer-Verbindung detektiert. Auch einige nicht identifizierte Zinkverbindungen weisen signifikante Kaliumanteile auf. Calcium- oder Magnesiumkationen, die theoretisch ebenfalls aus der Glasmatrix diffundieren, konnten in den Korrosionsprodukten der glasinduzierten Metallkorrosion nicht nachgewiesen werden. Im Fall des Calciumformiat wurden die Calciumionen durch Rückstände von Calciumcarbonat eingebracht, sie stammen nicht aus dem Glas.

Bei dem weitaus größten Teil der identifizierten Verbindungen handelt es sich um Formiate. Die bevorzugte Formiatbildung beruht auf der Cannizzarro-Reaktion im alkalischen Milieu. Acetate konnten in geringem Umfang als Alkali-Kupfer-Carbonat-Acetate detektiert werden. Verschiedene bislang nicht identifizierte Kupfer- und Zinkverbindungen beinhalten sowohl Acetat- als auch Formiatgruppen, teilweise vermutlich auch Carbonatanionen. Als carbonathaltige Verbindungen wurden Chalkonatrit, Alkali-Kupfer-Carbonat-Acetate und Alkali-Bleicarbonathydroxide identifiziert. Spezifische Sulfatverbindungen wurden nicht gefunden; SO_4^{2-} Anionen konnten in Form von Natrium- und Kaliumsulfat identifiziert werden.

5 Rückschau auf Einflussfaktoren

Rückstände früherer Reinigungsmittel und die Aufbewahrungsbedingungen eines Objektes sind zwei Faktoren, die das Auftreten von Metallkorrosion maßgeblich beeinflussen können. Anhand ausgesuchter Fallbeispiele aus den verschiedenen Museen werden diese Einflüsse auf die Objekte noch einmal beleuchtet, um ein möglichst detailreiches Bild zu den Schadensursachen aufzuzeigen.

5.1 Historische Konservierungsmaßnahmen

Bei der Begutachtung der Schadensbilder anhand rein visueller Kriterien (vgl. Kapitel 3) wurde bei einigen Objekten die Vermutung geäußert, dass die Metallkorrosion nicht durch das degradierte Glas, sondern durch Rückstände von Reinigungsmitteln hervorgerufen wurde. Ein Grund dafür war zum einen die Tatsache, dass die Glaskomponenten keine ausgeprägten Symptome für eine instabile Glaszusammensetzung aufwiesen. Die wichtigere Beobachtung aber ist, dass sich die Korrosionsprodukte nicht nur auf den direkten Kontaktbereich von Glas und Metall beschränkten, sondern auf weiten Teilen der Metalloberfläche vorlagen.

Abbildung 5.1 zeigt eine von sechs Schmuckschließen aus dem Museum für Hamburgische Geschichte: Blau-grüne Korrosionsprodukte befinden sich auf der Oberfläche der Filigranarbeiten und in Hinterschneidungen, während die farbigen facettierten Glassteine intakt erscheinen. Die Analyse der Korrosionsprodukte lieferte keine hilfreichen Hinweise, um die Ursache der Korrosion weiter aufzuklären. Als Korrosionsprodukt konnte Natrium-Kupferformiat nachgewiesen werden, meist in Kombination mit Kupfertrihydroxidformiat (vgl. Anhang 8.2).

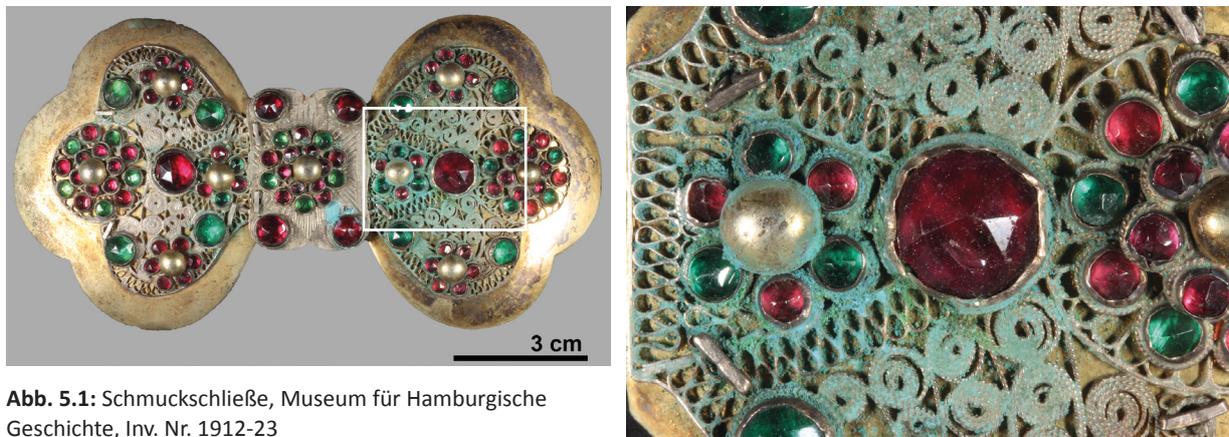


Abb. 5.1: Schmuckschließe, Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1912-23

Wünschenswert wäre es, durch den Einblick in alte Restaurierungsprotokolle zu erfahren, welche Reinigungsmittel als Quelle für die detektierten Natriumionen gedient haben könnten. Leider besitzt das Museum jedoch keine Unterlagen zu früheren Maßnahmen (Müllauer 2015).

Die Verwendung von alkalischen Reagenzien zur Reinigung von Metalloberflächen und Schmuck besitzt eine lange Tradition. In Quellen aus dem 18. Jahrhundert („Hausvaterliteratur“) und frühen 19. Jahrhundert werden verschiedene Methoden zur Reinigung von Glas, Messing, Silber und vergoldeten Waren vorgestellt. Für das Säubern von Messing wird Holzasche vorgeschlagen. Starke Aschelaugen sind Bestandteil von Reinigungsbädern für Silber und Messing (Löffler 1801: 237, 242). Holzschelauge oder reine Holzasche wird ebenfalls für die Reinigung von Glas empfohlen (Grebitz 1826: 275).

Für die Pflege empfindlicherer Gegenstände wie Goldketten wird in der Regel der Gebrauch von Seifen angeregt. Gelegentlich ist explizit die mit Sodaasche hergestellte Venezianische Seife genannt. Wenn tatsächlich Rückstände der alkalischen Reinigungsmittel aus dieser frühen Zeit einen Korrosionsprozess auslösen würden, dann würden in der Menge wohl die kaliumhaltigen gegenüber den natriumhaltigen

Reagenzien überwiegen. In Deutschland wurde die Verwendung von Soda, in Kombination mit verdünnter Zitronensäure und Kalk, zur Reinigung von Silber in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts eingeführt (Anonymus 1834: 683). Soda wurden ebenfalls für die Reinigung historischer Kirchenfenster empfohlen (Chevreul 1864: 353).

Da die industrielle Produktion von Soda im Laufe des 19. Jahrhunderts aufkam, ist es nicht überraschend, dass in der Konservierungsliteratur des frühen 20. Jahrhunderts verschiedene Anwendungen von natriumhaltigen Lösungen vorgestellt wurden. Rathgen (1924: 108) beschreibt den Gebrauch von Soda zur Reinigung stark verschmutzter Glasfenster und empfiehlt Natronlauge für zahlreiche Maßnahmen bei der Restaurierung von Bronzen, insbesondere für die elektrolytische Reduktion. In Lösung reagiert sie durch Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft zu Soda. Scott (1921: 12) schlägt für Kupfer und Bronze die Verwendung einer alkalischen Lösung vor, hergestellt aus Rochelle-Salz, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, und Natronlauge. Zur Behandlung der „Bronzekrankheit“ empfiehlt Scott (1926: 36) den Gebrauch einer Natriumsesquicarbonat-Lösung, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$. Rückstände von Natriumsesquicarbonat haben wiederholt zur Bildung von Natrium-Kupferformiat bei archäologischen Bronzen geführt (vgl. Kapitel 4.2). Ein weiteres alkalisches Reinigungsmittel ist Calgon, früher ein Produkt zur Wasserenthärtung auf Basis von Natrium-Polyphosphat. Es wurde von Plenderleith (1956: 247) zur Entfernung von kalkhaltigen Auflagerungen auf Bronzen empfohlen. Emmerling (1965) verwendet das Di-Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zur Freilegung archäologischer Funde. Alle aufgeführten chemischen Freilegungsmethoden wurden zunächst für archäologische Metalle vorgeschlagen. Im Laufe der Zeit wurde die Anwendung aber durch den Zusatz von Korrosionsinhibitoren modifiziert und der Einsatz von Tampons oder Kompressen ermöglichte eine lokale Anwendung. In der Praxis wendeten Restauratoren verschiedene Rezepturen auch bei kunsthandwerklichen Objekten an.

Auch für die Reinigung von Silber werden heute noch eine Reihe alkalischer Substanzen verwendet. Im häuslichen Gebrauch wird Tafelsilber und Schmuck häufig mithilfe von Natriumhydrogencarbonat elektrochemisch (mit Aluminiumfolie) gereinigt. Diese Anwendung ist auch aus dem Museumsalltag bekannt. In der Goldschmiedetechnik wurde sowohl Natron- und Kalilauge als auch Soda und Pottasche zunächst zum Entfetten der Werkstücke verwendet (Brepohl 1984: 299). Zum Reinigen von Silberlegierungen nennt Brepohl (1984: 305) Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mit Wasser verdünnt wird es als Paste aufgetragen. Rückstände von Natrium oder Kalium sind auch durch die Verwendung cyanidischer Reinigungslösungen möglich, die sowohl in Goldschmiedehandbüchern (Brepohl 1984: 306) als auch in der Restaurierungsliteratur (Petri 1904: 98, Mühlethaler 1967: 52) empfohlen werden. Strahan (1986) berichtet über die Bildung von Chalkonatronit durch Rückstände eines cyanidhaltigen Silberreinigungsmittels auf einem japanischen silbernen Drachen des späten 19. Jahrhunderts. Einen Überblick zu Reinigungsmethoden von Silber gibt Costa (2001). Es ist eher die Regel als eine Ausnahme, dass in Museen keine alten Unterlagen zu verwendeten Restaurierungsmaterialien vorliegen. Aus diesem Grund ist es häufig nicht möglich, mehr über die Herkunft alkalischer Rückstände herauszufinden.

Bei dem Reliquiar des Sixtus V aus dem Museo Sistino Vescovile di Montalto Marche (MSV-S1777.1), welches bei einem Studienbesuch des Opificio delle Pietre Dure in Florenz begutachtet wurde, konnte die Herkunft der Natriumionen, die zur Bildung von Natrium-Kupferformiate führten, jedoch aufgeklärt werden. Die Restaurierung dieses einzigartigen Reliquiars mit Emailarbeiten en ronde bosse, Schmucksteinen, Gemmen und Perlen wurde veranlasst, da weite Teile der vergoldeten Oberfläche mit blau-grünen Kupferkorrosionsprodukten bedeckt waren (Abbildung 5.2). Die Email- und Glaskomponenten des Objektes erschienen nicht im besonderen Maße degradiert. Ein Restaurierungsbericht aus dem Jahr 1987, der im Museum eingesehen werden konnte, dokumentiert die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat, welches als 10 %ige Lösung lokal angewendet wurde. Zudem kamen EDTA (10 %) und kommerzielle Produkte zum Einsatz. Da die einzelnen Elemente des Objektes im Zuge der Maßnahmen nicht demontiert wurden, war ein Entfernen der Rückstände nur bedingt möglich.



Abb. 5.2: Reliquiar des Sixtus V, Museo Sistino Vescovile di Montalto Marche, Inv. Nr. S1777.1



Im Falle der Email-Miniaturmalereien fällt es schwer zu entscheiden, ob eine glasinduzierte Metallkorrosion oder Rückstände von Reinigungsmitteln als Ursache für die Schäden in Betracht kommen. Porträts, Genreszenen oder Landschaften wurden mit Metalloxiden auf opak-weiße Emailoberflächen von Medaillons oder anderen kleinen Objekte gemalt (Speel 1998: 101). Natrium-Kupferformiat konnte sowohl bei Medaillons des 17. Jahrhunderts als auch bei Tabatieren des 18. Jahrhunderts nachgewiesen werden (Anhang 8.2, Tabelle 8.2). Bei den meisten Objekten ist die Korrosion auf die freiliegenden Kanten des Kupferträgers oder auf Ausbrüche im Email beschränkt. In einzelnen Fällen tritt die Korrosion jedoch auch an den vergoldeten Messingscharnieren ohne Kontakt zum Email auf (Abbildung 5.3). Das opak-weiße Email und die Bemalung weisen in der Regel kaum Anzeichen von Glaskorrosion auf, sieht man von einer leichten Mattigkeit ab¹⁵.

Durch die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) an einem Emailsplitter der Tabatiere LMW-G8,360 (Abbildung 3.7) wurde für Bleioxid ein Massenanteil von 25,8 % ermittelt (Tabelle 5.1)¹⁶. Bleioxid fungiert als Stabilisator und erhöht die hydrolytische Stabilität der Emailmasse (Smith et al. 1987: 109).

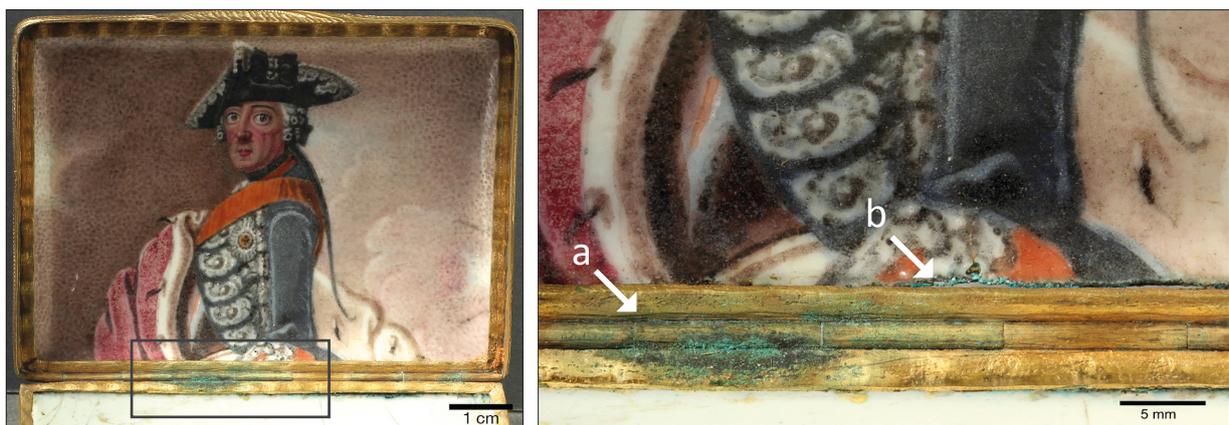


Abb. 5.3: Schnupftabaksdose, Landesmuseum Württemberg, Inv. Nr. 5744, Korrosionsprodukte an (a) vergoldeten Messingscharnieren, (b) Kanten des Emailträgers

¹⁵ Die Untersuchung der Schnupftabaksdosen und der mögliche Einfluss früherer Restaurierungsmaßnahmen werden in Fischer und Eggert 2012 und Fischer und Eggert 2013 beschrieben.

¹⁶ Durchführung der Untersuchungen: Beate Spiering, Steinmann Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie, Universität Bonn.

SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	SnO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	CuO	MgO	P ₂ O ₅	FeO
46,8 ± 0,7	12,2 ± 0,5	1,1 ± 0,3	3,3 ± 0,2	6,1 ± 1,7	25,8 ± 1,5	0,51 ± 0,13	2,84 ± 0,55	0,4 ± 0,2	0,97 ± 0,09	0,28 ± 0,30

Tab. 5.1: Analyse der Zusammensetzung eines opak-weißen Emailsplitters der Schnupftabaksdose (LMW-G 8,360), Durchschnittswerte der Massenanteile in Prozent, n = 4.

Es ist ungewiss, ob die Korrosion des Kupfers durch opak-weiße Emailmassen beeinflusst wird. Nur eine systematische Analyse weiterer Emailproben und gegebenenfalls die Simulation des Korrosionsprozesses im Labor kann die Ursache der Schädigung aufklären.

Eine weitere interessante Frage im Kontext der Restauriergeschichte ergibt sich durch die Identifizierung von Calciumformiat auf den Schmucksteinen des Godehardschreins (DMH-390) und des Kopfreliquiar des Jakobus von Nisibis (DMH-DS40) aus dem Dommuseum Hildesheim. Die Glasoberflächen von fünf Cabochons erwiesen sich als ungewöhnlich stark geschädigt. Das Wachstum der großen Calciumformiatkristalle verursachte ein starkes Abplatzen von Glassplittern (vgl. Kapitel 4.14). Die Glassteine des Godehardschreins (DMH-390) wurden mithilfe der ESMA identifiziert, es handelt sich um Holzasche-Kalk-Gläser¹⁷. Bei den Analyseergebnissen fiel insbesondere ein niedriger Gehalt an Calciumoxid (Massenanteil 4,5 und 4,7 %) auf (Tabelle 5.2). Das Glasnetzwerk spätmittelalterlicher Holzasche-Gläser kann 20 % und mehr Calciumoxid in gebundener Form enthalten (Wedepohl 2003: 135).

	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	CuO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	PbO	P ₂ O ₅
zu DMH-390-1,2 und 3 transparent-grünlich (Überfang)	67,9 ± 1,99	14,5 ± 0,59	4,8 ± 0,91	0,3 ± 0,05	4,7 ± 0,85	1,1 ± 0,94	1,1 ± 0,11	0,2 ± 0,24	1,5 ± 0,8	3,8 ± 1,24
zu DMH-390-4,5 und 6 transparent-grünlich	72,1 ± 3,42	14,0 ± 0,78	4,7 ± 1,08	0,2 ± 0,18	2,0 ± 0,96	0,6 ± 0,24	1,2 ± 0,14	0,2 ± 0,21	0,8 ± 0,54	4,3 ± 0,47

Tab. 5.2: Analyse der Glaszusammensetzung von zwei Glassplittern der Cabochons des Godehardschreins (DMH-390), Durchschnittswerte der Massenanteile in Prozent, n = 5.

Theoretisch könnte als Quelle für die Calciumionen das Glas selbst in Betracht gezogen werden, was jedoch bei den vorliegenden Analyseergebnissen sehr unwahrscheinlich ist. Calcium wurde auf den Glasoberflächen auch in Form von Calciumcarbonat nachgewiesen. Kreideaufschlämungen werden häufig als Poliermittel zum Reinigen von Goldschmiedearbeiten verwendet und gelten als schonende Methode¹⁸.

Die Dokumentation der Restaurierungsmaßnahmen, die 1975 von dem Goldschmiedemeister Hans Joachim Jüttner ausgeführt wurden, gibt keine Auskunft über verwendete Reinigungslösungen (Jüttner 1975). Aufgrund der Tatsache, dass Calciumformiat nur an diesen fünf Exponaten nachgewiesen wurde und Calciumformiat bislang nicht als Ausblühung auf degradiertem Glas bekannt ist, muss problematisiert werden, ob der Eintrag von Carbonylverbindungen durch die Emission aus Holzverbundstoffen sowohl die Glas- als auch die Kupferkorrosion gefördert hat. Es ist in diesem Fall durchaus in Erwägung zu ziehen, dass die Bildung der Formiate durch Rückstände von Ameisensäure begünstigt wurde. Ameisensäure zur Reinigung von Metalloberflächen wird von verschiedenen Autoren wie Plenderleith (1956: 219 f.), Stambolov et al. (1987: 73) oder Slesinski (1989: 110) genannt. Es kann auch in von Restauratoren selbstformulierten Silbertauchbädern zur Reinigung von angelaufenem Silber als Ersatz für die Salzsäure in Industrieprodukten enthalten sein (Reilly und Mortimer 1998).

¹⁷ vgl. Fußnote 16

¹⁸ Die Untersuchung der Glassteine des Godehardschreins und der mögliche Einfluss früherer Restaurierungsmaßnahmen werden in Fischer und Eggert 2016a referiert.

5.2 Beobachtungen zu Aufbewahrungsbedingungen

Bereits geringe Schadstoffbelastungen bewirken über einen längeren Zeitraum eine nachhaltige Schädigung von Museumsobjekten (Ryhl-Svendsen 2001: 613). Auch anorganische Werkstoffe wie Glas und Metall, die in der Alltagserfahrung recht stabil erscheinen, sind davon betroffen (Eggert 2014), wie nicht zuletzt die Forschung zur glasinduzierten Metallkorrosion zeigt. Die Bedingungen, die zur Entstehung dieses Schadensphänomens geführt haben, sind meist auf ein fehlendes Problembewusstsein in der Vergangenheit zurückzuführen. Räumlichkeiten wie Keller und Dachgeschossräume wurden als Depot für die Sammlungsgegenstände genutzt; das Mobiliar bestand in der Regel zu großen Teilen aus Holz oder Holzverbundstoffen. Die Situation in den Museen heute ist sehr unterschiedlich, was im Wesentlichen damit zusammenhängt, dass die Modernisierung von Ausstellungsräumen und Museumsdepots mit hohem finanziellem Aufwand verbunden ist.

Verschiedene Sammlungen, die Korrosionsproben für diese Arbeit zur Verfügung stellen, hatten in den vergangenen Jahren die Möglichkeit, die Bedingungen für die Ausstellung und Aufbewahrung der Objekte entsprechend der aktuellen Standards zu verändern. Sowohl das Schweizerische Nationalmuseum als auch die Museumslandschaft Hessen Kassel konnten neue Gebäudekomplexe beziehen, die optimale Voraussetzungen bieten, um die Konzepte der präventiven Konservierung umzusetzen. Für die Ausstattung der Räume und die Verpackung der Objekte werden heute geprüfte Materialien eingesetzt, die keine Schadstoffe emittieren. Leuthard (2011) gibt eine Übersicht zur Planung und Realisierung des Sammlungsentrums des Schweizerischen Nationalmuseums in Affoltern am Albis. In anderen Sammlungen, wie dem Museum für Hamburgische Geschichte, wurden zur Optimierung der Aufbewahrungsbedingungen kleine Veränderungen für einzelne Objektgruppen umgesetzt (Malagoli 2006, Haase 2011).

Schwarz (2002) beschreibt die Aufbewahrungsbedingungen der Glassammlung des Schweizerischen Nationalmuseums in den Jahren vor dem Umzug in das Sammlungszentrum. Die Gläser wurden für etwa 30 Jahre im Untergeschoss des Museums in einer fahrbaren Schrankanlage aufbewahrt, deren Regalbretter aus Spanplatten gefertigt wurden. In den Sommermonaten und in den Übergangsmonaten im Frühjahr und Herbst herrschte eine hohe relative Luftfeuchtigkeit mit Werten zwischen 60–70 %. Während der Heizperiode in den Wintermonaten lag die relative Luftfeuchtigkeit bei etwa 30 %. Die Temperatur betrug im Durchschnitt $19^{\circ} \pm 3^{\circ}$ Celsius. Durch Messungen mit Passivsammlern konnte eine Formaldehydkonzentration von $380 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen werden. Diese hohe Belastung konnte entstehen, da die Schrankanlage mit den Spanplattenregalen eine relativ geschlossene Einheit bildete und innerhalb des Depots kaum Luftaustausch stattfand. Ameisen- und Essigsäureemissionen wurden nicht nachgewiesen. Die Korrosionsprodukte auf den Glasoberflächen konnten als Natriumformiate und Kaliumsulfate identifiziert werden (Schwarz 2002).

Im Museum für Hamburgische Geschichte wurde 1977 eine sehr ähnliche fahrbare Schrankanlage im Untergeschoss des historischen Gebäudes installiert (Abbildung 5.4). In dieser 100 m^2 großen Anlage wurden die verschiedensten Sammlungsgegenstände gelagert, darunter auch der beschriebene Schmuck, die Daguerreotypen und Miniaturporträts. Das Ausmaß der glasinduzierten Metallkorrosion, insbesondere an einigen Ohrringen, einer Taschenuhr (MHG-1899.101b, Abbildung 4.36) und der Schmuckschatulle (MHG-49.03, Abbildung 3.54) lässt auf eine hohe Schadstoffbelastung schließen. Die Korrosion wurde zudem durch eine sehr hohe relative Luftfeuchtigkeit gefördert. Seit den 80er Jahren werden Klimawerte aufgezeichnet, die im Sommer eine relative Luftfeuchtigkeit von mehr als 70 % belegen. Aufgrund starker Regenfälle wurde das Untergeschoss zeitweise überflutet, was in benachbarten Depots zu Schimmelbildung auf Objekten führte (Beiner-Büth 2015: 50). Der Korrosionsprozess wurde bei einigen Objekten der Hamburger Sammlung zudem durch den direkten Kontakt zu Holzfaserverplatten gefördert. Abbildung 5.5 zeigt ein Konvolut von Ohrringen, die mit Nadeln auf der Holzfaserverplatte montiert wurden.



Abb. 5.4: Regale der fahrbaren Schrankanlage: Metall in Kombination mit Holzverbundstoffen, Museum für Hamburgische Geschichte
Abb. 5.5: Konvolut von Ohringen auf eine Holzfaserplatte montiert, Museum für Hamburgische Geschichte

Eine voluminöse, ungewöhnlich stark ausgeprägte Korrosion hatte sich vornehmlich an blauen tropfen- oder keulenförmigen Ohrgehängen mit Fassungen aus einer Kupferlegierung ausgebildet. Nur eine leichte Trübung der Oberfläche weist darauf hin, dass die Gläser geschädigt sind.

Die Zeitspanne und Situation, die zur Bildung der glasinduzierten Metallkorrosion führte, konnte für einige Fallbeispiele rekonstruiert werden. Bei einem blauen Glasmedaillon (SKD-VI 74) wurde Natrium-Kupferformiat in Kontakt zu einem Silberrahmen identifiziert (Abbildung 5.6). Anhand der Aufzeichnungen aus dem Grünen Gewölbe lassen sich die wechselvollen Geschichten und Aufbewahrungsorte dieses Objektes gut nachvollziehen. Es wird 1659 in das Inventar der Dresdener Kunstammer aufgenommen und 1832 an das Grüne Gewölbe übergeben. Hier wird es zunächst im sogenannten „Silbervergoldeten Zimmer“ und ab 1879 im Eckkabinett aufgestellt. Von 1945 bis 1958 befand sich das Objekt in der damaligen Sowjetunion. Nach der Rückkehr nach Dresden wurde es im Depot im Albertinum aufbewahrt. Dem Restaurierungsjournal des Grünen Gewölbes ist zu entnehmen, dass das Medaillon 1970 gereinigt und der Rahmen lackiert wurde. Eine Fotografie zeigt den Zustand bei der Ausstellung in einer verglasten Holzvitrine in der Säulenhalle (Erdgeschoss) des Albertinums. Von 1974 bis 1994 erfolgt erneut die Aufbewahrung im Depot, wo es über einen längeren Zeitraum in einem verschlossenen Holzschrank (schichtverleimtes Nadelholz mit Rückwand aus Hartfaserplatte) lagerte (Richter 2015).



Abb. 5.6: Glasmedaillon, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Inv. Nr. IV 72 (a) Zustand ca. 1970, (b) Zustand 2010

Im Rahmen eines Forschungsprojekts der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) ist die Schadstoffbelastung durch die Exposition von Glassensoren des Fraunhofer ISC Würzburg-Bronnbach bestimmt worden. Im Inneren des Schrankes konnte eine 10-fach höhere Belastung gemessen werden als im Depotraum selbst (Müller 1995: 19–20). Das Natrium-Kupferformiat hat sich in den 30 Jahren während der Lagerung im verschlossenen Holzschrank gebildet. Das Zustandsprotokoll zum Medaillon von Rainer Richter vom 7.12.1994 vermerkt: „An den Kontaktstellen zum Glas (vorder- und rückseitig) ist das Silber grün oxidiert (Glaskrankheit?)“ sowie „Glasoberfläche etwas matt u. schmierig (Glaskrankheit)“ (Richter 2015).

In dem Holzschrank des Depots im Albertinum wurden weitere Gläser mit instabiler Zusammensetzung gelagert. Zu diesen zählen drei Rubingläser (SKD-IV 227, SKD-IV 230, SKD-IV 242a), deren Korrosionsprodukte im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Sowohl der schlechte Erhaltungszustand der Gläser als auch die Korrosion an Metallmontierungen werden im Restaurierungsjournal beschrieben. Bei der Rubinglaseinlage einer Silberdose aus diesem Bestand (IV 169, vgl. Tabelle 1.1) war die instabile Glasoberfläche offenbar schon 1725 aufgefallen. Der Eintrag im Pretioseninventar des Grünen Gewölbes lautet: „Drey Schächtelgen von Silber differenter Größe, die Deckelgen oben von Rubin-Fluß, davon eines schadhafft“ (von Kerssenbrock-Krosigk 2001: 241).

Auch am Beispiel der so genannten Marienkrone (GNM-KG-645) aus dem Germanischen Nationalmuseum lassen sich Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen der glasinduzierten Metallkorrosion ziehen. Die fünfgliedrige Krone, in Ungarn oder Italien zwischen dem 13. und dem 16. Jahrhundert gefertigt, besteht im Wesentlichen aus Emailarbeiten und einigen Schmucksteinen. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde das Stück im Jahr 2003 untersucht und anschließend gereinigt. Auf den Metall-, Glas- und Emailoberflächen wurde grauer bis weißlich-brauner Belag dokumentiert; an den Fassungen einiger opak-farbloser Schmucksteine hatten sich blau-grüne Korrosionsprodukte gebildet. Diese Schäden wurden maßgeblich auf die Einwirkung von Oxalsäure zurückgeführt. Als mögliche Quellen vermutete man Rückstände von Reinigungsmitteln oder oxalsäurehaltige Schleifmittel, auch eine mikrobiell induzierte Säurebildung wurde in Betracht gezogen. Mithilfe der FTIR-Spektroskopie konnten vor allem Calciumoxalate identifiziert werden und auch das Vorhandensein von Kupferoxalaten wird im Untersuchungsbericht genannt (Lindig 2003, mit Untersuchungsbericht von Rainer Drewello). Bei Begutachtung im Jahr 2013 befand sich die Marienkrone in weitgehend gutem Zustand. Auffällig waren jedoch blau-grüne Korrosionsprodukte an den Fassungen der stark geschädigten opak-farblosen Cabochons (Abbildung 5.7). Sie konnten eindeutig als Natrium-Kupferformiat identifiziert werden. Den Beobachtungen zufolge hat sich die Korrosion in den zehn Jahren seit der Reinigung erneut entwickelt.



Abb. 5.7: Marienkrone, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. KG-645



Die Möglichkeit einer glasinduzierten Metallkorrosion wurde bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse 2003 nicht in Betracht gezogen, da weder das Schadensphänomen noch das Korrosionsprodukt als solches bekannt waren.

Innerhalb sehr kurzer Zeitspannen entstanden wiederholt auffällige Kupferkorrosionsprodukte an der Standuhr Herzog Philipps des Guten von Burgund (GNM-HG-9771), einem prominenten Exponat in der Ausstellung des Germanischen Nationalmuseums. Es besitzt ein Zifferblatt aus opak-blauem Email mit einer Montierung und Ziffern aus einer vergoldeten Kupferlegierung (Abbildung 5.8). Das Stück wird in einem Aufsatz genannt, der sich mit Problemen bei der Umsetzung eines verbindlichen Qualitätsniveaus für die präventive Konservierung auseinandersetzt (von Uhlmann 2010: 48). Im Jahr 2002 wurden Kupferacetate als Korrosionsprodukte identifiziert, deren Entstehung auf die Emission von Essigsäure aus den Vitrinenmaterialien zurückgeführt wurde. Für die Neugestaltung der Vitrine wurden klare Anforderungsprofile für die Materialauswahl formuliert, um die Gefahr weiterer Schäden zu vermeiden. Aus verschiedenen Gründen wurden diese Forderungen aber nicht eingehalten, was dazu führte, dass in der Vitrine der Uhr im Jahr 2010 eine hohe Emission von Essigsäure ($510 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ameisensäure ($69 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Formaldehyd ($158 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nachgewiesen werden konnte. Die Kupferkorrosion trat erneut auf und wurde von den Restauratoren entfernt bzw. reduziert. Bei einer erneuten Messung betrug die Formaldehydkonzentration $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Dix 2015). Für diese Arbeit wurden 2015 noch einmal Korrosionsproben für eine Analyse entnommen. Es konnte sowohl Natrium-Kupferformiat als auch Kupfertrihydroxidformiat identifiziert werden.



Abb. 5.8: Standuhr Herzog Philipps des Guten von Burgund, Germanisches Nationalmuseum, Inv. Nr. HG-9771
(a) Zifferblatt Zustand 2007 (b) Detail, Zustand 2015

Verschiedene Objekte wie Brauthauben, Christbaumschmuck oder optische Instrumente werden im Museumsdepot in ihren originalen Verpackungen aufbewahrt. Dieses Vorgehen birgt jedoch die Gefahr, dass auch hier im kleinen geschlossenen Raum eine hohe Konzentration von Luftschadstoffen entstehen kann, da der Luftaustausch sehr gering ist. Euis und Verpackungen wurden häufig aus säurehaltigen Kartonagen gefertigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Oberfläche historischer Gläser bilden sich durch den Ionenaustausch von Luftfeuchtigkeit mit den Alkaliionen des Glasnetzwerks alkalische Filme. In Verbindung mit Sauerstoff, Kohlendioxid und Luftschadstoffen können Elektrolytlösungen gebildet werden, die eine Korrosion benachbarter Metalle verursachen. Das Schadensphänomen wird durch blau- bis gelb-grüne und auch weiße Korrosionsprodukte am Metall, die in unmittelbarem Kontakt zum Glas entstehen, sichtbar. Die Gläser zeigen in der Regel deutliche Anzeichen der Degradation wie eine Trübung, einen Feuchtigkeitsfilm, Tropfen auf der Oberfläche oder eine Craquelébildung.

Die glasinduzierte Metallkorrosion galt zu Beginn dieser Arbeit als ungewöhnliches, nur in wenigen Fällen zu beobachtendes Schadensphänomen. In den Jahren zwischen 2003 und 2011 wurde es an nur 13 Fallbeispielen ausgemacht, die in mehreren Fachartikeln publiziert wurden. Bei den Objekten handelt es sich um kulturgeschichtlich sehr bedeutende Stücke wie mittelalterliche Reliquiare oder Grubenschmelzarbeiten aus dem frühen 14. Jahrhundert. So war die Motivation groß, im Rahmen dieser Arbeit mehr über die Erscheinungsformen und Ursachen der Korrosion zu erfahren. Die Identifizierung der Korrosionsprodukte besitzt in diesem Kontext einen hohen Stellenwert, denn aus ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung lassen sich wichtige Informationen zum Korrosionsprozess und seinen Einflussfaktoren ableiten. Bei den bis 2011 untersuchten Fallbeispielen konnten mithilfe der XRPD zwei seltene Kupferformiate identifiziert werden. Da dieses Untersuchungsverfahren eine gewisse Probenmenge voraussetzt, wurde als Analysemethode in dieser Arbeit bevorzugt die μ -Ramanpektroskopie verwendet. Für spezifische Fragestellungen bei der Identifizierung von Korrosionsprodukten wurden ergänzend XRPD- und REM-EDX-Untersuchungen ausgeführt.

Als erstes Ergebnis dieser Arbeit steht die eindeutige Aussage, dass es sich bei der glasinduzierten Metallkorrosion um ein regelmäßig in Museen auftretendes Schadensphänomen handelt. Wird die Aufmerksamkeit bei der Begutachtung von Sammlungen erst einmal auf dieses Schadensbild gelenkt, wird es an vielen Objekten offensichtlich. Wie häufig bei der Betrachtung unbekannter Phänomene werden sie erst dann evident, wenn wissenschaftliche Modelle ihre Existenz erklären.

Eine Materialbasis von 252 kombinierten Glas/Metallobjekten aus 30 Sammlungen bildet die Grundlage dieser Arbeit. Alle Objekte wiesen Metallkorrosion in einem Ausmaß auf, die eine Probenentnahme für eine Analyse erlaubte. Eine größte Anzahl an Objekten wurde im Rahmen von Surveys im Schweizerischen Nationalmuseum, im Germanischen Nationalmuseum, im Museum für Hamburgische Geschichte, im Hessischen Landesmuseum (Museumslandschaft Hessen Kassel), in den Kunstsammlungen der Veste Coburg und im ehemaligen Kloster Tegernsee begutachtet. Erweitert werden konnte die Bestandsaufnahme durch den Kontakt zu Restauratoren aus nationalen und internationalen Sammlungen, die auf das Schadensphänomen aufmerksam wurden und Korrosionsproben für Analysen zur Verfügung stellten.

Die Einordnung der untersuchten Museumsobjekte in 16 Gruppen ermöglicht es, eine gute Übersicht zu häufig auftretenden Schäden zu gewinnen (vgl. Kapitel 3). Vier Gruppen beschreiben Objekte, die in unterschiedlichen Emailtechniken gearbeitet wurden. Es handelt sich hierbei um Maleremails, Email-Miniaturmalereien, Grubenschmelzarbeiten und japanische Cloisonnéarbeiten. Die glasinduzierte Korrosion verursacht an diesen Stücken zum Teil bedeutenden Substanzverlust, da sie Splitter der Emailsicht von dem Metallträger löst. Bei Brautkronen und Christbaumschmuck konnten ebenfalls gravierende Schäden beobachtet werden. Sie entstehen in Verbindung mit hohl geblasenen Glasperlen oder -kugeln, die durch feine Drähte in Position gehalten werden. Die Metallkorrosion führt zum Bruch der Drähte, sodass sich regelmäßig Perlen von Objekten lösen, zerbrechen und verloren gehen.

Perlen und gefasste Schmucksteine aus Glas sind häufig Bestandteil von Reliquiaren, Klosterarbeiten und Schmuck. Schmucksteine in Drahtfassungen sind in höherem Maße vom Substanzverlust bedroht als jene in Zargen- oder Krampenfassungen. Bei größeren Objekten oder bei Konvoluten ähnlicher Objekte zeigte sich wiederholt, dass Perlen oder Schmucksteine einer besonderen Ausführung und Farbe Symptome für eine chemisch instabile Zusammensetzung aufwiesen und glasinduzierte Metallkorrosion verursachten. Bei Miniaturmalereien, Daguerreotypien und Taschenuhren treten Veränderungen am Metall durch Deckgläser auf. Die Instabilität der Gläser ist meist durch Tropfen auf der Innenseite der Gläser zu erkennen. Tropft die alkalische Lösung hinunter, gefährdet sie nicht nur die Rahmen oder Lünetten, sondern auch Malereien, die versilberten Kupferplatten der Daguerreotypien, Passepartouts, Zifferblätter und Uhrzeiger. In diesen Gruppen entstehen besonders häufig starke Schädigungen der Vergoldungen durch die Korrosion der darunterliegenden Kupferlegierungen. Auch in Verbindung mit optischen Gläsern, für Brillen und optische Instrumente verwendet, wurden Veränderungen durch die glasinduzierte Metallkorrosion festgestellt. Sie äußern sich durch Verletzungen der Vergoldungen oder Versilberung an den Fassungen der Brillengläser und Linsen.

Die Analyse der Korrosionsprodukte (vgl. Kapitel 4) ermöglicht es, zu prüfen, welche Metalle von der glasinduzierten Korrosion betroffen sind, welche Bestandteile der Gläser am Korrosionsprozess beteiligt sind und wie sich der Einfluss der Luft und der Luftschadstoffe auswirkt. Objekte aus Kupfer oder Kupferlegierungen werden am weitaus häufigsten durch die glasinduzierte Korrosion geschädigt. Weitere spezifische Korrosionsprodukte konnten in Verbindung mit den Metallen Zink und Blei detektiert werden. Bei Silberlegierungen reagiert ausschließlich der Kupferanteil der Legierung.

Aufgrund der Häufigkeit des Auftretens kann die Bildung von Kupferformiaten als kennzeichnend für das Schadensphänomen angesehen werden. Natrium-Kupferformiat-hydroxid-oxid-hydrat, $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, verkürzt als Natrium-Kupferformiat bezeichnet, wurde bei der Hälfte der untersuchten Museumsobjekte und somit am häufigsten nachgewiesen. Die stöchiometrische Zusammensetzung und die Kristallstruktur dieser Verbindung waren bislang nicht bekannt. Die tafelförmigen, quadratischen Mikrokristalle des Korrosionsproduktes mit einer Kantenlänge von etwa 1-2 μm eignen sich nicht für eine Strukturbestimmung an Einkristallen. Durch die Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, die Struktur mithilfe der modernen XRPD zu lösen (Dinnebier et al. 2015). Die Möglichkeiten dieser Technik haben sich in den vergangenen zehn Jahren durch leistungsfähige Diffraktometer und eine hochentwickelte Datenverarbeitung gesteigert. Im Bereich der Konservierungswissenschaften wird ihr Potential erstmals genutzt und die Anwendung kann als richtungsweisend betrachtet werden (Dinnebier et al. 2016). Die komplexe Verbindung beinhaltet sowohl Hydroxylgruppen als auch Kristallwasser, entgegen der Annahme von Trentelman et al. (2002), aber nicht zwingend Acetatgruppen. In die kristalline Struktur können Acetate eingebaut sein, wenn, dann aber nur in äußerst geringen Spuren. Eine variable, schwach ausgeprägte Ramanbande um 940 cm^{-1} (charakteristische symmetrische Streckschwingung der C-C-Bindung im Acetat), die bei zahlreichen Spektren der untersuchten Proben aufgezeichnet wurde, lässt vermuten, dass Acetate auf der Oberfläche absorbiert oder als amorphe Phase vorliegen. Ein geringer Acetatanteil konnte durch IC-Untersuchungen nachgewiesen werden. Das Korrosionsprodukt lässt sich synthetisch ohne Acetatanteil herstellen, wie Laborversuche im Rahmen der Arbeit beweisen konnten.

Kupfertrihydroxidformiat, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$, konnte am zweithäufigsten, bei zwei Fünftel der untersuchten Objekte, identifiziert werden. Struktur und Formel dieser Verbindung sind durch die Strukturbestimmung an Einkristallen bekannt (Euler et al. 2009, Haseloff 2011).

Beide Kupferformiate treten oft gemeinsam als Korrosionsphasen in einer Probe auf, was vermuten lässt, dass sich die Bildungsbedingungen ähneln. Bei einzelnen Objektgruppen konnte jedoch auch die bevorzugte Bildung einer der beiden Produkte beobachtet werden. Natrium-Kupferformiat wurde z. B. bei allen Maleremails identifiziert, während Kupfertrihydroxidformiat in dieser Gruppe nur vereinzelt auftrat. Bei den japanischen Cloisonnéarbeiten wurde hingegen ausschließlich Kupfertrihydroxidformiat detektiert, was darauf hinweist, dass kaliumhaltige Flussmittel verwendet wurden. Inwieweit eine solche Beobachtung tatsächlich Rückschlüsse auf die verwendeten Flussmittel der Emailschnmelzen zulässt, muss durch systematisch durchgeführte Glasanalysen überprüft werden.

Es wurde eine Reihe weiterer Korrosionsprodukte detektiert, die jedoch im Vergleich zu den Kupferformiaten nur selten auftreten. In mehreren Fällen liegt die Anzahl für die jeweilige Verbindung bei etwa zehn Fallbeispielen. Kupfercarbonate lassen sich in Form von Chalkonatrit, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, und Natrium-Kupfer-Carbonat-Acetat identifizieren. Ein basisches Natrium-Kupfercarbonat, $\text{Na}_3[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, von Barger und White (1990) an Deckgläsern von Daguerreotypen identifiziert, wurde nicht gefunden. Bei der Synthese des von Sengupta und Nandi (1973, 1974) postulierten Produkts entsteht stattdessen Chalkonatrit (Eggert et al. 2016b). Dies zeigt auch ein Vergleich der publizierten XRPD- und IR-Daten. Da erst ab $2\theta = 20^\circ$ gemessen wurde, fehlten wichtige Reflexe des Chalkonatrits. Aus diesem Grund fiel 1974 die Übereinstimmung nicht auf und die Verbindung fand als ICDD-00-28-1084 Eingang in die Datenbank, was zu Fehlinterpretationen bei XRPD-Messungen führte. Der Eintrag konnte inzwischen aus der Datenbank entfernt werden.

Am Beispiel des Systems Alkali-Kupfer-Carbonat-Acetat kann aufgezeigt werden, dass auch Kalium Bestandteil spezifischer Produkte der glasinduzierten Metallkorrosion sein kann. Bei Proben kaliumhaltiger Rubingläser wurden Ramanspektren aufgezeichnet, die sowohl auf Carbonat- als auch auf Acetatgruppen hinweisen. Ein gelbliches kristallines Korrosionsprodukt auf Kupferlegierungen zeichnet sich ebenfalls durch einen signifikanten Kaliumanteil aus. Eine Reihe von Kupferverbindungen ließ sich beim Vergleich der Raman-Daten als Gruppe definieren, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass sie sowohl Formiat- als auch Acetatgruppen enthalten. Einige Spektren weisen zudem auf das Vorhandensein von Carbonat- und Hydroxylgruppen hin. Diese Verbindungen treten vermehrt an den Messingrahmen der Miniaturmalereien in Kontakt zum Deckglas auf.

Das im Messing enthaltene Zink bildet ebenfalls eine Vielfalt von Korrosionsprodukten aus, die als spezifisch für die glasinduzierte Metallkorrosion erachtet werden können. An verschiedenen Schmuckstücken, einer Taschenuhr und anderen Objekten konnte eindeutig Zinkformiat-Dihydrat, $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, identifiziert werden; in der Regel neben Natrium-Kupferformiat. Zinkformiat-Dihydrat wird in der konservierungswissenschaftlichen Literatur nur selten beschrieben und es ist zu vermuten, dass das alkalische Milieu des Glases die Bildung des Formiats fördert. Drei unbekannte Zinkverbindungen, die sich sehr gut anhand der Raman-Spektren differenzieren lassen, zeichnen sich durch signifikante Anteile an Alkalien aus. Eine weitere Gruppe von Korrosionsprodukten konnte klassifiziert werden, die variable Zink-/ Kupferverhältnisse und ebenfalls Alkalienanteile aufwies. Die Frequenzen der Ramanbanden lassen hier den Rückschluss zu, dass die Verbindungen Formiat-, Acetat- und Carbonatgruppen enthalten.

Bei den mit Blei ausgeschwenkten Hohlglasperlen an Brautkronen konnte Natrium-Bleicarbonathydroxid identifiziert werden. An einem Bierseidel (KVC-a.S.777) aus opak-blauem Glas wurde zudem Kalium-Bleicarbonathydroxid identifiziert. Bleikorrosionsprodukte wurden auch an Montierungen von Hohlgläsern sowie an gefassten Schmucksteinen von Ohrringen und einem Gürtel untersucht. Bei diesen Stücken wurde jedoch ausschließlich Cerussit und Hydrocerussit identifiziert. Diese Verbindungen wurden nicht als spezifische Produkte der glasinduzierten Metallkorrosion klassifiziert, da sie auch ohne den Eintrag von Alkalien auf Bleioberflächen gebildet werden.

Die Analyse von mehr als 400 Korrosionsproben belegt, dass sowohl Kupfer als auch Zink und Blei spezifische Korrosionsprodukte im alkalischen Milieu bilden. Durch den Abbauprozess der Gläser stehen dem Korrosionsprozess sowohl Natrium- als auch Kaliumanionen zur Verfügung, wobei Natriumverbindungen den weitaus höheren Anteil der detektierten Verbindungen ausmachen. Dies wird durch das häufige Auftreten von Natrium-Kupferformiat offensichtlich. Der Einfluss von Kalium schlägt sich bei Kupfer vermutlich hauptsächlich in die Bildung von Kupfertrihydroxidformiat nieder. Andere Komponenten des Glases, wie Calcium- oder Magnesium, wurden in den Metallkorrosionsprodukten nicht nachgewiesen. Die Bildung von Calciumformiat, welches auf Glasoberflächen von Cabochons identifiziert wurde, ist auf Rückstände von Reinigungsmitteln (Calciumcarbonat) zurückzuführen.

Infolge der Schadstoffemission im Innenraum entstehen bei der glasinduzierten Metallkorrosion in der Regel Formiate. Das Auftreten von Natrium-Kupferformiat, Kupfertrihydroxidformiat, Zinkformiat-Dihydrat und anderer Formiate kann damit begründet werden, dass Formaldehyd direkt über die Cannizzarro-Reaktion zu Formiat reagiert. Acetate und Carbonate wurden im Vergleich dazu nur selten detektiert. Es konnte kein Indiz dafür gefunden werden, dass Schwefeldioxid oder Stickoxide die Bildung spezifischer Metallkorrosionsprodukte verursachen. In geringem Umfang wurden jedoch Natrium- und Kaliumsulfat nachgewiesen.

Prinzipiell können alkalische Agentien und organische Säuren auch durch Reinigungsmaßnahmen eingebracht worden sein (vgl. Kapitel 5.1). Die Unterscheidung, ob eine Metallkorrosion durch den alkalischen Film des Glases oder durch Rückstände von Reinigungsmaßnahmen verursacht wurde, gelang bei den untersuchten Objekten durch die visuelle Begutachtung. Überzieht die Korrosion große Bereiche der Metalloberfläche ohne Kontakt zu Glas und erscheint zudem die Glasoberfläche intakt, ist eine glasinduzierte Metallkorrosion auszuschließen. Die Analyse der Korrosionsprodukte trägt in der Regel nicht dazu bei, die Schadensursache zu ergründen, da in diesen Fällen meist Natrium-Kupferformiat und/oder Kupfertrihydroxidformiat identifiziert wurde. Nur bei einem Objekt belegte eine Restaurierungsdokumentation die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat als Reinigungslösung für ein Reliquiar (MSV-S1777.1). Meist existierten keine Unterlagen in den Museen, die konkrete Informationen zu früheren Maßnahmen wiedergeben.

Der Einfluss von Luftschadstoffen auf die Bildung der glasinduzierten Metallkorrosion, bedingt durch ungünstige Aufbewahrungsbedingungen, konnte an Fallbeispielen aufgezeigt werden (vgl. Kapitel 5.2). Die Objekte wurden über längere Zeitspannen in Vitrinen, Schränken oder Regalsystemen aus Holz oder Holzverbundstoffen aufbewahrt. Messungen belegen erhöhte Schadstoffkonzentrationen und zum Teil auch eine hohe relative Luftfeuchtigkeit. Im Fall eines Glasmedaillons mit Silberrahmen (SKD-VI 74) konnte als Bildungsdauer für Natrium-Kupferformiat ein Zeitraum von 30 Jahren (in geschlossenem Holzschrank) rekonstruiert werden. Bei einer Krone mit gefassten Glassteinen (GNM-KG-645) betrug der Zeitraum etwa zehn Jahre. Auch wenn in jüngster Vergangenheit in vielen Museumsdepots alte Holzschränke und Regalsysteme aus Holzverbundstoffen gegen Mobiliar aus Metall ausgetauscht wurde, gehört der Umgang mit hohen Konzentrationen an Carbonylverbindungen zum Museumsalltag. Bei der Neugestaltung von Ausstellungsvitrinen kann nicht vollkommen auf die Verarbeitung von Holzverbundstoffen, Farben oder Dichtungsmaterialien verzichtet werden. Trotz klar formulierter Anforderungsprofile an die zu verwendenden Materialien entstehen durch Schadstoffbelastungen immer wieder Veränderungen an Objekten. Bei der Standuhr Herzog Philipps des Guten von Burgund (GNM-HG-9771) wurde in der Ausstellung im Germanischen Nationalmuseum innerhalb weniger Jahre wiederholt die Bildung von Kupferkorrosion an der vergoldeten Montierung in Kontakt zu dem Zifferblatt aus opak-blauem Email beobachtet. Die Messung von Luftschadstoffen und die Identifizierung von Kupferformiaten bestätigen eine Belastung durch Carbonylverbindungen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werfen zahlreiche Fragen auf, die in weiteren Forschungsvorhaben aufgeklärt werden sollen. Ein Themenblock wird sich mit der Identifizierung der seltenen Korrosionsprodukte befassen. Die eindeutige Identifizierung einer chemischen Verbindung trägt dazu bei, die Schadensursachen an Kunst- und Kulturgut aufzuklären und gleichzeitig einen großen Personenkreis auf das Schadensphänomen aufmerksam zu machen. Für die Analyse kristalliner Korrosionsprodukte werden in den meisten Institutionen XRPD-Messungen durchgeführt und über die Abfrage der ICDD-Datenbank identifiziert. Fehlen Untersuchungen zur Bestimmung der Kristallstruktur und somit auch der Eintrag in diese Datenbank, wird es Naturwissenschaftlern, die keinen Zugang zur konservierungswissenschaftlichen Literatur besitzen, schwer fallen, die Korrosionsprodukte zu identifizieren. Die erfolgreiche Strukturbestimmung des Natrium-Kupferformiats (vgl. Kapitel 4.2) mithilfe der modernen XRPD regte dazu an, weitere Korrosionsprodukte zu untersuchen. In einer zweiten Fallstudie gelang es, die Struktur von Thecotrichit, $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zu bestimmen (Wahlberg et al. 2015, Eggert et al. 2016a). Diese nadelförmigen Kristalle sind als Ausblühungen auf Keramik bekannt. Die Ergebnisse dieser Studien haben den Weg für ein neues Forschungsprojekt des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung und der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste bereitet. Das Projekt „In search of structure - High resolution powder diffraction of metal organic salts for conservation science“ wird ab 1.1.2017 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Es ist unter anderem geplant, unbekannte Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit mithilfe der Raman- und REM-EDX-Untersuchung charakterisiert werden konnten, zu identifizieren. Von einigen Korrosionsprodukten, wie Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat, der kaliumhaltigen Modifikation dieser Verbindung, der Kalium-Kupfer-Verbindung und mehrerer natriumhaltigen Kupfer-Zink-Verbindungen wurden bereits XRPD-Daten aufgezeichnet. Begleitend zu diesen Untersuchungen wird beabsichtigt, verschiedene Verbindungen im Labor herzustellen. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat kann synthetisiert werden, indem Chalkonatronit in ameisensäurereicher Atmosphäre aufbewahrt wird. Parallel dazu soll versucht werden, auch Kalium-Kupfer-Acetat-Carbonat aus basischem Kalium-Kupfercarbonat, $\text{K}[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, herzustellen. Als Ausgangsbasis für Zink- und Kupfer-Zink-Verbindungen kann zudem basisches Natrium-Zink-Carbonat, $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dienen. Auch die Struktur von Kalium-Bleicarbonathydroxid ist unbekannt und eine Synthese lässt sich im Labor realisieren.

Die Bestandsaufnahme von Objekten mit kombinierten Glas/Metallobjekten wird in einem weiteren Forschungsvorhaben fortgesetzt. Zunächst ist geplant, einen Survey im Deutschen Bergbau-Museum durchzuführen. Das Museum besitzt eine umfangreiche Sammlung an Vermessungsgeräten und bergmännischem Geleucht, was die Möglichkeit eröffnet, die Materialkombination Messing und Glas intensiv in Augenschein zu nehmen. Diese Forschung, in Kooperation mit dem Deutschen Bergbau-Museum, wird möglich durch die Förderung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU). Das Projekt „Korrosion von national wertvollen Kulturgütern aus Glas und Metall durch anthropogene Carbonyl-Schadgase im Innenraum: Modellhafte Schadensdiagnose und Prävention“ hat das Ziel, einen praxisorientierten Leitfaden für Restauratoren und Kuratoren zu entwickeln und Möglichkeiten für die präventive und interventive Konservierung aufzuzeigen. Um zukünftig Schäden durch glasinduzierte Metallkorrosion zu vermeiden oder diese zumindest zu minimieren, soll in Laborexperimenten mehr über die Dynamik des Korrosionsprozesses in Erfahrung gebracht werden. Dieser Prozess kann im Labor an Blechen unterschiedlicher Metalllegierungen im Prüfschrank simuliert werden. Das alkalische Milieu der glasinduzierten Korrosion lässt sich z. B. durch das Eintauchen der Bleche in Alkalicarbonat-Lösungen erzeugen. Zudem bietet es sich an, Modellgläser (hydrolyseempfindliche Natrium- und Kaliumgläser) in Kontakt mit den Metallcoupons zu verwenden. Art und Konzentration der Schadstoffe, die Expositionszeit und die relative Luftfeuchtigkeit im Prüfschrank sollten variiert werden. Unter Bedingungen, die starke Korrosion auslösen, kann die Wirksamkeit von Präventionsmaßnahmen wie der Auftrag von Schutzlacken oder die Verwendung von Schadstoffabsorbentien evaluiert werden. Gleichmaßen gilt es zu klären, ob

ein Absenken der relativer Luftfeuchtigkeit die Metallkorrosion unterbindet. Für die Aufbewahrung von chemisch instabilem Glas werden unterschiedliche Werte empfohlen, die Spannweite liegt zwischen 35–42 % relativer Luftfeuchtigkeit (Kunicki-Goldfinger 2008: 54).

Zur Analyse der Glaszusammensetzung und der Metalllegierungen in Sammlungen empfiehlt es sich, ein portables Röntgenfluoreszenzgerät (p-RFA) mit Heliumspülung einzusetzen. Diese semiquantitative Methode bietet große Vorteile, da es insbesondere an Gläsern nur in den seltensten Fällen möglich ist, Proben zu entnehmen. Stehen genügend Glasanalysen zur Verfügung, lässt sich statistisch überprüfen, ob Metallkorrosionsprodukte wie Kupfertrihydroxidformiat vorzugsweise auf Natrium- oder Kaliumgläsern gebildet werden. Zudem könnte der Anteil an gefährdeten bleihaltigen Gläsern oder Emailschnmelzen bestimmt werden.

Der Terminus „glasinduzierte Metallkorrosion“ wird sich mit zunehmender Fallzahl untersuchter Objekte in den Fachkreisen der Konservierung und Restaurierung etablieren. Zur Vermeidung dieses Schadensphänomens an kombinierten Glas/Metallobjekten ist grundsätzlich eine trockene Aufbewahrung geeignet. Die relative Luftfeuchtigkeit sollte jedoch 35 % nicht unterschreiten, da die Gefahr einer Craquelébildung auf der degradierten Glasoberfläche besteht. Die Lagerung der Objekte in Vitrinen oder Depotschränken aus Holz oder Holzverbundstoffen sollte unbedingt vermieden werden. Ist ein Austausch der Schadstoff emittierenden Materialien kurzfristig nicht möglich, kann die Schadstoffkonzentration durch den Einsatz von Adsorbentien (z. B. Aktivkohlen) oder andere Maßnahmen reduziert werden.

7 Literatur- und Abbildungsverzeichnis

7.1 Literaturverzeichnis

Anonymus 1834

Anonymus, Putzen von Silberwaren, *Pharmaceutisches Central-Blatt für 1834*, 5/1 (1834): 683.

Auerbach und Pick 1913

F. Auerbach und H. Pick, Umsetzungen schwerlöslicher Bleisalze. *Zeitschrift für Elektrochemie* 19 (1913): 827–830.

Barger et al. 1989

M. S. Barger, D. K. Smith und W. B. White, Characterization of corrosion products on old protective glass, especially daguerreotype cover glasses. *Journal of Materials Science* 24/4 (1989): 1343–1356.

Barger und White 2000

M. S. Barger und W. B. White, *The Daguerreotype: Nineteenth-century technology and modern science*. Baltimore: John Hopkins Paperback edition, 2000.

Behrmann 1985

I. Behrmann, *Volkstümlicher Schmuck*. Museum für Kunst und Gewerbe Hamburg, 1985.

Beiner-Büth 2015

S. Beiner-Büth, Glass deterioration in the Hamburg Museum. In: G. Eggert und A. Fischer (Hrsg.), *Glass Deterioration Colloquium - Extended Abstracts*. Stuttgart: Staatliche Akademie der Bildenden Künste, 2015, 49–50.

Bellendorf 2007

P. Bellendorf, Metallene Grabplatten aus Franken und Thüringen aus dem 15. bis 18. Jahrhundert – eine interdisziplinäre Studie zum Denkmalbestand und seiner Gefährdung durch Umwelteinflüsse, Dissertation. Bamberg: Otto-Friedrich Universität, 2007.

Burger und Fuess 1977

N. Burger und H. Fuess. Die Kristallstruktur von Zinkformiat-Dihydrat. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 145/1-6 (1977): 346–355.

Bernhardt und Kruschke 2000

R. Bernhardt und D. Kruschke. Modellemails: Herstellung und Materialverhalten. *Restaura* 106/6: (2000): 433–435.

Biron 1999

I. Biron, Study of XVth and XVIth Century Painted Enamels through Scientific Analysis: Causes of Glass Deterioration. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 16 (1999): 163–174.

Biron 2004

I. Biron, Study of Limoges Painted Enamels at the Center for Research and Restoration of the Museums of France. In: I. Müsch und H. Stege (Hrsg.), *Neue Forschungen zum Maleremail aus Limoges*. Braunschweig: Herzog Anton Ulrich-Museum, 2004, 85–99.

Biron et al. 1996

I. Biron, P. Dandridge und M. T. Wypyski. Techniques and materials in Limoges enamels. In: J. P. O'Neill (Hrsg.), *Enamels of Limoges, 1100–1350*. New York: Metropolitan Museum of Art, 1996, 48–62.

Biron und Cannella 2003

I. Biron und A. F. Cannella. Identification of false gems on objects from the middle Ages. In: *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. London, 2003, 387–390.

Bouchard und Smith 2003

M. Bouchard und D. C. Smith, Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59/10 (2003): 2247-2266.

Brandt 2001

M. Brandt (Hrsg.), *Abglanz des Himmels: Romanik in Hildesheim*, Katalog zur Ausstellung des Dom-Museums Hildesheim. Hildesheim: Schnell und Steiner, 2001.

Brepohl 1981

E. Brepohl, *Kunsthanderwerkliches Emaillieren*, 2. Auflage. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1981.

Brepohl 1984

E. Brepohl, *Theorie und Praxis des Goldschmieds*, 7. Auflage. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1988.

Brill 1975

R. H. Brill, Crizzling - a problem in glass conservation. In: *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*. Preprints of the contributions to the Stockholm Congress, 2-6 June 1975. London: International Institute for Conservation, 1975, 121–134.

Brill et al. 1998

R. H. Brill, B. Hanson und P. M. Fenn, Some Miscellaneous Thoughts on Crizzling. In: *Proceedings of the 18th International Congress of Glass*, Session B1, CD-Rom. San Francisco: International Commission on Glass, 1998, nicht paginiert.

Brooker et al. 1983

M. H. Brooker, S. Sunder, P. Taylor und V. J. Lopata, Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. *Canadian Journal of Chemistry* 61 (1983): 494–502.

Brühl 2014

B. Brühl, Copper Soaps on Ethnographic and Decorative Art Objects. In: E. Hyslop, V. Gonzalez, L. Troalen, L. Wilson (Hrsg.), *Metal 2013*. Edinburgh: Historic Scotland, 2014, 261–265.

Buzgar und Apopei 2009

N. Buzgar und A. I. Apopei, The Raman study of certain carbonates. *Analele Stiintifice de Universitatii Al Cuza din Iasi. Sect. 2, Geologie* 55/2 (2009): 97–112.

Chaplin et al. 2006

T. D. Chaplin, R. J. Clark und D. A. Scott. Study by Raman microscopy of nine variants of the green–blue pigment verdigris. *Journal of Raman Spectroscopy* 37/1–3 (2006): 223–229.

Chevreur 1864

E. Chevreul, Über farbige Fensterscheiben. *Polytechnisches Journal* Band 173 (1864): 351–355.

Claassen 1996

U. Claassen, Silberglas. Vom Versilbern gläserner Waren. In: G. Kaufmann (Hrsg.), *Thüringen. Das gläserne Paradies*. Hamburg: Beckerdruck, 1996, 38–43.

Clark et al. 1979

D. E. Clark, C. G. Pantano Jr. und L. L. Hensch, *Corrosion of glass*. New York: Books for Industry, 1979.

Clutton und Daniels 1982

C. Clutton und G. Daniels, *Taschenuhren: Geschichte und Technik*. München: Beck, 1982.

Coben und Ferster 1990

L. A. Coben und D. C. Ferster, *Japanese Cloisonné: History, Technique, and Appreciation*. Rutland Vermont: C. E. Tuttle Co, 1990.

Cobo del Arco 1999

B. Cobo del Arco, Survey of the National Museums of Scotland Glass Collection. In: N. H. Tennent (Hrsg.), *The Conservation of Glass and Ceramics: Research, Practice and Training*. London: James & James, 1999, 229–238.

Costa 2001

V. Costa, The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation. *Reviews in Conservation* 2 (2001): 18–34.

Day 2012

J. Day, The Frick collection's Limoges enamels - Display case renovation and treatment. In: *Extended Abstracts, ICOM-CC Enamel Group, 4th Biennial Experts' Meeting on Enamel on Metal Conservation*, 14- 15 June. Barcelona: Museu d'Historia de Catalunya, 2012, 137–146.

de la Roja et al. 2007

J. M. de la Roja, V. G. Baonza und M. San Andrés, Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68/4 (2007): 1120–1125.

Degrigny und Le Gall 1999

C. Degrigny und R. Le Gall, Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization consolidation. *Studies in Conservation* 44/3 (1999): 157–169.

Dinnebier 2015

R. E. Dinnebier, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, persönliche Mitteilungen an A. Fischer, Januar 2015.

Dinnebier et al. 2015

R. E. Dinnebier, T. Runčevski, A. Fischer und G. Eggert, Solid-State Structure of a Degradation Product Frequently Observed on Historic Metal Objects. *Inorganic Chemistry* 54/6 (2015): 2638–2642.

Dinnebier et al. 2016

R. E. Dinnebier, A. Fischer, G. Eggert, T. Runčevski und N. Wahlberg, X-ray Powder Diffraction in Conservation Science: Towards Routine Crystal Structure Determination of Corrosion Products on Heritage Objects. *Journal of Visualized Experiments* 112, e54109, doi:10.3791/54109 (2016). <http://www.jove.com/video/54109/x-ray-powder-diffraction-conservation-science-towards-routine-crystal>

Disl 2013

V. Disl, Drei Reliquiare aus dem ehemaligen Benediktinerkloster Tegernsee, Diplomarbeit. Technische Universität München, 2013.

Dix 2015

A. Dix, Germanisches Nationalmuseum, persönliche Mitteilung an A. Fischer, 7. Juli 2015.

Doremus 1994

R. H. Doremus, *Glass Science*, 2.Auflage. New York: Wiley, 1994.

Drayman-Weisser 2003

T. Drayman-Weisser, The Early Painted Enamels of Limoges in the Walters Art Museum: Historical Context and Observations on Past Treatments. *Journal of the American Institute for Conservation*, 42/2 (2003): 279-312.

Dungworth und Brain 2013

D. Dungworth und C. Brain, Seventeenth and eighteenth century english lead glass. In: K. H. Janssens (Hrsg.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Volume I. New York: Wiley & Sons, 2013, 573–582.

Eggert 2010a

G. Eggert, Corroding Glass, corroding metals: survey of joint glass/metal corrosion products on historic objects. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 45/5 (2010): 414–419.

Eggert 2010b

G. Eggert, Beobachtungen zur Kontaktkorrosion von Glas und Metall an Kulturgütern. In: O. Hahn, D. Modaressi-Tehrani und A. Hauptmann (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege, Metalla Sonderheft 3*, 2010, 252–254.

Eggert 2014

G. Eggert, Im Museum = außer Gefahr? Wie anorganische Exponate zerfallen. In: ICOM Deutschland (Hrsg.), *Zur Ethik des Bewahrens: Konzepte, Praxis, Perspektiven. Beiträge zur Museologie 4* (2014) 115–124.

Eggert 2015

G. Eggert, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, persönliche Mitteilungen an A. Fischer, November 2015.

Eggert et al. 2004

G. Eggert, M. Weichert, H. Euler und B. Barbier, Some news about 'black spots'. In: J. Ashton und D. Hallam (Hrsg.), *Metal 04: proceedings of the international conference on metals conservation*. Canberra, Australia: National Museum of Australia, 2004, 142–148.

Eggert et al. 2008

G. Eggert, A. Wollmann, B. Schwahn, E. Hustedt-Martens, B. Barbier und H. Euler, When glass and metal corrode together. In: J. Bridgland (Hrsg.), *ICOM-CC 15th Triennial Conference New Delhi*. New Delhi: Allied Publishers, 2008, 211–216.

Eggert et al. 2010

G. Eggert, A. Bühner, B. Barbier und H. Euler, When Glass and Metal Corrode Together, II: A Black Forest Schäppel and Further Occurrences of Socoformacite. In: H. Roemich (Hrsg.), *Glass and Ceramics Conservation 2010*. Corning (NY): Corning Museum of Glass, 2010, 174–180.

Eggert et al. 2011

G. Eggert, S. Haseloff, H. Euler und B. Barbier, When Glass and Metal Corrode Together, III: The Formation of Dicoppertrihydroxyformate. *ICOM-CC 16th Triennial Conference Lisbon*, 2011, CD-ROM.

Eggert et al. 2016a

G. Eggert, A. Fischer, N. Wahlberg, R. Dinnebier, T. Runčevski, R. Kuitert, M. Schüch, S. Kampe, E. Sulzer, A. Wollmann, Efflorescence X? Case Solved: $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$! The Research History, Identification, and Crystal Structure of Thecotrichite. In: H. Roemich und L. Fair (Hrsg.), *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation 2016*. Paris: International Council of Museums - Committee for Conservation (ICOM-CC), 2016, 135–144.

Eggert et al. 2016b

G. Eggert, A. Fischer und R. E. Dinnebier, One heritage corrosion product less: Basic sodium copper carbonate. *Heritage Science* 4: 27 (2016), DOI 10.1186/s40494-016-0092-3.

Eggert und Fischer 2012

G. Eggert und A. Fischer, Gefährliche Nachbarschaft. Durch Glas induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten - Das GIMME-Projekt. *Restaurio* 118/1 (2012): 38–43.

Eremin et al. 2005

K. Erimin, B. Cobo del Arco, L. Robinet, K. Eremin, und L. T. Gibson, Deteriorating nineteenth and twentieth-century British glass in the National Museums of Scotland. In: M. D. Nenna (Hrsg.), *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. London 2003. Nottingham: International Association for the History of Glass, 2005, 380–385.

Emmerling 1965

J. Emmerling, Komplexon III - seine Verwendungsmöglichkeiten in der Präparationswerkstatt. *Neue Museumskunde* 8 (1965): 52–60.

Erdös 1969

E. Erdös, Natriumcarbonatocuprat (II)-trihydrat als Korrosionsprodukt von Kupfer. *Corrosion Science* 9/6 (1969): 435–437.

Eser 2014

T. Eser, Die Burgunderuhr. In: C. Dippold (Hrsg.), *Die älteste Taschenuhr der Welt? Der Henlein-Uhrenstreit*. Begleitband zur Ausstellung, Kulturgeschichtliche Spaziergänge im Germanischen Nationalmuseum Band 16. Nürnberg, 2014, 20–21.

Euler 2014

H. Euler, Steinmann Institut der Universität Bonn, persönliche Mitteilungen an A. Fischer, Mai 2014.

Euler et al. 2009

H. Euler, B. Barbier, A. Kirfel, S. Haseloff und G. Eggert, The crystal structure of dicoppertrihydroxyformate $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$. *Zeitschrift für Kristallographie NCS* 224 (2009): 609–610.

Fischer et al. 2012

A. Fischer, A. van Giffen und G. Eggert, Glass-induced metal corrosion on museum exhibits (GIMME project). In: J. Townsend (Hrsg.), *IIC 2012 Vienna Congress: The Decorative - Conservation and the Applied Arts. Studies in Conservation* 57/s1, 2012, 355–356.

Fischer et al. 2013

A. Fischer, S. Wümmers, D. Kirchner und G. Eggert, Schwarzwald-Schäppel: Ein Glasperlenspiel der Metallkorrosion. In: A. Hauptmann, O. Mecking und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2013*, Metalla Sonderheft 6, 2013, 92–96.

Fischer et al. 2014

A. Fischer, G. Eggert, D. Kirchner, H. Euler und B. Barbier, When Glass and Metal Corrode together, IV: Sodium lead carbonate hydroxide. In: E. Hyslop, V. Gonzalez, L. Troalen, L. Wilson (Hrsg.), *Metal 2013*. Edinburgh: Historic Scotland, 2014, 3–19.

Fischer und Day 2014

A. Fischer und J. Day, From the Frick Collection for study in Stuttgart: Raman analyses of copper corrosion on Limoges enamels. In: *Extended Abstracts, ICOM-CC Enamel Group, 5th Biennial Experts' Meeting on Enamel on Metal Conservation*, 17-18 July. London: Rangers' House, 2014, 47–53.

Fischer und Eggert 2012

A. Fischer und G. Eggert, Whodunit: Glass corrosion or cleaning? A survey of corroded 18th-century enamel boxes in the Württemberg State Museum. In: *Extended Abstracts, ICOM-CC Enamel Group, 4th Biennial Experts' Meeting on Enamel on Metal Conservation*, 14–15 June. Barcelona: Museu d'Historia de Catalunya, 2012, 84–89.

Fischer und Eggert 2013

A. Fischer und G. Eggert, Does lead enamel corrode metal? Evidence from the examination of 18th-century snuff boxes. In: H. Roemich und K. van Lookeren Campagne (Hrsg.), *Recent Advances in Glass, Stained Glass and Ceramics Conservation 2013*. Zwolle: SPA Uitgevers, 2013, 295–302.

Fischer und Eggert 2015

A. Fischer und G. Eggert, Chalkonatrit-Bildung in der Glas-induzierten Metallkorrosion von Museumsexponaten (GIMME). In: T. Gluhak, S. Greiff, K. Kraus und M. Prange (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2015*, Metalla Sonderheft 7, 2015, 164–166.

Fischer und Eggert 2016a

A. Fischer und G. Eggert, Neue Korrosionsprodukte am Godehardschrein - Indizien zur Restaurierungsgeschichte. In: D. Kemper (Hrsg.), *Der Godehardschrein*, 2016, zur Veröffentlichung angenommen.

Fischer und Eggert 2016b

A. Fischer und G. Eggert, When Glass and Metal Corrode Together, VI: Chalconatronite, 2016, zur Veröffentlichung eingereicht.

Forslund et al. 2013

M. Forslund, C. Leygraf, P. M. Claesson, C. Lin und J. Pan, Micro-galvanic corrosion effects on patterned copper-zinc samples during exposure in humidified air containing formic acid. *Journal of the Electrochemical Society* 160/9 (2013): C423–C431.

Fowles (1915)

G. Fowles, Note on the basic copper formates. *Journal of the Chemical Society* 107 (1915): 1281–1282.

Frost et al. 2007

R. L. Frost, M. C. Hales und B. J. Reddy, Aurichalcite - An SEM and Raman spectroscopic study. *Polyhedron* 26/13 (2007): 3291–3300.

Frost und Dickfos 2007

R. L. Frost und M. J. Dickfos, Hydrated double carbonates - a Raman and infrared spectroscopic study. *Polyhedron* 26/15 (2007): 4503–4508.

Gettens und Frondel 1955

R. J. Gettens und C. Frondel, Chalconatronite: An alteration product on some ancient Egyptian bronzes. *Studies in Conservation* 2/2 (1955): 64–75.

Gibson und Watts 2010

L. T. Gibson und C. M. Watts, Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. *Corrosion Science* 52/1 (2010): 172–178.

Gong et al. 1992

Y. Gong, J. E. Dutrizac und T. T. Chen, The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media. *Hydrometallurgy* 28 (1992): 399–421.

Grebitz 1826

C. E. Grebitz, *Die besorgte Hausfrau in der Küche, Vorrathskammer und dem Küchengarten: ein Handbuch für angehende Hausfrauen und Wirthschafterinnen, vorzüglich in mittleren und kleineren Städten und auf dem Lande*, 2. Auflage. Berlin: Carl Fr. Amelang, 1826.

Green und Thickett 1993

L. R. Green und D. Thickett, Modern metals in museum collections. In: D. W. Grattan (Hrsg.), *Symposium'91: saving the twentieth century; the degradation and conservation of modern materials*. Canadian Conservation Institute, 1993, 261–272.

Gröger 1901

M. Gröger, Über die Alkalikupfercarbonate. *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 34/1 (1901): 429–432.

Grzywacz und Tennent 1994

C. M. Grzywacz und N. H. Tennent, Pollution monitoring in storage and display cabinets: Carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration. *Studies in Conservation* 39/2 (1994): 164–170.

Haase 2011

S. Haase, Die Erhaltung der Hamburger Daguerreotypien-Sammlung, Projektarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2011.

Halow und Simonsen 1975

R. L. Harlow und S. H. Simonsen, An independent investigation of the structure of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ with diffractometer data. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 31/5 (1975): 1313–1318.

Haseloff 2011

S. Haseloff, Synthese und Charakterisierung von Kupfercarboxylaten, Dissertation. Freiburg im Breisgau: Albert-Ludwigs-Universität, 2011.

Hatchfield 2002

P. Hatchfield, *Pollutants in the museum environment: practical strategies for problem solving, exhibition and storage*. London: Archetype publications, 2002.

Hedberg et al. 2010a

J. Hedberg, S. Baldelli, C. Leygraf und E. Tyrode, Molecular Structural Information of the Atmospheric Corrosion of Zinc Studied by Vibrational Spectroscopy Techniques I. Experimental Approach. *Journal of the Electrochemical Society* 157/10 (2010): C357–C362.

Hedberg et al. 2010b

J. Hedberg, S. Baldelli und C. Leygraf, Molecular Structural Information of the Atmospheric Corrosion of Zinc Studied by Vibrational Spectroscopy Techniques II. Two and Three-Dimensional Growth of Reaction Products Induced by Formic and Acetic Acid. *Journal of the Electrochemical Society* 157/10 (2010): C363–C373.

Horie und Vint 1982

C. V. Horie und J. A. Vint, Chalconatronite: a by-product of conservation? *Studies in Conservation* 27/4 (1982): 185–186.

Horn 1995

H. Horn, *400 Jahre Glas aus Thüringen*. Lauscha: Museum für Glaskunst, 1995.

Horn 1998

I. Horn, Entwicklung einer quasi-zerstörungsfreien Probenahme- und Analysentechnik für Glas und ihre Anwendung auf Rubingläser des 17. und 18. Jahrhunderts, Dissertation. Technische Universität Berlin, 1998.

Huber 2014

J. S. Huber, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, persönliche Mitteilung an A. Fischer, August 2014.

Hustedt-Martens et al. 2006

E. Hustedt-Martens, A. Wollmann und G. Eggert, Glas, Kupfer und Holz - Gemeinsam korrodiert. In: O. Hahn und H. Stege (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege - Kurzberichte 2006*, Jahrestagung an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2006, 92–94.

Jargstorf 1995

S. Jargstorf, *Glass beads from Europe*. Atglen, PA: Schiffer, 1995.

Jüttner 1975

H. J. Jüttner, Restaurierungsbericht über den Godehardsschrein. In: *Die Diözese Hildesheim* 43, 1975, 97–100.

Keller 2013

I. Keller, GIMME: Ein Survey über Häufigkeit, Objektgruppen und Schädigungspotential am Beispiel der Sammlung des Schweizerischen Nationalmuseums als Beispiel zum Forschungsprojekt glasinduzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten, unveröffentlichte Studienarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2013.

Knight 1994

B. Knight, Passive monitoring for museum showcase pollutants. In: A. Roy und P. Smith (Hrsg.), *Preventive conservation: practice, theory and research*, Preprints of the contributions to the Ottawa Congress. London: International Institute for Conservation, 1994, 174–176.

Koob 2006

S. P. Koob, *Conservation and care of glass objects*. London: Archetype Publications in association with the Corning Museum of Glass, 2006.

Körner 1831

F. Körner, *Anleitung zur Bearbeitung des Glases an der Lampe, und zur vollständigen Verfertigung der, durch das Lampenfeuer darstellbaren, physikalischen und chemischen Instrumente und Apparate*. Jena: Schmid, 1831.

Kotulanová and Schweigstilllová 2009

E. Kotulanová und J. Schweigstilllová, Wall painting damage by salts: causes and mechanisms. *Acta Research Reports* 18 (2009): 27–31.

Krasil'nikov et al. 1995

V.N. Krasil'nikov, V.V. Antsygina und G.V. Bazuev, Synthesis of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ from formates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 40/7 (1995): 1025–1029.

Krisai-Chizzola 2000

C. Krisai-Chizzola, Dokumentationsraster für Untersuchung und Restaurierung von Porträtminiaturen auf Elfenbein. In: K. Koller (Hrsg.), *Mirabilia und Curiosa: Porträtminiaturen, Elfenbein, Wachs, Pastiglia, Scagliola, Eglomisé, Keramik, Steinätzung, Leder, Klosterarbeiten, Eisenschnitt*. Restauratorenblätter 21, 2000, 33–43.

Krishnan und Ramanujam 1973

R. S. Krishnan und P. S. Ramanujam, Raman spectrum of calcium formate. *Journal of Raman Spectroscopy* 1/6 (1973): 533–538.

Krünitz 1788

J. G. Krünitz, Stichwort: Glasblasen bey der Lampe, *Oekonomisch-technologische Encyclopädie, oder allgemeines System der Staats- Stadt- Haus- und Landwirthschaft und der Kunstgeschichte*, Band 18, 2. Auflage. Berlin: Joachim Pauli, 1788.

Kugler 2003

U. Kugler, Basse taille enamel. *Met objectives* 5/1 (2003): 6–9.

Kühn 1964

H. Kühn, Grünspan und seine Verwendung in der Malerei. *Farbe und Lack* 70 (1964): 703–711.

Kuisle 1997

A. Kuisle, *Brillen: Gläser, Fassungen, Herstellung*, 3. Auflage. München: Deutsches Museum, 1997.

Kunckel 1679

J. Kunckel, *Ars Vitrarya Experimentalis, Oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*. Frankfurt (Main) u. a., 1679. In: *Deutsches Textarchiv*, http://www.deutschestextarchiv.de/kunckel_glasmacher_1679>, abgerufen am 15.12.2015.

Kunicki-Goldfinger 2008

J. J. Kunicki-Goldfinger, Unstable historic glass: symptoms, causes, mechanisms and conservation. *Reviews in Conservation* 9 (2008): 47–60.

Kunicki-Goldfinger et al. 2003

J. J. Kunicki-Goldfinger, J. Kierzek, A. J. Kasprzak und B. Małozewska-Bućko, Analyses of 18th century central European colourless glass vessels. In: *Annales du 15e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, New York - Corning 2001. Nottingham: International Association for the History of Glass, 224–229.

Kunicki-Goldfinger et al. 2005

J. J. Kunicki-Goldfinger, J. Kierzek, P. Dzierzanowski, und A. J. Kasprzak, Central European crystal glass of the first half of the eighteenth century. In: M. D. Nenna (Hrsg.), *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, London, 2003. Nottingham: International Association for the History of Glass, 2005, 258–262.

Kutzke et al. 2009

H. Kutzke, S. Heym und A. Schönemann, Natriumbleihydroxidcarbonat, $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$ als Weißpigment auf einem Eisengitter in der Pfarrkirche St. Martin, Oberwesel (Rheinland). In: A. Hauptmann und H. Stege (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege 2009*, Metalla Sonderheft 2, 252–253.

Le Corbeiller 1966

C. Le Corbeiller, *European and American Snuff Boxes, 1730–1830*. London: Batsford, 1966.

Leng 1835

H. Leng, *Vollständiges Handbuch der Glasfabrikation nach allen ihren Haupt-und Nebenzweigen*. Weimar und Ilmenau: Voigt, 1835.

Leuthard 2011

M. Leuthard, Eine Vision wird Realität. Planung und Realisierung des Sammlungszentrums des Schweizerischen Nationalmuseums in Affoltern am Albis. *Restaurio* 117/3 (2011): 36–41.

Lindig 2003

B. Lindig, Untersuchung und Konzeptentwicklung zur Konservierung und Restaurierung einer Marienkrone mit Emailierungen, Diplomarbeit. Fachhochschule Erfurt, 2003.

Löffler 1801

F. L. Löffler, *Abhandlung von Frauenzimmerarbeiten, von Haushaltssachen und von Schönheitsmitteln: nebst einem Anhang von Speisen und Getränken für Kranke, von der Diät der Kindbettnerinnen, und einer Abhandlung über die Erziehung der Kinder in den ersten Lebensjahren*. Stuttgart: Johann Friedrich Steinkopf, 1801.

López-Delgado et al. 2001

A. López-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas und F. A. López, A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours. *Journal of Materials Science* 36/21 (2001): 5203–5211.

Lougheed 1988

S. Lougheed, Deteriorating glass beads on ethnographic objects: symptoms and conservation. In: R. Barclay (Hrsg.), *Symposium 86: The care and preservation of ethnological materials*, 1988, Canadian Conservation Institute, 1988, 109–113.

Magee 1999

C.E. Magee, The treatment of a severely deteriorated enamel. In: J. Bridgland and J. Brown (Hrsg.), *ICOM-CC 12th Triennial Conference Lyon*. London: James & James, 1999, 787–792.

Malagoli 2006

A. Malagoli, Lagerungskonzept für die Miniaturensammlung im Museum für Hamburgische Geschichte, B.A. Thesis. Hochschule für angewandte Wissenschaften und Kunst Hildesheim, 2006.

Melcher und Schreiner 2013

M. Melcher und M. Schreiner, Glass degradation by liquids and atmospheric agents. In: K. H. Janssens (Hrsg.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Volume I. New York: Wiley & Sons, 2013, 609–651.

Metzger und Tremmel-Endres 1996

W. Metzger und J. Tremmel-Endres, *Bäume leuchtend, Bäume blendend: historischer Christbaumschmuck*. Karlsruhe: Info Verlag, 1996.

Meyer 1984

E. H. Meyer, *Badisches Volksleben im neunzehnten Jahrhundert*, Reprint der Ausgabe 1900. Stuttgart: Theiss Verlag, 1984.

Meyer-Heisig 1963

E. Meyer-Heisig, *Der Nürnberger Glasschnitt des 17. Jahrhunderts*. Nürnberg: Verlag Nürnberger Presse, 1963.

Michaels 1964

P. E. Michaels, Technical observations on early painted enamels of Limoges: their materials, structure, technique and deterioration. *Journal of the Walters Art Gallery* 17 (1964): 21–43.

Mithe 2011

K. Mithe, Augustinermuseum Freiburg, persönliche Mitteilung an G. Eggert, Juni 2011.

Moretti und Hreglich 2013

C. Moretti und S. Hreglich, Raw materials, recipes and procedures used for glass making. In: K. H. Janssens (Hrsg.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Volume I. New York: Wiley & Sons, 2013: 23–47.

Mosset et al. 1978

A. Mosset, J. J. Bonnet und J. Galy, Structure cristalline de la chalconatronite synthétique: $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Kristallographie* 148.3–4 (1978): 165–177.

Mühlethaler 1967

B. Mühlethaler, *Kleines Handbuch der Konservierungstechnik*. Bern: Haupt, 1967.

Müllauer 2015

E. Müllauer, Museum für Hamburgische Geschichte, persönliche Mitteilung an A. Fischer, Februar 2015.

Müller 1980

K. Müller, *Lehrbuch der Metallkorrosion*, 3. Auflage. Saulgau: Leuze Verlag, 1980.

Müller 2006

K. Müller, *Farbloses Glas im Wandel der Zeit: Materialanalytische Untersuchungen an farblosen Gläsern des 13. bis 17. Jahrhunderts mit Hilfe der Laser induced breakdown spectroscopy und der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*. Berlin: Mensch & Buch Verlag, 2006.

Müller 1995

W. Müller, *Forschungsbericht 215. Modellhafte Untersuchungen zu Umweltschädigungen in Innenräumen anhand des Grünen Gewölbes*. Berlin: Bundesanstalt für Materialprüfung, 1995.

Murell 1988

J. Murrell, Structural defects in British portrait miniatures. In: V. Todd (Hrsg.), *Conservation today: papers presented at the UKIC 30th Anniversary Conference 1988*. United Kingdom Institute of Conservation, 1988, 71–75.

Nandi und Sengupta 1973

A. K. Nandi und A. K. Sengupta, Carbonato Complexes of Copper(II). In: *Proceedings of the Chemistry Symposium 1972*, Aligarh Muslim University, Vol. 2. New Delhi: Department of Atomic Energy, Gov of India, 1973, 115–120.

Navarro 2012

J. Navarro, persönliche Mitteilung an G. Eggert, 18. September 2012.

Newton und Davison 1989

R. G. Newton und S. Davison, *Conservation of Glass*. London, Boston: Butterworth & Co, 1989.

Nienstedt 2015

S. Nienstedt, Focke Museum, Bremen, persönliche Mitteilungen an A. Fischer, November 2015.

Oakley 1990

V. Oakley, Vessel Glass Deterioration at the Victoria and Albert Museum: Surveying the Collection. *The Conservator* 14/1 (1990): 30–36.

Oddy und Bradley 1989

W. A. Oddy und S. M. Bradley, The corrosion of metal objects in storage and display. In: *Current problems in the conservation of metal antiquities: thirteenth international symposium on the conservation and restoration of cultural property*. Tokyo, Japan: Bunka-cho Tokyo Kokuritsu Bunkazai Kenkyujo Hozon Kagakubu, 1993, 224–243.

Pappe 1993

B. Pappe, Werkstoffe und Techniken der Miniaturmalerei auf Elfenbein. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 7/2 (1993): 261–310.

Pappe 1995

B. Pappe, Porträtminiaturen auf Elfenbein: Bewahrung und Restaurierung. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 9/1 (1995): 18–48.

Patarakis 2007

A. B. Patarakis, Corrosion of Archaeological Bronzes by Acetic Acid. In: C. Degryny, R. van Langh, I. Josten und B. Ankersmit (Hrsg.), *Metal 07, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Vol. 5. Amsterdam, Rijksmuseum, 2007, 94–99.

Patarakis 2010

A. B. Patarakis, The Formation of Acetate Corrosion on Bronze Antiquities: Characterisation and Conservation. PhD Thesis. University College London, 2010.

Pazaurek 1903

G. E. Pazaurek, *Kranke Gläser: Eine Untersuchung, dem internationalen Museumskongress zu Berlin vom Nordböhmisches Gewerbemuseum gewidmete Publikation*. Reichenberg: Nordböhmisches Gewerbemuseum, 1903.

Perez y Jorba et al. 1991

M. Perez y Jorba, M. Rommeluere, und C. Bahezre, Microstructure d'une plaque d'email peint de Limoges du XVIe siecle. *Studies in Conservation* 36/2 (1991): 76–84.

Petrie 1904

W. M. F. Petrie, *The Methods and Aims in Archaeology*. New York, NY: Macmillan, 1904.

Plenderleith 1956

Harold J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art: Treatment, Repair, and Restoration*. London: Oxford University Press, 1956.

Rathgen 1924

F. Rathgen, *Die Konservierung von Altertumsfunden: mit Berücksichtigung ethnographischer und kunstgewerblicher Sammlungsgegenstände, II. und III. Teil Metalle und Metalllegierungen, organische Stoffe*, 2. Auflage. Berlin: Reimer, 1924.

Rawitzer 1988

B. Rawitzer, Leonische Drahtwaren und Gespinste: Studien zu einem Spezialgewerbe in Mittelfranken anhand der Archive des 19. Jahrhunderts. In: W. Brückner und L. Kriss-Rettenbeck (Hrsg.), *Veröffentlichungen zur Volkskunde und Kulturgeschichte*, 29. Würzburg: Bayerische Blätter für Volkskunde, 1988.

Reilly und Mortimer 1998

J. A. Reilly und M. Mortimer, The care and conservation of glass chandeliers. *Journal of the American Institute for Conservation* 37/2 (1998): 149–172.

Richter 2004

R. Richter, Visual and Ultraviolet Light Examination as an Aid for the Authentication of European Enamels. In: I. Müsch & H. Stege (Hrsg.), *Neue Forschungen zum Maleremail aus Limoges*. Braunschweig: Herzog Anton Ulrich-Museum, 2004, 54–65.

Richter 2015

R. Richter, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, persönliche Mitteilungen an A. Fischer, August 2015.

Riffault des Hêtres et al. 1874

J. R. D. Riffault des Hêtres, A. D. Vergnaud und G. A. Toussaint, *The Practical Treatise on the Manufacture of Colors for Pigments*. H.C. Baird, Philadelphia, 1874.

Robinet et al. 2004

L. Robinet, K. Eremin, B. Cobo del Arco und L.T. Gibson, A Raman Spectroscopic Study of Pollution-Induced Glass Deterioration. *Journal of Raman Spectroscopy* 35/8–9 (2004): 662–670.

Robinet et al. 2009

L. Robinet, C. Hall, K. Eremin, S. Fearn und J. Tate, Alteration of soda silicate glasses by organic pollutants in museums: Mechanisms and kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355: (2009): 1479–1488.

Robinet und Corbeil 2003

L. Robinet und M. Corbeil, The characterization of metal soaps. *Studies in Conservation* 48/1 (2003): 23–40.

Robinet und Thickett 2005

L. Robinet und D. Thickett, Corrosion Caused by Pollutant Gases. In: H.G. Edwards und J. M. Chalmers (Hrsg.), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, London: Royal Society of Chemistry, 2005, 328–333.

Rossi 1989

F. Rossi, *Brillen. Vom Leseglas zum modischen Accessoire*. München: Callwey Verlag, 1989.

Ryhl-Svendsen 2001

M. Ryhl-Svendsen, Luftschadstoffe in Museen: eine Einführung in Wirkungsweise, Monitoring und Kontrolle. *Restaurio* 107/8 (2001): 613–619.

S., L. 1834

S., L., Von der Fabrikation der falschen Perlen. *Dinglers Polytechnisches Journal* 51, Nr. L., (1834): 217–223.

San Andrés et al. 2010

M. San Andrés, J. M. De la Roja, V. G. Baonza und N. Sancho, Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 41/11 (2010): 1468–1476.

Schieweck und Salthammer 2006

A. Schieweck und T. Salthammer, *Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven: Raumluft, Baustoffe, Exponate*, Braunschweig: W. Schmidt, 2006.

Schmidt 1992

S. Schmidt, Na-Formiatbildung auf Glasoberflächen: Untersuchungen an historischen Objekten. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 11 (1992): 137–183.

Scholze 1988

H. Scholze, *Glas, Natur Struktur und Eigenschaften*, 3. Auflage. Heidelberg: Springer Verlag, 1988.

Schütte 2003

R. A. Schütte, *Die Silberkammer der Landgrafen von Hessen-Kassel, Bestandskatalog der Goldschmiedearbeiten des 15. bis 18. Jahrhunderts in den Staatlichen Museen Kassel*. Wolftratshausen: Edition Minerva, 2003.

Schwahn 2014

B. Schwahn, Enamel insert restorations on Limoges painted enamels: A study on a remarkable nineteenth-century restoration technique with particular attention to the original paillon designs. *Studies in Conservation* 59/3 (2014): 161–179.

Schwarz 2000

A. Schwarz, Aspekte zu Ursachen und Behandlungsmöglichkeiten der Hohlglaskorrosion – Dargestellt am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums Zürich, Diplomarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 2000.

Schwarz 2002

A. Schwarz, Kranke Gläser: Formaldehydemission und Glaskorrosion: Untersuchungen am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums. *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* 59/4 (2002): 371–384.

Scott 1921

A. Scott, *The Cleaning and Restoration of Museum Exhibits, Report Upon Investigation Conducted at the British Museum*. London: His Majesty's Stationery Office, 1921.

Scott 1926

A. Scott, *The Cleaning and Restoration of Museum Exhibits. Third Report Upon Investigation Conducted at the British Museum*. London: His Majesty's Stationery Office, 1926.

Scott 2002

D. A. Scott, *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2002.

Scott et al. 2001

D. A. Scott, Y. Taniguchi und E. Koseto, The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates. *Reviews in Conservation* 2 (2001): 73–91.

Selheim 2005

C. Selheim, *Die Entdeckung der Tracht um 1900: die Sammlung Oskar Kling zur ländlichen Kleidung im Germanischen Nationalmuseum*, Bestandskatalog. Nürnberg: Verlag des Germanischen Nationalmuseums, 2005.

Sengupta und Nandi 1974

A. K. Sengupta, und A. K. Nandi, Complex carbonates of copper (II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 36/11 (1974): 2479–2484.

Sirois 1999

P. J. Sirois, The deterioration of glass trade beads from Canadian ethnographic and textile collections. In: N. H. Tennent (Hrsg.), *The Conservation of Glass and Ceramics: Research, Practice and Training*. London: James & James, 1999, 84–95.

Slesinski 1989

W. Slesinski, Entwicklung der Reinigungsmethoden von Silbererzeugnissen. In: M. Jaro und I. Eri (Hrsg.), *Conservation of metals: problems in the treatment of metal-organic and metal-inorganic composite objects: International Restorer Seminar*. Veszprém: Pannon Nyomda, 1989, 108–110.

Smith et al. 1987

R. Smith, J.H. Carlson und R. M. Newman, An Investigation into the Deterioration of Painted Limoges Enamel Plaques c. 1470–530. *Studies in Conservation* 32/3 (1987): 102–113.

Sobott 2007

R. J. G. Sobott, Untersuchungen an einer venetianischen (?) Figur des 18. Jahrhunderts (?) aus Glas. Vortrag beim 1. Workshop Archäometrische 3D-Marker archäolog. Gläser und Keramiken, 5. Oktober 2007, Leipzig, zitiert nach Eggert 2010a.

Speel 1998

E. Speel, *Dictionary of Enamelling*. Aldershot: Ashgate, 1998.

Stambolov et al. 1987

T. Stambolov, R. D. Bleck und N. Eichelmann, *Korrosion und Konservierung von Kunst- und Kulturgut aus Metall I. Restaurierung und Museumstechnik* 8. Weimar: Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, 1987.

Stolberg 1995

L. Stolberg, *Lexikon der Taschenuhr*, 4. Auflage. Klagenfurt: Carinthia, 1995.

Strahan, 1986

D. K. Strahan, Treatment of a silver dragon for the removal of silver cyanide and chalconatronite. *Journal of the American Institute for Conservation* 25/2 (1986): 73–81.

Streiter 1995

A. Streiter, Germanisches Nationalmuseum, Aktennotiz vom 2.1.1995.

Taravel et al. 1974

B. Taravel, M. Berjot und F. Fromage, Étude structurale par spectrométrie infrarouge et Raman du dicarbonatocuprate (II) de sodium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, Série B. 279 (1974): 159–161.

Tennent et al. 1992

N. H. Tennent, B. G., Cooksey, D. Littlejohn und B. J. Ottaway, Some applications of ion chromatography to the study of the deterioration of museum artifacts. In: P. B. Vandiver, J. R. Druzik, G. S. Wheeler und I. C. Freestone (Hrsg.), *Materials Issues in Art and Archaeology III, Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 267*. Pittsburgh, PA, 1992, 869–882.

Tennent et al. 1993a

N. H. Tennent, J. Tate und L. Cannon, The corrosion of lead artefacts in wooden storage cabinets, *Scottish Society for Conservation and Restoration Journal* 4/1 (1993): 8–11.

Tennent et al. 1993b

N. H. Tennent, B. G. Cooksey, D. Littlejohn, B. J. Ottaway, S. E. Tarling und M. Vickers, Unusual corrosion and efflorescence products on bronze and iron antiquities stored in wooden cabinets. In: N. H. Tennent (Hrsg.), *Conservation Science in the U.K.*. London: James & James, 1993, 60–66.

Tennent und Baird 1992

N. H. Tennent und T. Baird, The identification of acetate efflorescence on bronze antiquities stored in wooden cabinets. *The Conservator* 16/1 (1992): 39–47.

Tétreault et al. 2003

J. Tétreault, E. Cano, M. van Bommel, D. Scott, M. Dennis, M. G. Barthés-Labrousse, L. Minel und L. Robbiola, Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours. *Studies in Conservation* 48/4 (2003): 237–250.

Theuerkauff-Liederwald 1994

A. E. Theuerkauff-Liederwald, *Venezianisches Glas der Kunstsammlungen der Veste Coburg*. Lingen: Luca Verlag, 1994.

Thickett 1998

D. Thickett, Investigation of an Unusual Pale blue Corrosion Occurring on Egyptian Copper Alloy Artefacts, Report no. 1998/18, Department of Conservation, Conservation Research Group. The British Museum, London, 1998.

Thickett 2009

D. Thickett, persönliche Mitteilung an G. Eggert, zitiert nach Eggert et al. 2011.

Thickett und Odlyha 2000

D. Thickett und M. Odlyha, Note on the identification of an unusual pale blue corrosion product from Egyptian copper alloy artefacts. *Studies in Conservation* 45/1 (2000): 63–67.

Thiel 2000

S. Thiel, Kristallbildung an Miniaturmalerei auf Elfenbein, Diplomarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 2000.

Tobón-Zapata et al. 1999

G. E. Tobón-Zapata, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a potentially useful compound for zinc supplementation. *Journal of trace elements in medicine and biology: organ of the Society for Minerals and Trace Elements* 12/4 (1999): 236–239.

Trentelman et al. 2002

K. Trentelman, L. Stodulski, D. Scott, M. Back, S. Stock, D. Strahan, A.R. Drews, A. O'Neill, W. H. Weber, A. Chen und S. J. Garrett, The characterization of a new pale blue corrosion product found on copper alloy artifacts. *Studies in Conservation* 47/4 (2002): 217–227.

Tuna und Saulesleja 2012

I. Tuna und I. Saulesleja, Latvian headdresses: analysis and conservation. In: J. Townsend (Hrsg.), *IIC 2012 Vienna Congress: The Decorative – Conservation and the Applied Arts. Studies in Conservation* 57/s1, 2012, S388.

Vargas Jentsch et al. 2011

P. Vargas Jentsch, B. Kampe, P. Rösch und J. Popp, Raman spectroscopic study of crystallization from solutions containing MgSO_4 and Na_2SO_4 : Raman spectra of double salts. *The Journal of Physical Chemistry A* 115/22 (2011): 5540–5546.

Vargas Jentsch et al. 2013

P. Vargas Jentsch, B. Kampe, V. Ciobotă, P. Rösch und J. Popp, Inorganic salts in atmospheric particulate matter: Raman spectroscopy as an analytical tool. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 115 (2013): 697–708.

Verhaar et al. 2016

G. Verhaar, M. R. van Bommel und N. H. Tennent, Weeping glass: the identification of ionic species on the surface of vessel glass using ion chromatography. In: H. Roemich and L. Fair (Hrsg.), *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation 2016*. Paris: International Council of Museums - Committee for Conservation (ICOM-CC), 2016, 123–134.

Verità 2013

M. Verità, Venetian soda glass. In: K. H. Janssens (Hrsg.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Volume I. New York: Wiley & Sons, 2013, 515–536.

Vogel 1992

W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Auflage. Heidelberg: Springer Verlag, 1992.

von Kerssenbrock-Krosigk 2001

D. von Kerssenbrock-Krosigk, *Rubinglas des ausgehenden 17. und des 18. Jahrhunderts*. Mainz: Verlag Philipp von Zabern, 2001.

von Pflugk 1958

A. von Pflugk, Noch eine alte deutsche Brillenmacherordnung. In: Carl Zeiss und Marwitz & Hauser (Hrsg.), *Beiträge zur Geschichte der Brille: Sammlung wissenschaftlicher Aufsätze und Berichte über die Brille und ihre Geschichte*. Plochingen: R. Schorndorfer, 1958, 66–69.

von Ulmann 2010

A. von Ulmann, Kunst kennt keinen Urlaub und kann sich nicht erholen oder, von den Unwegsamkeiten Prävention durchzusetzen. In: Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (Hrsg.), *Umwelt, Gebäude & Gesundheit Schadstoffe, Gerüche, Sanierung*, Tagungsband des 9 AGÖF-Fachkongresses 2010. Springe: AGÖF, 2010, 38–49.

Wahlberg et al. 2015

N. Wahlberg, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, A. Fischer, G. Eggert und B. B. Iversen, Crystal Structure of Thecotrichite, an Efflorescent Salt on Calcareous Objects Stored in Wooden Cabinets. *Crystal Growth & Design* 15/6 (2015): 2795–2800.

Wang et al. 2009

Q. Wang, H. Huang und F. Shearman, Bronzes from the Sacred Animal Necropolis at Saqqara, Egypt: a study of the metals and corrosion, *The British Museum Technical Research Bulletin* 3 (2009): 73–82.

Wedepohl 2003

K. H. Wedepohl, *Glas in Antike und Mittelalter: Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart: Verlag Schweizerbart, 2003.

Welin et al. 2003

A. Welin, J. E. Svensson und L. G. Johansson, The Atmospheric corrosion of lead; the influence of NaCl and acetic acid. In: *204th Meeting of the Electrochemical Society, Meeting Abstracts MA2003-02*. Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 2003.

Werner 1972

A. E. Werner, Conservation and display (i) Environmental control. *Museums Journal* 72 (1972): 58–60.

Wolter 2009

K. Wolter, Die Schadensaufnahme der Schäppel des Badischen Landesmuseums Karlsruhe. Schadensaufnahme - Ursachenanalyse - Maßnahmenkonzeption, Diplomarbeit. Fachhochschule Erfurt 2009.

Wümmers 2013

S. Wümmers, Wohl behütet – Konservierung und Restaurierung eines Schwarzwald Schäppels, unveröffentlichte Studienarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2013.

Zeiss et al. 1958

Carl Zeiss und Marwitz & Hauser (Hrsg.), *Beiträge zur Geschichte der Brille: Sammlung wissenschaftlicher Aufsätze und Berichte über die Brille und ihre Geschichte*. Plochingen: R. Schorndorfer, 1958

Zerr und Rübencamp 1922

G. Zerr und R. Rübencamp, *Handbuch der Farben-Fabrikation: Lehrbuch der Fabrikation, Untersuchung und Verwendung aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben*, 3. Auflage. Berlin: Union Deutsche Verlagsgesellschaft, 1922.

Ziegler 2015

A. Ziegler, Der „Rittergürtel“- Ein Altarschmuck der Sammlung Frédéric Spitzer, unveröffentlichte Projektarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2015.

Zwanzig 2007

S. Zwanzig, Alle Jahre wieder... Christbaumschmuck des Historischen Museums Basel. Bestandserfassung, Untersuchung, Konservierung, Diplomarbeit. Fachhochschule Erfurt, 2007.

7.2 Abbildungsnachweise

Zahlreiche Aufnahmen zu Schadensbildern der glasinduzierten Metallkorrosion, die in dieser Arbeit angeführt werden, entstanden im Rahmen von Studienarbeiten an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste. Zu den Studierenden bzw. Absolventen des Studiengangs „Konservierung und Restaurierung von archäologischen, ethnologischen und kunsthandwerklichen Objekten“ zählen Isabel Keller, Stephanie Wümmers, Miriam Braun und Anna Emerson, geb. Ziegler. Alle Studienarbeiten wurden von der Verfasserin betreut. Weitere Aufnahmen wurden von Restauratoren aus unterschiedlichen Museen zur Verfügung gestellt. Aufnahmen von Korrosionsprodukten im FE-REM erstellte Dirk Kirchner am Deutschen Bergbau-Museum. Alle hier nicht aufgeführten Aufnahmen stammen von der Autorin.

Abb. 3.1 © The Frick Kollektion, New York

Abb. 3.2 Aufnahmen: Catia Lamerton Viegas Wesolowska, Warschau

Abb. 3.3 Aufnahmen: Silke Nienstedt, Focke Museum Bremen

Abb. 3.5 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart

Abb. 3.6 Aufnahmen: Stephanie Wümmers, SABK-Stuttgart

Abb. 3.8 Aufnahme: Anna Emerson, SABK-Stuttgart

Abb. 3.9 Aufnahme: Kai Miethe, Augustinermuseum – Städtische Museen Freiburg

Abb. 3.10 © Victoria and Albert Museum, London

Abb. 3.15 Aufnahmen: Rainer Richter, Staatliche Kunstsammlungen Dresden

- Abb. 3.19 Aufnahmen: Stephanie Wümmers, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.20 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.21 Detailaufnahmen: Miriam Braun, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.22 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.25 © Dommuseum Hildesheim, Übersichtsaufnahme: Matz-Schenk, Köln 2010,
Detailaufnahmen: Uwe Schuchard
- Abb. 3.35 Aufnahmen: Stephanie Wümmers, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.36 Aufnahmen: Stephanie Wümmers, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.37 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.38 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.41 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.42 Übersichtsaufnahme: Museum für Hamburgische Geschichte
- Abb. 3.43 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.44 Übersichtsaufnahme: Museum für Hamburgische Geschichte
- Abb. 3.47 Aufnahmen: Barbara Ihrig Leuthard, Historisches Museum Basel
- Abb. 3.48 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.49 Aufnahmen: Barbara Ihrig Leuthard, Historisches Museum Basel
- Abb. 3.51 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 3.53 Aufnahmen: Anne Becker, Museumslandschaft Hessen Kassel
- Abb. 3.55 Aufnahmen: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 4.3 Aufnahme: Dirk Kirchner, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
- Abb. 4.5 Quelle: Dinnebier et al. 2015, Abbildung 3
- Abb. 4.6 Quelle: Dinnebier et al. 2015, Abbildung 5 a
- Abb. 4.9 Aufnahme: Dirk Kirchner, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
- Abb. 4.13 Aufnahmen: Rainer Richter, Staatliche Kunstsammlungen Dresden
- Abb. 4.18 Aufnahmen: Rainer Richer, Staatliche Kunstsammlungen Dresden
- Abb. 4.24 Aufnahme: Dirk Kirchner, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
- Abb. 4.28 Aufnahme: Stephanie Wümmers, SABK-Stuttgart
- Abb. 4.30 Quelle: nach Auerbach und Pick 1913, Abb. 479
- Abb. 4.31 Aufnahme: Dirk Kirchner, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
- Abb. 4.37 Aufnahmen: Dirk Kirchner, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
- Abb. 4.47 Aufnahme: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 4.48 Aufnahme: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 4.50 Aufnahme: Isabel Keller, SABK-Stuttgart
- Abb. 5.1 Aufnahme: Miriam Braun, SABK-Stuttgart
- Abb. 5.6 Aufnahmen: (a) Staatliche Kunstsammlungen Dresden,
(b) Rainer Richter, Staatliche Kunstsammlungen Dresden
- Abb. 5.8 Aufnahme Zustand 2007: Germanisches Nationalmuseum

8 Anhang

8.1 Verwendete Analysegeräte

Gerät	Institution
Raman Spektrometer	
Renishaw inVia Leica DMLM Mikroskop RenCam CCD Detektor Anregungswellenlänge: 632,8 (He-Ne Laser) optische Gitter mit Strichdichten von 1800 L/mm, spektrale Auflösung 1 cm ⁻¹ Spotsize: 0,7 µm (Objektiv 50x)	Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart
Elektronenmikroskope	
Raster-Elektronenmikroskop Zeiss EVO 60 Detektor: Bruker X Flash 6130	Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart
Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop Zeiss SUPRA 40 VP Detektor: Thermo Scientific	Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum
Röntgenpulverdiffraktometer	
X'Pert Pro, PANalytical	Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum
Siemens D 5000	Steinmann Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn
Stoe Stadi-P	Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart
Elektronenstrahl-Mikrosonde	
Joel JXA 8200 Superprobe	Steinmann Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn
Ionenchromatograph	
Dionex Ionchromatographie System: ICS-1600 Trennsäule: IonPac ICE-AS6 Eluent: 0,4 mMol Heptafluorobutyric-acid Fluss: 1,0 ml/min	Materialwissenschaftlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums Bochum
FTIR-Spektrometer	
PerkinElmer Spectrum Two	Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

8.2 Analyseergebnisse in tabellarischer Übersicht

Die doppelseitig aufgebauten Tabellen 8.1 bis 8.16 sind entsprechend der in Kapitel 3 aufgeführten Objektgruppen gegliedert und listen alle untersuchten Objekte auf. Sie beinhalten auf der linken Seite Informationen zu den Objekten mit kurzen Beschreibungen der Email- bzw. Glaskomponenten sowie der benachbarten Metalle. In einer weiteren Spalte finden sich Hinweise auf Abbildungen der Objekte im Textteil der Arbeit.

Auf der rechten Seite der Tabellen werden alle untersuchten Korrosionsproben mit ihren Positionen und den Ergebnissen der μ -Ramananalysen aufgeführt. Wurden mehrere Korrosionsphasen in einer Probe unterschieden, sind diese mit fortlaufenden Nummern versehen. Die Bandenfrequenzen und -intensitäten der Ramanspektren werden in der Regel nur bei unbekanntem Verbindungen genannt. Eine Ausnahme bilden die Alkali-Kupfer-Carbonat-Acetate. Um geringe Unterschiede in den Bandenfrequenzen der Verbindungen zu erfassen, werden die Banden aufgeführt. Als „unbekannt“ werden in der Spalte „Ramananalyse/Farbe“ zunächst auch Verbindungen bezeichnet, die im Textteil als Kupfercarboxylate, Alkali-Zink-Verbindungen und Kupfer-Zink-Verbindungen definiert werden. Die Nennung der zugeordneten Verbindungen erfolgt hier in der Spalte "Banden / Interpretation". In dieser Spalte werden als Ergänzung zu den Ramananalysen zudem auch die Ergebnisse der REM-EDX- und XRPD-Messungen aufgeführt.

Detaillierte Beschreibungen der Analyseergebnisse sind den Untersuchungsberichten zu entnehmen, die auf dem Server der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste archiviert werden.

Tab. 8.1: Objektgruppe Maleremail (ME): Beschreibung und Analyseergebnisse					
	Museum/ Objektnummer	Objekt /Datierung	Beschreibung Email	Metall	Anmerkung
ME 1	TFC-1916.4.02	Werkstatt Nardon Pénicaud, Triptychon: Krönung der Jungfrau; Tod; Himmelfahrt (spätes 15.–frühes 16. Jh.)	blaues (und blau-grünes) Email zeigt leichte Trübung	GIM in Kontakt zu Kupferträger und vergoldetem Messingrahmen	
ME 2	TFC-1916.4.03	Nardon Pénicaud, Doppeltryptychon: Szenen aus der Passion (2. Viertel 16. Jh.)	blaue und violette Bereiche zeigen starke Trübung und ausgeprägtes Crizzling	GIM in Kontakt zu Kupferträger und vergoldetem Messingrahmen	Abb. 3.1
ME 3	TFC-1916.4.04	Workshop of the Master of the Large Foreheads, Tafel: Anbetung der Könige, (spätes 15.–frühes 16. Jh.)	ausgeprägtes Crizzling und Tropfen, teilweise Schlierenbildung, insbesondere blaue und blau-grüne Bereiche	GIM in Kontakt zu Kupferträger und vergoldetem Messingrahmen	
ME 4	TFC-1916.4.05	Workshop of the Master of the Large Foreheads, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg; Kreuzigung; die Kreuzabnahme, (spätes 15.–frühes 16. Jh., nach 1521)	stark ausgeprägtes Crizzling und Risse in blauem Email	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 5	TFC-1916.4.07	Jean (I) Pénicaud, Triptychon: Der Kuss des Judas; Dornenkrönung und Verspottung Christi; die Geißelung, (2. Viertel 16. Jh.)	ausgeprägtes Crizzling in blauen und violetten Bereichen, auch grau-rosafarben marmoriertes Gegenemail zeigt starke Trübung und Crizzling	GIM in Kontakt zu Kupferträger und vergoldetem Messingrahmen	

Objektgruppe Maleremail (ME): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
ME 1	TFC-1916.4.02-A	Randbereich mittlere Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	1. schwache Bande bei 995 → Natriumsulfat
	TFC-1916.4.02-B	Rückseite, farbloses Gegenemail	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 2	TFC-1916.4.03-B	Randbereich, linke obere Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (dunkel-grün)	
	TFC-1916.4.03-C	linke obere Tafel, blaues Email (Rock)	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. intensive Bande bei 992 → Natriumsulfat
	TFC-1916.4.03-D	untere mittlere Tafel, violettes Email (Ecke)	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1916.4.03-E	untere mittlere Tafel, violettes Email (Banner)	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.03-G	untere rechte Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1916.4.03-Z1	untere, mittlere Tafel, obere Kante	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.03-Z2	rechte, untere Tafel, untere Kante	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.03-Z3	Rückseite, Kontakt zu Messingrahmen	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	TFC-1916.4.03-Z4	Rückseite, Kontakt zu Messingrahmen	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
ME 3	TFC-1916.4.04-A	Randbereich rechts, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.04-B	Randbereich unten, grünes Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	1. schwache Bande bei 2173
	TTFC-1916.4.04-D	Randbereich links, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	ergänzende XRD Messung am Steinmann Institut Bonn
	TFC-1916.4.04-Z1	Randbereich links, Risse, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	1. intensive Bande bei 993 → Natriumsulfat, schwache Bande bei 2173
	TFC-1916.4.04-Z2	Randbereich unten, in Kontakt zum Messingrahmen	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
	TFC-1916.4.04-Z3	Randbereich oben, in Kontakt zum Messingrahmen	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
ME 4	TFC-1916.4.05-A	Randbereich mittlere Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1916.4.05-B	Randbereich rechte Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
ME 5	TFC-1916.4.07-A	Rückseite, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1916.4.07-M1	Messingrahmen, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	TFC-1916.4.07-M2	Messingrahmen, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	TFC-1916.4.07-Z1	Kante rechts, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.07-Z2	Kante, mittlere Tafel	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	TFC-1916.4.07-Z3	Kante rechts, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. unbekannt (grün)	2. WZ: 292m, 707m, 993s, 1099s
	TFC-1916.4.07-Z4	Kante oben, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.07-Z5	Rückseite, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1916.4.07-Z6	Rückseite, rechte und mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1916.4.07-Z7	obere Kante, linke Tafel	1. unbekannt (grün, gelblich)	1. WZ: 442w, 662w, 993s → Natriumsulfat
	TFC-1916.4.07-Z8	untere Kante, linke Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
TFC-1916.4.07-Z9	rechte Kante, linke Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. unbekannt (grün)	2. siehe TFC-1916.4.07-Z3, Phase 2	

Objektgruppe Maleremail (ME): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Email	Metall	Anmerkung
ME 6	TFC-1918.4.01	Meister aus Baltimore und Orléans, Triptychon: Die Kreuzigung; heilige Barbara; heilige Katharina von Alexandria (spätes 15.–frühes 16. Jh.)	ausgeprägtes Crizzling und partielle Tropfenbildung in blauen und violetten Bereichen	GIM in Kontakt zu Kupferträger und vergoldetem Messingrahmen	
ME 7	TFC-1918.4.08	Werkstatt Nardon Pénicau, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg; Kreuzigung; die Kreuzabnahme (frühes 16. Jh.–1541)	schwache bis starke Trübung in blauen und violetten Bereichen, Risse durchziehen Email	GIM in Kontakt zu Kupferträger und vergoldetem Messingrahmen	
ME 8	TFC-1918.4.09	Jean (I) Pénicau, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg; Kreuzigung; die Pietà (1480–nach 1541)	blaues Email zeigt Tropfen und ausgeprägtes Crizzling	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 9	V&A-8419-1863	Unbekannter Künstler, Tafel, gerahmt : Die Jungfrau und der heilige Johannes stützen den toten Körper Christi (1520)	Tropfenbildung an Email und Perlen (Rahmendekor), blaues und violettes Email zeigt ausgeprägtes Crizzling	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 10	V&A-C2380& B-1910	Werkstatt Jean (I) Pénicau, Triptychon: Weg zum Kalvarienberg und Pietà (1520er)	Tropfenbildung und ausgeprägtes Crizzling in blauen und violetten Emails	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 11	V&A-C2383-1910	Jean (I) Pénicau, Tafel: Die Geißelung (frühes 16. Jh., nach 1512, Dürer Stich)		GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 12	V&A-C2387-1910	Unbekannter Künstler (ev. Meister der Triptyche aus Orleans und Baltimore), Tafel: Porträt eines bärtigen Mannes (vor 1520)	Crizzling in violetten und blauen Bereichen	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 13	HAUM-Lim106	Jean Reymond, Tafel: Die Auffindung des wahren Kreuzes durch die Kaiserin Helena (um 1600)	ausgeprägtes Crizzling von blauem Email (im Bereich der Probe)	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 14	HAUM-Lim53	Pierre Reymond, rundes Becken: Szenen aus der Geschichte Josephs (um 1570)	Crizzling in violetten und blauen Bereichen, Risse in opakem Email (Bereich der Probe)	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 15	HAUM-Lim77	Monogrammist I.C., Tafel: Verleumdung des Apelles (2. Hälfte 16. Jh.)	ausgeprägtes Crizzling von violetter, blauem und türkisem Email, Sprung in braun-gelblichem Email, Feuchtigkeitfilm (nahe Proben 1 und 2)	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 16	RMA-BK17210	Jean (I) Pénicau, Tafel: Die Auferweckung des Lazarus (1. Viertel 16. Jh.)	violette und blaue Bereiche zeigen Crizzling	GIM in Kontakt zu Kupferträger	
ME 17	NMW-S2M1244	Pénicau Familie (?), Tafel: Die Kreuzigung (16. Jh. ?)	blaues Email zeigt Crizzling	GIM in Kontakt zu Kupferträger	Abb. 3.2
ME 18	FM-07524	Unbekannter Künstler, Tafel: Die Himmelfahrt der Maria Agyptiaca (1520)	blau-grüne Korrosion auf blauem Email und entlang der Kanten des Trägers, Risse in Emails aller Farben, Crizzling in allen blauen Bereichen	GIM in Kontakt zu Kupferträger, starke Korrosion	Abb. 3.3

Objektgruppe Maleremail (ME): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
ME 6	TFC-1918.4.01-A	Randbereich, rechte Tafel, violettes Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1918.4.01-B	Randbereich, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1918.4.01-C	Rückseite, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
ME 7	TFC-1918.4.08-A	Ecke, rechte Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1918.4.08-B	Rückseite, rechte Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1918.4.08-C	Rückseite, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	TFC-1918.4.08-D	Rückseite, mittlere Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1918.4.08-E	Randbereich oben, mittlere Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1918.4.08-F	Ecke rechts, rechte Tafel, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1918.4.08-G	Rückseite, rechte Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 8	TFC-1918.4.09-A	Kante, rechte Tafel	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	TFC-1918.4.09-B	Träger, blaues Email Rückseite	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
ME 9	V&A-8419-1863-1	Randbereich links, violettes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 10	V&A-C2380&B1910-1	Randbereich, freiliegende Kante des Trägers	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 11	V&A-C2383-1910-1	Randbereich, freiliegende Kante des Trägers	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 12	V&A-C2387-1910-1	Risse im violetten Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 13	HAUM-Lim 106-1	Risse im violetten Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	HAUM-Lim 106-2	Risse im violetten Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	HAUM-Lim 106-3	Risse im gelb-braunen Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	HAUM-Lim 106-4	Risse im gelb-braunen Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 14	HAUM-Lim53-1	Silberfolie unter violettem Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natriumsulfat (weiß)	
	HAUM-Lim53-1	Risse im opak-weißen Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	HAUM-Lim53-3	Silberfolie unter blauem Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. Cu:Na:Ca ca.3:4:1 (REM-EDX)
ME 15	HAUM-Lim77-1	Silberfolie unter blauem Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	HAUM-Lim77-2	Silberfolie unter blauem Email	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
	HAUM-Lim77-3	Silberfolie unter violettem Email	1. unbekannt (bräunlich)	vermutl. organische Verbindung
ME 16	RMA-BK17210-1	Randbereich, freiliegender Kupferträger	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
ME 17	NMW-SZM1244-1	Darstellung Maria, Silberfolie unter blauem Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
ME 18	FM-07524-1	rechter Randbereich, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	FM-07524-2	rechte untere Ecke, grünes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	FM-07524-3	oberer Bereich, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	FM-07524-4	mittlerer Bereich, blaues Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	

Objektgruppe Maleremail (ME): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Email	Metall	Anmerkung
ME 19	V&A-5758-1859	Tafel, Italien: Darstellung des Mucius Scaevola (16. Jh.)	blau-opakes Email zeigt matte Oberfläche	GIM in Kontakt zum Rahmen	
ME 20	GNM-T-55	Schließe: Emailleinlage mit Darstellung der Verkündigung, der Heimsuchung, männliche Figur (Mitte 15. Jh.)	alle Farben des Emails stark craqueliert, weiße Ausblühungen auf der Oberfläche	GIM an Kupferträger und Rahmen	Abb. 3.4
ME 21	GC-S108.2	Spiegelrahmen (15.–16. Jh.)	Zustand nicht bekannt	GIM an Kupferträger	

Tab. 8.2: Objektgruppe Email-Miniaturmalereien (EM): Beschreibung und Analyseergebnisse

EM 1	SNM-LM-21829	Porträt-Medaillon: Geistlicher mit Locken (1650–1700)	opak weißes Email zeigt leichte Trübung und zahlreiche Abplatzungen	GIM in Kontakt zum Kupferträger	Abb. 3.5
EM 2	SNM-DEP-2860	Messkelch mit Patene (1686)	Emailsplitter abgeplatzt, Oberfläche scheint intakt	GIM in Kontakt zum Kupferträger	
EM 3	SNM-LM-21083	Emailminiatur: Hans Ludwig Escher	Emailoberfläche zeigt Schlieren	GIM in Kontakt zum Kupferträger	
EM 4	SNM-DEP-2150	Dose (Elfenbein): Porträt einer Frau, Emailplatte als Deckel	Email zeigt leichte Trübung und Tropfenbildung	GIM in Kontakt zum Kupferträger, Vergoldung beschädigt	Abb. 3.6
EM 5	SNM-DEP-2268	Dose (Nussbaum): Allianzwapen Usteri-Ziegler, Emailplatte als Deckel	Emailoberfläche weitgehend intakt, kleine Ausbrüche	GIM in Kontakt zum Messingrahmen	
EM 6	SNM-LM-10944	Dose (Holz): Landschaftsdarstellung, Emailplatte als Deckel	ausgeprägte Trübung des Emails	GIM in Kontakt zum Messingrahmen, Vergoldung beschädigt	
EM 7	SNM-LM-11090	Dose (Holz): Porträt einer Frau, Emailmalerei als Deckel	Emailoberfläche leicht getrübt	GIM in Kontakt zum Messingrahmen, Vergoldung beschädigt	Abb. 3.6
EM 8	LMW-G8,360	Schnupftabakdose: Genreszenen (um 1760)	Emailoberfläche weitgehend intakt	GIM an freiliegenden Bereichen des Trägers	Abb. 3.7 Analyse Email
EM 9	LMW-5433	Schnupftabakdose: Landkarte (1757)	Oberfläche weitgehend intakt	GIM an freiliegendem Träger	
EM 10	LMW-5744	Schnupftabakdose: Gefechtsszene und Porträt Friederich der Große (Mitte 18. Jh.)	Emailoberfläche weitgehend intakt	GIM an Emailträger und Scharnier, Vergoldung beschädigt	Abb. 5.3
EM 11	LMW-1309	Schnupftabakdose, Spielkarten und Noten (1756)	Emailoberfläche weitgehend intakt	GIM an Emailträger und Rahmen	
EM 12	SME-10777	Schnupftabakdose: Landschafts- und Genreszenen	Emailoberfläche weitgehend intakt	GIM in Kontakt zum Messingscharnier	

Objektgruppe Maleremail (ME): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
ME 19	V&A-5758-1859-1	Messingrahmen, Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	1. intensive Bande bei 992 → Natriumsulfat
ME 20	GNM-T-55-1	emailierte Rückseite, Randbereich oben	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	GNM-T-55-2	emailierte Rückseite, Randbereich unten	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün, hydr.) 3. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün)	3. WZ: 205w, 220sh, 256vw, 3011w, 336sh, 428w, 508m, 625w, 673vw, 688vw, 721w, 770m, 925sh, 941vs, 1030vw, 1061vw, 1341vw, 1363m, 1423br, 1550w, 1593w, 1658w, 2840vw, 2865w, 2937vs, 3000sh, 3430vw, Cu:Na ca. 1:1, geringer Kaliumanteil (REM-EDX)
	GNM-T-55-3	Emailoberfläche	1. Natriumformiat Phase I (weiß)	1. WZ: 116m, 150m, 771w, 778w, 1064m, 1351w, 1360s, 1369s, 1389vs, 1679w, 2684s, 2710w, 2718sh, 2785s, 2819s → Glaskorrosion
	GNM-T-55-4	Schauseite, Randbereich	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün)	2. WZ: 205w, 220sh, 256vw, 3011w, 336sh, 428w, 511m, 625w, 673vw, 688vw, 721w, 770m, 925sh, 941vs, 1030vw, 1061vw, 1341vw, 1363m, 1423br, 1550w, 1593w, 1658w, 2840vw, 2865w, 2937vs, 3000sh, 3430vw, Cu:Na ca. 1:1, geringer Kalium- und Zinkanteil (REM-EDX)
ME 21	GC-S108.2-1	nicht bekannt	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Objektgruppe Email-Miniaturmalereien (EM): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
EM 1	SNM-LM-21829-1	Träger, Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. WZ: 634 vs
EM 2	SNM-DEP-2860-1	Montierung, Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
EM 3	SNM-LM-21083-1	Rahmen, Email unten	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
EM 4	SNM-DEP-2150-1	Rahmen, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün)	
EM 5	SNM-DEP-2268-1	Träger, Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
EM 6	SNM-LM-10944-1	Rahmen, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
EM 7	SNM-LM-11090-1	Rahmen, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (gelb-grün)	
EM 8	LMW-G8,360-1	Träger, weißes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	LMW-G8,360-2	Träger, weißes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
EM 9	LMW-5433-1	Träger, weißes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
EM 10	LMW-5744-1	Träger, bemaltes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	LMW-5744-2	Scharnier	1. nicht bestimmt (grün)	Parallelen zu Kupfercarbonat
	LMW-5744-3	Träger, Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
EM 11	LMW-1309-1	Scharnier, weißes Email	1. Atakamit (grün)	
	LMW-1309-2	Träger, weißes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
EM 12	SME-10777-1	Scharnier und Träger, weißes Email	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	

Tab. 8.3: Objektgruppe Grubenschmelz- und weitere Emailarbeiten (GSE): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Email	Metall	Anmerkung
GSE 1	KGMB-F676	Altarschmuck (verm. Italien 14. Jh.)	opak-blaues Email besonders instabil	GIM an Metallstegen in Kontakt zu blauem Email	Abb. 3.8
GSE 2	AM-12126	Erstes Liebenauer Kreuz (Wien (?), 1342/1346)	verschiedene Farben, Oberfläche erscheint intakt	GIM an vergoldeter Silberlegierung	Abb. 3.9
GSE 3	AM-12125	Zweites Liebenauer Kreuz (südl. Niederlande (?) um 1420/30)	transparent-blaues Email abgesplittert	GIM an vergoldeter Silberlegierung	
GSE 4	GNM-HG-9771	Burgunderuhr (um 1435)	opak-blaues Email zeigt ausgeprägtes Crizzling	wiederholt auftretende starke GIM an Montierung des Zifferblattes aus vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 5.8

Tab. 8.4: Objektgruppe Japanische Cloisonnéarbeiten (JC): Beschreibung und Analyseergebnisse					
JC 1	V&A-FE7:1.2011	Vase, Nagoya, Hayashi Tanigor (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 2	V&A-FE8:1.2011	Vase, Nagoya, Hayashi Tanigor (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 3	V&A-FE35:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 4	V&A-FE37:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1920–50)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	Abb. 3.10
JC 5	V&A-FE38:1.2011	Schale, Nagoya, Inaba Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 6	V&A-FE42:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1900–10)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	Abb. 3.10
JC 7	V&A-FE43:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 8	V&A-FE47:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 9	V&A-FE49:1.2011	Vase, Nagoya, Inaba Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 10	V&A-FE65:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1930–50)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 11	V&A-FE68:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1930–40)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 12	V&A-FE73:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1900–10)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 13	V&A-FE76:1.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 14	V&A-FE76:3.2011	Vase, Nagoya, Ando Company (1912–26)	(instabil, Feuchtigkeitsfilm)	Korrosion an Stegen	
JC 15	NMW-SKAZ-SZ-585	Vase, Hersteller unbekannt	nicht bekannt	Korrosion an Stegen	

Objektgruppe Grubenschmelz- und weitere Emailarbeiten (GSE): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
GSE 1	KGMB-F676-1	Metallstege/Email (8.2014)	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	KGMB-F676-2	Metallstege/Email (12.2014)	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	2. Bande bei 940 und 2935 → Acetatanionen
	KGMB-F676-3	Metallstege/Email (12.2014)	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
GSE 2	AM-12126-1	Metallstege, ohne Kontakt zum Email!	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
GSE 3	AM-12125-1	Metall/Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün)	2. WZ: 340w, 468w, 620w, 653m, <u>924s</u> , 1347m, 1427m, 1448m, 1600 vw, <u>2936 vs</u> , 2980w, 3000 w → Acetat?, Cu:Na ca. 1:1, K um 2% (REM-EDX)
GSE 4	GNM-HG-9771-1	Montierung/Zifferblatt 2007	1. unbekannt (grün, hydr.) 2. Cerussit (weiß)	1. WZ: 374w, 503w, 676w, 783w, <u>934vs</u> , 1061w, <u>1351vs</u> , 1374m, 1577m, 2712w, 2797m, 2847m, <u>2935vs</u> , 3580m → Cu-Carboxylat K:Na:Cu:Zn ca. 2:2:2:1 (REM-EDX)
	GNM-HG-9771-2	Montierung/Zifferblatt 2015	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
Objektgruppe Japanische Cloisonnéarbeiten (JC): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
JC 1	V&A-FE7:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 2	V&A-FE8:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 3	V&A-FE35:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 4	V&A-FE37:1.2011-1	Metallstege, Email	1. unbekannt (grün)	WZ: 207m, 255m, 302m, 365sh, 395m, 783m, 928m, 1059w, 1333, 1362, 1384s, 1409m, 1587w, 1618w, 2740w, 2780w, 2845m, 2940w
JC 5	V&A-FE38:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. ohne Spektrum (gelb-grün)	2. Verhältnis Cu:K 1:1 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung
JC 6	V&A-FE42:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 7	V&A-FE43:1.2011-1	Metalldrähte, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 8	V&A-FE47:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 9	V&A-FE49:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 10	V&A-FE65:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 11	V&A-FE68:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 12	V&A-FE73:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 13	V&A-FE78:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 14	V&A-FE78:1.2011-1	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
JC 15	NMW-SKAZ-SZ-585	Metallstege, Email	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	

Tab. 8.5: Objektgruppe Hohlgläser (HG): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
HG 1	GNM-GI-290	Becher mit geschnittenem Dekor (um 1632)	farblos Glas, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Silberlegierung	Abb. 3.11
HG 2	GNM-GI-296	Becher mit geschnittenem Dekor (um 1680)	farblos Glas, ausgeprägtes Crizzling, Auflagerungen	GIM an vergoldeter Silberlegierung	
HG 3	MHK-KPBIX/I.101a	Glasgefäß mit Schraubdeckel	transparent blaues Glas, Tropfenbildung, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 3.17
HG 4	MHK-SM-4.2.1273	Flakon mit geschliffenem Dekor (1720–1726)	farbloses Glas, Tropfenbildung, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Silberlegierung	Abb. 3.13
HG 5	MHK-BXIX.193a	Büchse mit geschnittenem Dekor und Schraubdeckel (1640/45)	farbloses Glas, bräunliche Färbung (Mn), ausgeprägtes Crizzling, Auflagerungen	GIM an vergoldeter Silberlegierung	Abb. 3.12
HG 6	MHK-G790	Becher mit geschnittenem Dekor und Deckel (vor 1727)	farbloses Glas, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Silberlegierung	
HG 7	MHK-G793	Humpen mit geschliffenem Dekor (vor 1727)	farbloses Glas, leichte Trübung, Auflagerungen,	GIM an vergoldeter Silberlegierung	
Hg 8	MHK-KPBIX/I.113	Deckelbecher (um 1680)	Rubinglas, beginnendes Crizzling, leichte Trübung	GIM an vergoldeter Silberlegierung	
HG 9	KVC-a.S.777	Bierkrug (um 1800)	blau opakes Glas, ausgeprägtes Crizzling, Schuppenbildung	GIM an Bleilegierung	Abb. 3.18
HG 10	KVC-HA.53	Kuppa einer Flöte in einer Becherschraube (19. Jh.)	farbloses Glas, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 3.14
HG 11	KVC-HA.557	Kuppa mit vergoldetem Fuß (Mitte 19. Jh.)	blaues Glas, Tropfenbildung, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 3.16
HG 12	KVC-HA.1050	Kanne mit geschnittenem und geschliffenem Dekor (Anfang 19. Jh.)	farbloses Glas, guter Zustand	GIM an Blei-Zinn-Legierung	
HG 13	KVC-HA.1051	Kanne mit geschnittenem und geschliffenem Dekor (Anfang 19. Jh.)	farbloses Glas, guter Zustand	GIM an Blei-Zinn-Legierung	
HG 14	KVC-HA.962	Apothekerflasche mit Malerei (18. Jh.)	farbloses Glas, leichte Trübung	GIM an Blei-Zinn-Legierung	

Objektgruppe Hohlgläser (HG): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
HG 1	GNM-GI290-1	Montierung Fuß, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
HG 2	GNM-GI296-1	Glasoberfläche	1. Natriumformiat Phase I (weiß)	1. Natriumanteil 45% (REM-EDX)
	GNM-GI296-2	Montierung Fuß, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
HG 3	MHK-KPBIX/ I.101a-1	Montierung, Glas innen	1. unbekannt (blau-grün, hydr.)	1. WZ: 647m, 762w, <u>922vs</u> , 1062br, <u>1351s</u> , 1412s, 2710w, 2805w, 2855w, <u>2931vs</u> , 3000sh, 3425br → Cu-Carboxylat
	MHK-KPBIX/ I.101a-2	Montierung, Glas außen	1. unbekannt (grün, hydr.)	1. WZ: 267m, 361w, 431m, 720w, 754w, <u>923w</u> , 1087m, <u>1350w</u> , 1492m, 2932w Cu:K 2:1 (REM-EDX)
	MHK-KPBIX/ I.101a-3	Montierung Boden, Glas	1. Alkali-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün, hydr.)	1.WZ: 180, 223m, 299m, 405w, 508m, 623w, 678w, 765w, <u>934vs</u> , 945sh, 1024w, 1355m, 1418m, 1463w, 1593w, 1650w, 2827sh, <u>2931vs</u> , 3000sh Cu:K 2:1 (REM-EDX)
HG 4	MHK- SM4.2.1273-1	Montierung, Glas	1. unbekannt (blau-grün)	1. WZ: 302vw, 483vw, 542w, 934s, 1064vw, 1114w, 1351m, 1422br, 2870sh, 2934m, 3578w → Acetat?, Cu mit geringen Kaliumanteil (REM-EDX), XRPD nicht auswertbar
HG 5	MHK-BXIX.193a-1	Montierung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün) 3. unbekannt (weiß)	3. Al 50% (Korund?) (REM-EDX)
HG 6	MHK-G790-1	Montierung Deckel, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	MHK-G790-2	Montierung Fuß, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
HG 7	MHK-G793-1	Montierung Fuß, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (grün)	2. WZ: 427w, 1350m, 2925w, 3560w enthält Cu, kein Na oder K (REM-EDX)
HG 8	MHK- KPBIX/I.113-1	Deckel, Glas	1. Kupfertrihydroxidformiat (weißlich) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 320w, 400w, 505br, 761m, <u>930m</u> , 1060br, <u>1353s</u> , 1386sh, 1600br, 2718br, 2840br, <u>2934br</u> , 3570 → bas. Cu-Carboxylat, Cu:K ca. 1:1 (REM-EDX)
	MHK- KPBIX/I.113-2	Fuß, Glas	1. unbekannt (grün) WZ 934-1350-2930-OH	1. WZ: 405w, 510w, 765w, <u>934w</u> , <u>1350vs</u> , 1593br, <u>2930w</u> , <u>3578w</u> → bas. Cu-Carboxylat
	MHK- KPBIX/I.113-3	Boden, Glas	1. unbekannt (grün)	1. WZ: 520br, 886vw, 950m, 960m, 1057w, 1422br, 2860sh, 2929s Cu:K ca. 1:1, Na 3% (REM-EDX)
HG 9	KVC-a.S.777-1	Montierung Henkel Glas	1. Cerussit (weiß) 2. Kaliumbleicarbonathydroxid (weiß)	Phase 1 und 2 durch XRPD bestätigt, 3. Zinnoxid (XRPD) REM-EDX: Glaskorrosion enthält Kalium
HG 10	KVC-HA.53-1	Montierung Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
HG 11	KVC-HA.557-1	Glasoberfläche	1. Natriumformiat Phase I (weiß)	
	KVC-HA.557-2	Montierung, Glas	1. nicht auswertbar (hellgrün)	
	KVC-HA.557-3	„Tropfen“ auf Fuß	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. nicht identifiziert (hellgrün)	
	KVC-HA.557-4	Fuß, unten	1. nicht identifiziert (grün) 2. nicht identifiziert (hellgrün)	
HG 12	KVC-HA.1050-1	Montierung Henkel, Glas	keine Messung	1. Cerussit, Hydrocerussit (weiß) (XRPD)
HG 13	KVC-HA.1051-1	Montierung Henkel, Glas	keine Messung	1. Cerussit, Hydrocerussit (weiß) (XRPD)
HG 14	KVC-HA.962-1	Schraubverschluß, Glas	keine Messung	1. Cerussit, Hydrocerussit (weiß) (XRPD)

Objektgruppe Hohlgläser (HG): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
HG 15	KVC-HA.967	Apothekerflasche mit Malerei (18. Jh.)	farbloses Glas, leichte Trübung	GIM an Blei-Zinn-Legierung	
HG 16	KVC-a.S.1641	Kelchglas mit Deckel (1723)	Glasstein, transparent rotes Glas, leichte Trübung	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	
HG 17	SNM-LM-49975	Flasche mit geschliffenem Dekor (1890-1900)	farbloses Glas, ausgeprägte Trübung	GIM an Silberlegierung	
HG 18	SNM-LM-95386	Flakon	farbloses Glas, leichte Trübung	GIM an Silberlegierung	
HG 19	SKD-IV-227	Pokal, gerippter Kelch mit geschnittenem Schaft (um 1700)	Rubinglas, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Silberlegierung	Abb. 4.18
HG 20	SKD-IV-230	Rubinglaschale auf hohem Fuß (um 1700)	Rubinglas, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Silberlegierung	Abb. 3.15
HG 21	SKD-IV-242a	Rubinglasschälchen (um 1700)	Rubinglas, ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Silberlegierung	
HG 22	CMG-2010.3.148	Becher mit geschnittenem Dekor (um 1840)	Überfangglas (farblos, weiß, blau), leichte Trübung, Pb-Glas	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	

Tab. 8.6: Objektgruppe Brautkronen (BK): Beschreibung und Analyseergebnisse

BK 1	SNM-AG-2416	Brautkrone: Wehntal Zürich (18. Jh.)	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien, Verspiegelungen	Abb. 3.20
BK 2	SNM-IN-156.3	Brautkrone: Freiburg, Sensegebiet	goldfarb. Hohlglasperlen instabil (Glasanalyse)	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	Abb. 3.20
BK 3	SNM-IN-156.7	Brautkrone: ohne Provenienz	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	
BK 4	SNM-IN-7152.c	Brautkrone: ohne Provenienz	gold- und silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelung	
BK 5	SNM-LM-1021.c	Brautkrone: ohne Provenienz	Glasfragment instabil	GIM an Drähten	Abb. 3.20
BK 6	SNM-LM-11605.1	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.)	Glasfragment instabil	GIM an Drähten	
BK 7	SNM-LM-11786.b	Kopfschmuck: ohne Provenienz	gold- und silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	
BK 8	SNM-LM-1290	Brautkrone: ohne Provenienz (18. Jh.)	Glasfragment instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	Abb. 3.20

Objektgruppe Hohlgläser (HG): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
HG 15	KVC-HA.967-1	Schraubverschluss, Glas	keine Messung	1 Cerussit, Hydrocerussit, Bleioxidhydroxid (weiß) (XRPD)
HG 16	KVC-a.S.1641-1	Deckel: Schmuckstein, Fassung	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (gelb-grün)	2. WZ: 260w, 303m, 360w, 395m, 520w, 606w, 785m, 929m, 1060w, 1364m, 1384m, 1423w, 2730w, 2838m, 2870w, 2940w
	KVC-a.S.1641-2	Deckel: Schmuckstein, Fassung	1. kein Spektrum (gelb-grün) 2. unbekannt (blau-grün)	1. REM-EDX: K:Cu 1:1 → K-Cu-Verbindung 2. WZ: 260w, 300w, 367w, 397m, 786m, 929m, 1060w, 1354m, 1386m, 1409w, 1583w, 2794w, 2850m, 2870w, 2944w (vgl. KVC-a.S.1641-1964-1, Phase 2)
HG 17	SNM-LM-49975-1	Glas, Deckel	Fluoreszenz	
HG 18	SNM-LM-95386-1	Glas, Deckel	1. nicht identifiziert (grün)	1. WZ: 406w, 456w, 497w, 720w, 1047vs, 1320w, 3550w
HG 19	SKD-IV-227-1	Montierung, Glas des Schaftes	1. grün: unbekannt (grün)	1.WZ: 275w, 345br, 436w, 510br, 622vw, 647w, 755w, <u>925vs</u> , 1055w, 1074br, 1343w, 1416br, 1480vw, 1600br, 2856sh, <u>2931vs</u> , 3000sh → Carboxylat, ev. Carbonatanteil Cu:K ca. 1:1, Zn um 1% (REM-EDX)
HG 20	SKD-IV-230-1	Montierung, Glas der Kuppe	1. unbekannt (grün)	1. WZ: 325m, 500br, 648w, 720vw, 759w, <u>925s</u> , 1050, 1085, <u>1349s</u> , 1413m, 1600br, 2720br, 2820sh, <u>2932vs</u> , 3000sh, 3500br → Carboxylat, ev. Carbonatanteil Cu:K ca. 4:3, relativ hohe Anteile an Ca und Mg, niedrige Na und Zn Gehalte (REM-EDX)
HG 21	SKD-IV-242a-1	Montierung, Glas	1. unbekannt (grün)	WZ u.a. 930 und 2929, → Acetat bzw Carboxylat, Cu:Zn:K ca. 6:1:2 (REM-EDX)
HG 22	CMG-2010.3.148-1	Montierung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Objektgruppe Brautkronen (BK): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
BK 1	SNM-AG-2416-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	SNM-AG-2416-2	Messingfolie, ohne Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1073-1350-2930	2. WZ: 471br, 770br, <u>940m</u> , 1074m, <u>1350s</u> , <u>1374sh</u> , 1580m, 2720w, 2802w, 2850w, <u>2932m</u> , 3570br →Cu-Zn Verbindung, Cu:Zn:K 5:3:1 (REM-EDX)
BK 2	SNM-IN-156.3-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	SNM-IN-156.3-2	Verspiegelung, gelbes Perlfragment	1. Natriumbleicarbonathydroxid (weiß) 2. Hydrocerussit (weiß) 3. Cerussit (weiß)	1. ergänzende XRD Analyse
BK 3	SNM-IN156.7-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Cerussit (weiß)	
BK 4	SNM-IN7152.c-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 281w, 335w, 535w, 771w, <u>930m</u> , 983w, 1115w, <u>1348m</u> , 1380sh, 2740br, 2853w, <u>2931m</u> , 3578w → bas. Cu-Carboxylat
	SNM-IN7152.c-2	Verspiegelung, silberfarb. Perle	1. Hydrocerussit (weiß) 2. Cerussit (weiß)	
BK 5	SNM-LM-1021.c-1	Draht, gelbl. Glasfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün, hygr.)	beide Spektren zeigen Bande bei 983 → Kaliumsulfat, Cu:K:S ca. 7:2:1 (REM-EDX)
BK 6	SNM-LM-11605.1-1	Draht, orangefarb. Glasfrag.	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BK 7	SNM-LM-11786.b-1	Draht, silberfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	SNM-LM-11786.b-2	Verspiegelung, farbloses Perlfrag.	1. Hydrocerussit (weiß) 2. Cerussit (weiß)	
BK 8	SNM-LM-1290-1	Draht, farbloses Glasfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	Spektrum zeigen Bande bei 983 → Kaliumsulfat

Objektgruppe Brautkronen (BK): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
BK 9	SNM-LM-18850	Brautkrone: ohne Provenienz (um 1850)	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	
BK 10	SNM-LM190.3	Brautkrone: ohne Provenienz (1800–1850)	violette Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	Abb. 3.20
BK 11	SNM-LM19488	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.)	farblose volle Perlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	Abb. 3.20
BK 12	SNM-LM-19491	Brautkrone: ohne Provenienz	goldfarb. Hohlglasperlen und volle blaue Perlen instabil	GIM an Drähten, Pailletten, Verspiegelungen	
BK 13	SNM-LM-19495	Brautkrone: ohne Provenienz	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelung	
BK 14	SNM-LM-20839.1	Brautkrone: Wehntal Zürich (1800-1850)	etwa 4/5 aller Perlen fehlen!	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelung	
BK 15	SNM-LM-24247.1	Brautkrone: ohne Provenienz (1800–1850)	gold- und silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	
BK 16	SNM-LM-2431	Brautkrone: Klettgau Schaffhausen	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	Abb. 3.20
BK 17	SNM-LM-2462	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.)	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	
BK 18	SNM-LM-2468	Brautkrone: ohne Provenienz (1750-1850)	gold- und silberfarbene Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	
BK 19	SNM-LM-3249.10	Brautkrone: ohne Provenienz	viele Perlen verloren	GIM an Drähten, Messingfolien, Verspiegelung	
BK 20	SNM-LM3329.3	Brautkrone: ohne Provenienz (19. Jh.)	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Messingfolien und Verspiegelungen	
BK 21	SNM-LM-40066	Brautkrone: Kanton Aargau (1830–1865)	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelung	
BK 22	SNM-LM-40067.1	Brautkrone: Kanton Aargau (1830–1865)	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	

Objektgruppe Brautkronen (BK): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
BK 9	SNM-LM-18850-1	Draht, silberfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	SNM-LM-18850-2	Verspiegelung, silberfarb. Perle	1. Cerussit (weiß) 2. unbekannt (weiß)	
BK 10	SNM-LM-190.3-1	Draht, ohne Perle	1. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930	1. WZ: 495m, 774w, <u>938m</u> , 982m, 1064w, 1083w, <u>1351s</u> , 1383sh, 1586br, 2729w, 2840m, <u>2932m</u> , 3450br → Cu-Carboxylat enthält Cu, Zn, K, Na und S, hederogen (REM-EDX), schwache Bande bei 983 → Kaliumsulfat
	SNM-LM-190.3-2	Draht, violette Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	1. schwache Bande bei 983 → Kaliumsulfat
BK 11	SNM-LM-19488-1	Draht, farblose Perle	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Natriumsulfat (weiß)	
	SNM-LM-19488-2	Draht, farblose Perle	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BK 12	SNM-LM-19491-1	Paillette, blaue volle Perle	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	SNM-LM-19491-2	Draht, goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BK 13	SNM-LM-19495-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. unbekannt (grün)	
BK 14	SNM-LM-20839.1-1	Draht, ohne Perlen	1. unbekannt (blau-grün)	1. Banden u.a. bei 1349 und 2931
	SNM-LM-20839.1-2	Draht, farblose Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. unbekannt (grün)	
	SNM-LM-20839.1-3	Verspiegelung, farbl. Perlfragment	1. Cerussit (weiß)	
	SNM-LM-20839.1-4	Messingfolie, ohne Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BK 15	SNM-LM-24247.1-1	Draht/goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 320br, 477w, 538m, 766m, <u>936m</u> , 1061m, <u>1359vs</u> , 1429s, 2860m, 2882m, <u>2937m</u> , <u>3573m</u> → bas. Cu-Carboxylat
	SNM-LM-24247.1-2	Messingfolie	1. vermutl. Atakamit	
BK 16	SNM-LM-2431-1	Verspiegelung, farbl. Glas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Cerussit (weiß)	
	SNM-LM-2431-2	Draht	1. unbekannt (grün)	
BK 17	SNM-LM-2462-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	2. Spektrum zeigt schwache Bande bei 992 → Natriumsulfat
BK 18	SNM-LM-2468-1	Folie, Glas fehlt	1. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930	1. WZ: 480br, 770w, <u>936m</u> , 976vw, 1050w, 1082w, <u>1350s</u> , 1385sh, 1440w, 1590br, 2720br, 2855m, <u>2932m</u> , 3500br → Cu-Carboxylat
	SNM-LM-2468-2	Draht, Glas fehlt	1. unbekannt (grün)	
	SNM-LM-2468-3	Verspiegelung, gelbes Glas	1. Cerussit (weiß)	
	SNM-LM-2468-4	Drahtfragment, Glas fehlt	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	1. Spektrum zeigen schwache Bande bei 983 → Kaliumsulfat
BK 19	SNM-LM-3249.10-1	Draht	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (blau-grün)	2. Spektrum zeigt intensive Bande bei 992 → Natriumsulfat
BK 20	SNM-LM-3329.3-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 3. unbekannt (grün)	1. Spektrum 1 und 3 zeigen schwache Bande bei 983 → Kaliumsulfat
	SNM-LM-3329.3-1	Draht, silberfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Cerussit (weiß)	
BK 21	SNM-LM-40066-1	Draht, goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün)	
BK 22	SNM-LM-40067.1-1	Draht, Glas fehlt	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	

Objektgruppe Brautkronen (BK): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
BK 23	SNM-LM-4869	Brautkrone: ohne Provenienz	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	
BK 24	SNM-LM-88606.1	Brautkrone: Kanton Zürich (1850–1900)	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Pailletten und Verspiegelungen	
BK 25	GNM-TSb-1003	Bräutigamschmuck: Niederbayern ? (19. Jh.)	farbloses Glasfragment instabil	GIM an Drahtfassung	
BK 26	GNM-TSb-1054	Trachtenkrone: Oberbayern (19. Jh.)	blauer Stein instabil	GIM an Drahtfassung	
BK 27	GNM-4143.45	Brautkrone: Pohlgöns (1875–1895)	gold-, silberfarb., blaue u.a. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelungen	Abb. 3.20
BK 28	vpST-ohne-1	Brautkrone: Schwarzwald, vor 1896	gold-, silberfarb., blaue u.a. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Pailletten, Messingfolien, und Verspiegelungen	Abb. 3.19 Analyse Glas
BK 29	vpST-ohne.2	Brautkrone: Schaumburg (um 1900)	gold- und silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Pailletten, Verspiegelung	
BK 30	AM-9483	Brautkrone: Schwarzwald (?)	violette Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten, Pailletten, Verspiegelung	
BK 31	AM-9480	Brautkrone: Schwarzwald (?)	goldfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten und Verspiegelung	
BK 32	FMVS-14339	Brautkrone: Schwarzwald (?)	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten	
BK 33	RMK-V199	Brautkrone: Schwarzwald	silberfarb. Hohlglasperlen instabil	GIM an Drähten	
BK 34	LNVM- CVVM-14070	Trachtenhaube: Kurland (19. Jh.)	weiße stabförmige Perlen instabil	GIM an Messingperlen	

Objektgruppe Brautkronen (BK): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
BK 23	SNM-LM-4869-1	Draht, Glas fehlt	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BK 24	SNM-LM-88606.1-1	Paillette, goldfarb. Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BK 25	GNM-TSb-1003-1	Drahtfassung, farbl. Glasfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün, hydr.) 2. ohne Spektrum (gelb)	2. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 5:3 (REM-EDX) → Cu-K-Verbindung
BK 26	GNM-TSb-1054-1	Drahtfassung, blauer Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün, hydr.) 2. ohne Spektrum (gelb)	2. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 1:1 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung
BK 27	GNM-41.45-1	Verspiegelung, braun-grünes Glas	1. Natriumleicarbonathydroxid (weiß) 2. Cerussit (weiß)	
	GNM-41.45-2	Verspiegelung, grünes Glas	1. Hydrocerussit (weiß)	
	GNM-41.45-3	Verspiegelung, blaues Glas	1. Hydrocerussit (weiß)	
	GNM-41.45-4	Draht, silberfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	1. durch XRPD bestätigt
BK 28	vPST-ohne-1-1	Draht, silberfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	vPST-ohne-1-2	Paillette, silberfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	vPST-ohne-1-3	Draht, silberfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	vPST-ohne-1-4	Paillette, rote Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	vPST-ohne-1-5	Draht, blaue Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	vPST-ohne-1-6	Paillette, bemalte Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
	vPST-ohne-1-7	verspiegel. farbloses Perlfragment	1. Natriumleicarbonathydroxid (weiß) 2. Hydrocerussit (weiß) 3. Cerussit (weiß)	1 und 2 durch XRPD bestätigt
	vPST-ohne-1-8	Draht, goldfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	vPST-ohne-1-9	Draht, silberfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	vPST-ohne-1-10	Draht, silberfarb. Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	vPST-ohne-1-11	verspiegel. farbloses Perlfragment	1. Natriumleicarbonathydroxid (weiß) 2. Hydrocerussit (weiß)	
	vPST-ohne-1-12	verspiegel. Perlfrag.	1. Hydrocerussit (weiß)	
BK 29	vPST-ohne.2-1	Paillette, goldfarblose Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	vPST-ohne.2-2	Paillette, goldfarblose Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
BK 30	AM-9483-1	Paillette, violette Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	AM-9483-2	Drahtfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	AM-9483-3	Drahtfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	AM-9483-4	Drahtfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	AM-9483-5	Verspiegelung, gelbes Perlfragment	1. Cerussit (weiß)	
BK 31	AM-9480-1	Drahtfragment	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	AM-9480-2	Verspiegelung, gelbl. Perlfrag.	1. Cerussit (weiß)	
BK 32	FMVS-14339-1	Draht, silberfarbene Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	FMVS-14339-2	Draht, silberfarbene Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
BK 33	RMK-V199-1	Draht, silberfarbene Perle	1. unbekannt (blau-grün)	
BK 34	LNHM-CVVM-14070-1	Metallperlen, weiße Glasperlen	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	

Tab. 8.7: Objektgruppe Christbaumschmuck (CBS): Beschreibung und Analyseergebnisse

Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
CBS1	SNM-LM-70317-1	Kugel „becherförmig“ (um 1885)	grünliche Kugel mit organischer Beschichtung instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 2	SNM-LM-70317.2	Kugel eiförmig mit goldfarb. Perlen (um 1885)	grünliche Kugel mit organischer Beschichtung und Perlen instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 3	SNM-LM-70317.3	Kugel eiförmig mit rosa Perlen (um 1885)	grünliche Kugel mit organischer Beschichtung und Perlen instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	Abb. 3.22
CBS 4	SNM-LM-70317-4	Kugel mit rosa Fassung (um 1885)	Glas der gefassten Kugel und Perlen instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 5	SNM-LM-70317.5	Kugel, Doppelkegel (um 1885)	günliche Kugel mit organische Beschichtung und Perlen instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 6	SNM-LM-70317.7	Kugel "Tannenzapfen" (um 1885)	farbloses Glas mit „Kunstschnee“-Beschichtung, instabil	GIM an sehr fragilen Drähten, viele gebrochen	
CBS 7	SNM-LM-70318.1	Kugel mit rosa Fassung (um 1885)	gefasstes Glas instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	Abb. 4.50
CBS 8	SNM-LM-70318.2	Kugel mit roter Fassung (um 1885)	gefasstes Glas instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 9	SNM-LM-70318.3	Kugel, grün (um 1885)	grünlich verspiegeltes Glas instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 10	SNM-LM-70321.1	Kugeln, silberfarben (20. Jh.)	verspiegeltes Glas instabil	GIM an Draht	
CBS 11	SNM-LM70321.2	Girlande mit Kugel (20. Jh.)	verspiegeltes Glas instabil	GIM an Lametta	
CBS 12	SNM-LM-71220	Horn (1900–1910)	verspiegeltes Glas instabil, Crizzling	GIM an Verschlussplatte	Abb. 3.24
CBS 13	SNM-LM-72958	Kugel, goldfarben (1935)	verspiegeltes Glas instabil	GIM an Montierung	
CBS 14	MGL-C-601	Christbaumspitze (1965/70)	verspiegeltes Glas instabil	GIM an sehr fragilen Drähten	
CBS 15	MGL-C-148	Kugel, goldfarben (um 1900)	verspiegeltes Glas instabil	GIM an Montierung	
CBS 16	MGL-C-1051	Kugel, grün	verspiegeltes Glas instabil	GIM an Montierung	
CBS 17	GNM-3687	"Haus", farbloses Glas	farbloses Glas zeigt beginnendes Crizzling	GIM an Lametta	Abb. 3.23
CBS 18	CMOG-2011.4.145	Kugel, blau	verspiegeltes Glas instabil	GIM an Montierung	

Objektgruppe Christbaumschmuck (CBS): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
CBS1	SNM-LM-70317.1-1	Drahtumwicklung, Glas	1. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH 2. Natriumsulfat (weiß)	1. WZ: 334w, 468w, 616vw, <u>936s</u> , 1112w, <u>1352s</u> , 1423w, 1570br, 2860sh, <u>2928s</u> , 3575w → bas. Cu-Carboxylat
CBS 2	SNM-LM-70317.2-1	Drahtumwicklung, Glas	1. unbekannt (weiß)	1. WZ: 188, 663w, <u>929vs</u> , 1331m, 1418m, <u>2934s</u> , 3413br → Acetatanionen
	SNM-LM-70317.2-2	Drahtfragment, Glas	1. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	1. WZ: 329m, 465w, 776w, 934m, 992s, 1053w, 1349m, 1420m, 1600m, 2933s, 3580w → bas. Cu-Carboxylat, Bande 992 → Natriumsulfat
CBS 3	SNM-LM-70317.3-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Chalkonatronit (blau-grün)	
CBS 4	SNM-LM-70317-4-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
CBS 5	SNM-LM-70317.5-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. unbekannt (blau-grün)	2. WZ: 176s, 321m, 507m, 540m, 589w, 862m, 904m, 1299m, 1456vs, 1662m, 1709s, 3014br, 3535br
CBS 6	SNM-LM-70317.7-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 3. Chalkonatronit (blau-grün)	
CBS 7	SNM-LM-70318.1-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Natriumsulfat (weiß)	
CBS 8	SNM-LM-70318.2-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930	2. WZ: 408w, 508br, 770w, 931w, 1060br, 1357m, 1420sh, 1600br, 2865sh, 2929m → Cu-Carboxylat
CBS 9	SNM-LM-70318.3-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	SNM-LM-70318.3-2	Drahtumwicklung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
CBS 10	SNM-LM-70321.1-1	Draht, Glas	1. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-2930-OH	1. WZ: 327w, 475w, 542w, 770w, 935m, 1060w, 1115w, 1357m, 1565br, 2165br, 2845br, 2932m, 3587w → bas. Cu-Carboxylat
CBS 11	SNM-LM-70321.2-1	Lametta, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Chalkonatronit (blau-grün)	
CBS 12	SNM-LM-71220-1	Verschlussplatte, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 3. unbekannt (grün) WZ 930-1350-1073-2930 4. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-1073-2930 5. unbekannt (weiß) WZ 933-1375-2865-2936	2. zusätzliche Bande bei 1072 und 2174 3. WZ: 380m, 733w, <u>928w</u> , <u>1072vs</u> , <u>1355m</u> , <u>2933w</u> , Zn:Cu:Na ca. 10:3:4 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung 4. WZ: 243w, 377w, 770vw, <u>930w</u> , 1069s, <u>1356s</u> , 2830w, <u>2933w</u> Zn:Cu:Na ca. 10:2:5 → Cu-Zn-Verbindung 5. WZ: 227s, 290w, 364m, 382sh, 495w, 613vw, 682vw, 786w, <u>934s</u> , 1052w, 1063w, 1346m, <u>1375vs</u> , 1414m, 1623w, 2720br, 2790br, 2837sh, <u>2864s</u> , <u>2937s</u> , 3420br, Zn:Cu:Na ca. 10:2:5 (REM-EDX) → Zn-Verbindung A
CBS 13	SNM-LM-72958-1	Montierung, Glas	1. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
CBS 14	MGL-C-601-1	Drahtumwicklung, Glas	1. Chalkonatronit (grün) 2. unbekannt (grün)	
CBS 15	MGL-C-148-1	Montierung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 1. Chalkonatronit (grün)	1. Bande bei 992 → Natriumsulfat
CBS 16	MGL-C-1051-1	Montierung, Glas	1. unbekannt (weiß)	1. WZ: 146m, 170m, 468w, 710br, 1072vs, 1352br, 1600br, 2860w, 2920w
CBS 17	GNM-3687-1	Lametta, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
CBS 18	CMOG-2011.4.145-1	Montierung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	

Tab. 8.8: Objektgruppe Reliquiare und Klosterarbeiten (RK): Beschreibung und Analyseergebnisse

Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
RK 1	DMH-390	Schrein des heiligen Godehard (12. Jh.)	grüner und blauer Cabochon zeigen Risse und ausgeprägtes Crizzling, grüner Cabochon ist mit farblosem Glas überfangen	GIM an Fassungen	Abb. 3.25 Abb. 4.54 Analyse Glas
RK 2	DMH-DS40	Kopfreliquiar, Jakobus v. Nisibis (14. Jh.)	Ausblüfung auf roten und blauen Cabochons	geringe Korrosion an Fassungen	
RK 3	SQKT-83W17632.1	Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian (um 1740)	gelbe Steine zeigen Risse und Auflagerungen	GIM an Drahtfassung	
RK 4	SQKT-83W17632.2	Hauptreliquiar des hl. Quirinus und Korbinian (um 1740)	gelbe Steine zeigen Risse und Auflagerungen	GIM an Drahtfassung	Abb. 3.26
RK 5	SQKT-93W19028	Schädelreliquiar, hl. Johanna (um 1723)	weiße Hohlglasperle und rosafarbener Stein instabil	GIM an Draht und Drahtfassung	Abb. 3.27
RK 6	ZKM-D-064	Reliquienschrein der hl. Theodora (17. Jh.)	roter Stein zeigt Trübung (Glasanalyse)	GIM an Drahtfassung	
RK 7	AM-11551	Retabelreliquiar (1605)	blauer Stein instabil	GIM an Drahtfassung	
RK 8	GNM-KG-590	Reliquien-, Schmuckkasten (13./19. Jh.)	farblose und rote Cabochons instabil	GIM an Kupferblech	Abb. 4.8
RK 9	MSG-S 1777.1	Reliquiar Sixtus V (14.-16. Jh.)	Glas und Email intakt	Metalloberflächen mit Korrosion bedeckt	Abb. 5.2
RK 10	GNM-BA-818	Klosterarbeit, Wachschristkindl (18. Jh.)	violetter facettierter Stein zeigt ausgeprägtes Crizzling	GIM an Drahtfassung	Abb. 3.28
RK 11	GNM-BA-1981	Klosterarbeit, Andachtsbild (Mitte 18. Jh.)	rote facettierte Perlen zeigen Tropfen, viele Perlen verloren	GIM an Drähten	Abb. 3.29
RK 12	GNM-BA-1982	Klosterarbeit, Andachtsbild (Mitte 18. Jh.)	rote facettierte Perlen zeigen Tropfen, viele Perlen verloren	GIM an Drähten	
RK 13	RMK-V-500	Klosterarbeit	Trübung und Auflagerung an goldfarb. Hohlglasperlen	GIM an Drähten	

Objektgruppe Reliquiare und Klosterarbeiten (RK): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
RK 1	DMH-390-1	grüner Stein, Oberseite	1. Calciumformiat (weiß)	Nachweis von Calciumformiat und Kupfertrihydroxidformiat durch XRPD bestätigt. Zusätzlich wurde eine dritte, unbekannte Phase dedektiert
	DMH-390-2	grüner Stein, Randbereich	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
	DMH-390-3	grüner Stein, Rückseite	1. Calciumcarbonat (weiß)	
	DMH-390-4	blauer Stein, Überfang	1. Calciumcarbonat (weiß) 2. Kaliumsulfat (weiß)	
	DMH-390-5	blauer Stein, Randbereich	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Malachit (grün)	
	DMH-390-6	Fassung	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (blau)	2. nadelige Kristalle, XRPD-Auswertung schlägt Kupfersilikat Apachit vor
RK 2	DMH-DS40-1	roter Stein, Oberseite	1. Calciumformiat (weiß)	
	DMH-DS40-2	Fassung	1. unbekannt (grün)	1. heterogene Probe
	DMH-DS40-3	blauer Stein, Oberseite	1. Calciumformiat (weiß) 2. unbekannt (grün)	
	DMH-DS40-4	Fassung	1. unbekannt (grün) WZ: 930-1350-2930	1. WZ: 400br, 505br, 772w, 938w, 1060w, 1080w, 1351m, 1380sh, 1600br, 2840br, 2931m, 3550br → Cu-Carboxylat
	DMH-DS40-5	blauer Stein, Oberseite	1. Calciumformiat (weiß)	
	DMH-DS40-6	Fassung	1. unbekannt (grün)	
RK 3	SQKT-83W17632.1-1	Fassung, gelber Stein, oben	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. Malachit (hell-grün) 3. unbekannt (weiß)	3. → Kaliumsulfat, zusätzlich 331 und 764
	SQKT-83W17632.1-2	Fassung, gelber Stein, unten	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. Malachit (hell-grün)	
RK 4	SQKT-83W17632.2-1	Fassung, gelber Stein, oben	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. Malachit (hell-grün)	
	SQKT-83W17632.2-2	Fassung, gelber Stein, unten	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. unbekannt (hell-grün)	2. Bande bei 983 → Kaliumsulfat
RK 5	SQKT-93W19028-1	Fassung, weiße Perle	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. unbekannt (blau-grün)	2. WZ: 170m, 226w, 284w, 540m, 802w, 862vs
	SQKT-93W19028-2	Fassung, rosa farbener Stein	2. Malachit (hell-grün)	
RK 6	ZKM-D-064-1	Fassung, roter Stein	1. unbekannt (blau-grün) WZ: 930-1350-2930 OH	WZ: 230, 330, 473m, 546w, 617w, 650w, 930vs, 1050w, 1114m, 1350m, 1420m, 1479sh, 1560w, 2850sh, 2934vs, 3000sh, 3575w → bas. Cu-Carboxylat, Cu:K ca. 10:1 (REM-EDX)
RK 7	AM-11551-1	Fassung, blauer Stein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
RK 8	GNM-KG-590-1	Kupferblech, Glassteine	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. unbekannt (weiß)	
RK 9	MSG-S 1777.1-7	Metalloberfläche	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	MSG-S 1777.1-8	Metalloberfläche	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
RK 10	GNM-BA-818-1	Fassung, violetter Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün, hydr.) 2. ohne Spektrum (gelb)	2. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 1:1 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung
RK 11	GNM-BA-1981-1	Draht, rote Perlen	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
RK 12	GNM-BA-1982-1	Draht, rote Perlen	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün)	
RK 13	RMK-V-500-1	Draht, Perlen	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	

Tab. 8.9: Objektgruppe Schmuck (Sch): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
Sch 1	MHG-1903.2a	Hemdsperre, Filigranarbeit (2. Hälfte 19. Jh.)	roter facettierter Stein zeigt leichte Trübung	GIM an Fassung, Silber vergoldet	
Sch 2	MHG-1903.87a	Hemdsperre, Filigranarbeit (2. Hälfte 19. Jh.)	blauer und türkiser Cabochon, ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung, Silber vergoldet	
Sch 3	MHG-1913.107	Schmuckschließe, Filigranarbeit (um 1830)	türkise Cabochons, ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung, Silber vergoldet	Abb. 3.30
Sch 4	MHG-1911.54	Hemdsperre, Filigranarbeit	blauer facettierter Stein, ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung, Silber	
Sch 5	MHG-1911.63	Schmuckschließe, Filigranarbeit (1840-1850)	farbige Steine intakt	Korrosion in weiten Bereichen des Filigrans, keine GIM	
Sch 6	MHG-1900,95b	Hemdsperre, Filigranarbeit (um 1848)	Deckglas einer Miniatur zeigt Trübung	GIM an Silberrahmen und Filigran	Abb. 3.31
Sch 7	MHG-11911.66	Schmuckschließe, Filigranarbeit (Mitte 19. Jh.)	farbige Steine intakt	Korrosion in weiten Bereichen des Filigrans, keine GIM	
Sch 8	MHG-2015-289	Schmuckschließe, Filigranarbeit (um 1860)	farbige Steine intakt	Korrosion in weiten Bereichen des Filigrans, keine GIM	
Sch 9	MHG-1911.52	Schmuckschließe, Filigranarbeit (1860)	farbige Steine intakt	Korrosion in Bereichen des Filigrans, keine GIM	
Sch 10	MHG-1911.296	Schmuckschließe (um 1850)	ausgeprägte Trübung an bernsteinfarbenen und roten facettierte Perlen	GIM an Draht	
Sch 11	MHG-1912.23	Schmuckschließe, Filigranarbeit (2. Hälfte 19. Jh.)	farbige Steine intakt	Korrosion in weiten Bereichen des Filigrans, keine GIM	Abb. 5.1
Sch 12	MHG-2015-290	Schmuckschließe, Filigranarbeit	farbige Steine intakt	Korrosion in weiten Bereichen des Filigrans, keine GIM	
Sch 13	RMK-1964.79	Schmuckschließe, Filigranarbeit	blaue Cabochons, ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	
Sch 14	RMK-1964.80	Trachtenschmuck	blaue Cabochons, beginnendes Crizzling	GIM an Fassung, Silber	
Sch 15	MHG-2015-278	Ohrring	keulenförmiges blaues Glas, leichte Trübung	GIM an Fassung, Silber	
Sch 16	MHG-2015-275	Ohrringe	tropfenförmige blaue Gläser, leichte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	
Sch 17	MHG-2015-277	Ohrringe	tropfenförmige blaue Gläser, leichte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	Abb. 4.39
Sch 18	MHG-2015-251	Ohrringe	keulenförmige dunkle Gläser, leichte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	
Sch 19	MHG-2015-279	Ohrringe	keulenförmiges rosafarbenes Glas, leichte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	
Sch 20	MHG-2015-294	Ohrring	keulenförmiges hellblaues Glas, leichte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	
Sch 21	MHG-2015-244-0	Ohrringe	keulenförmiges hellblaues Glas, leichte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	
Sch 22	MHG-2015-247-0	Ohrring	tropfenförmiges blaues Glas, kaum Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	Abb. 4.45
Sch 23	MHG-2015-281-3	Ohrring	weiß-opakes Glasfragment, ausgeprägte Trübung	GIM an Fassung, Kupferlegierung	

Objektgruppe Schmuck (Sch): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
Sch 1	MHG-1903.2a-1	Fassung, blaue Perlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün)	
Sch 2	MHG-1903.87a-1	Fassung, türkiser Glasstein	1. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün) 1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
	MHG-1903.87a-2	Fassung, blaue Glassteine	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
Sch 3	MHG-1913.107-1	Fassung, türkise Perle	1. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün)	
Sch 4	MHG-1911.54-1	Fassung, blauer Stein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 5	MHG-1911.63-1	Filigran	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
Sch 6	MHG-1900,95b-1	Fassung, farbloses Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 7	MHG-11911.66-1	Filigran	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 8	MHG-2015-289-1	Filigran	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
Sch 9	MHG-1911.52-1	Filigran	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
Sch 10	MHG-1911.296-1	Draht, Perlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 11	MHG-1912.23-1	Filigran	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	2. schwache Banden bei 940 und 2935 → Acetatanionen
Sch 12	MHG-2015-290-1	Filigran	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
Sch 13	RMK-1964.79-1	Fassung, Schmuckstein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	1. Spektrum zeigt Bande bei 992 → Natriumsulfat
Sch 14	RMK-1964.80-1	Fassung, Schmuckstein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 15	MHG-2015-278-1	Fassung, blaues Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	1 und 2: Bestätigung durch XRPD-Analyse
Sch 16	MHG-2015-275-1	Fassung, blaues Glas	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
Sch 17	MHG-2015-277-1	Fassung, blaues Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
Sch 18	MHG-2015-251-1	Fassung, braunes Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natriumsulfat (weiß)	
Sch 19	MHG-2015-279-1	Fassung, violettes Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
Sch 20	MHG-2015-294-1	Fassung, hellblaues Glas	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Sch 21	MHG-2015-244-0-1	Fassung, hellblaues Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 3. unbekannt (weiß) WZ 1340-1386-1628-2843	3. WZ: 118m, 163s, 242w, 358w, 374w, 396w, 508m, 776w, 1049w, <u>1339vs</u> , 1374s, <u>1386vs</u> , 1573m, 1600w, <u>1628m</u> , 2735w, <u>2847s</u> , 2876sh, 2976w, 3563br → Zn-Verbindung C
Sch 22	MHG-2015-247-0-1	Fassung, blaues Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß) 3. unbekannt (weiß) WZ 1340-1386-1628-2843	WZ: 118m, 161s, 239m, 358w, 374w, 396w, 512m, 777w, 1049w, <u>1340s</u> , 1374s, <u>1386vs</u> , 1573m, 1600w, <u>1629s</u> , 2176w, 2735w, <u>2849s</u> , 2882sh, 2978w, 3563br 3. → Zn-Verbindung C
Sch 23	MHG-2015-281-3-1	Fassung, weißliches Glas	1. unbekannt (grün) WZ 930-1073-1350-2930 2. Alkali-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün)	1. WZ: 172, 391m, 468m, 711w, 745m, 932m, 1073vs, 1351s, 1380sh, 1505br, 1615br, 2844br, 2934m, Zn:Cu:Na 7:6:3, 3% K (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung 2. WZ: 216br, 307m, 340w, 419w, 511m, 626w, 670vw, 767w, 940vs, 1022vw, 1359w, 1376vw, 1422m, 1435m, 1466w, 1550w, 1593w, 1651vw, 2841sh, 2935vs, 2982m, 3013sh Cu:K:Na ca. 2:1:1, Zn um 2% (REM-EDX)

Objektgruppe Schmuck (Sch): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
Sch 24	MHG-2015-281-5	Ohrring	Glas verloren	Metallring stark korrodiert	
Sch 25	MHG-133.00	Rosenkranz	bernsteinfarbene facettierte Perlen, leichte Trübung	GIM an Draht	
Sch 26	GNM-KI-3323	Schmuckschließe	opak dunkler Stein zeigt ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	Abb. 4.26
Sch 27	GNM-KI-517	Gürtel	orangefarbene Steine zeigen leichte Trübung	Bleilegierung der Fassung korrodiert, nicht auf Glaskontakt beschränkt	Abb. 4.35
Sch 28	GNM-KI-2022	Halskette	türkisen Cabochons zeigen beginnendes Crizzling	GIM an Fassung	Abb. 3.22
Sch 29	GNM-KI-3227	Brautkopfschmuck (2. Hälfte 19. Jh.)	orangefarbene Steine zeigen leichte Trübung	GIM an Fassung	
Sch 30	GNM-KI-4841	Brautkopfschmuck (2. Hälfte 19. Jh.)	bernsteinfarbene Steine zeigen ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	Abb. 4.23
Sch 31	GNM-4994	Halskette	gelbe Steine zeigen ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	Abb. 4.27
Sch 32	GNM-KI-2011	Ohrringe	türkise Cabochons zeigen ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	Abb. 3.32
Sch 33	GNM-KI-5095	Schmuck (schildförmig)	roter Stein zeigt ausgeprägtes Crizzling und starke Trübung	GIM an Fassung	
Sch 34	GNM-KI-14635	Schmuckschließe	roter Stein zeigt beginnendes Crizzling und starke Trübung	GIM an Fassung	
Sch 35	GNM-KI-9016	Schmuckschließe	roter Stein zeigt beginnendes Crizzling	GIM an Fassung	
Sch 36	GNM-KI-6190	Hemdsperle	bernsteinfarbene Steine zeigen ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	
Sch 37	GNM-KI-9066	Schmuckschließe, Filigranarbeit	gelbe Steine zeigen ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	
Sch 38	GNM-T-6195	Schmuckschließe	blaue Perle zeigt ausgeprägtes Crizzling	GIM an Draht	
Sch 39	GNM-T-3197	Gürtelschließe (?)	schwarzer Stein zeigt ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung	Abb. 4.43
Sch 40	GNM-T-6431	Halskette	violetter Stein zeigt beginnendes Crizzling	GIM an Fassung	
Sch 41	GNM-BA-2900	Rosenkranz	rote Glasperlen zeigen starke Trübung	GIM an Perle aus Silberfiligran	Abb. 3.33
Sch 42	GNM-KG-645	Marienkrone (13.–16. Jh.)	beigefarbene Cabochons zeigen raue Oberfläche	GIM an Fassung	Abb. 5.7

Objektgruppe Schmuck (Sch): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
Sch 24	MHG-2015-281-5-1	Creole, Glas	1. Alkali-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün)	vgl. MHG-2015-281-3-1
Sch 25	MHG-133.00-1	Draht/Perle bernsteinfarben	1. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün)	
Sch 26	GNM-KI-3323-1	Fassung, dunkler Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (gelb-grün, hydr.) 2. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 3. ohne Spektrum (gelb)	3. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 1:1 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung
Sch 27	GNM-KI-517-1	Fassung, oranger Stein	1. Hydrocerussit (weiß)	1. ergänzende XRD Analyse (DBM)
Sch 28	GNM-KI-2022-1	Fassung, türkise Cabochons	1. unbekannt (gelb-grün) 2. unbekannt (blau-grün)	1. grün-gelbe Kristalle, Cu:K ca. 9:7 (REM-EDX) 2. WZ: 275m, 322w, 350w, 442w, 500w, 580w, 778m, 871m, 930w, 1055w, 1119w, 1278w, 1359w, 1467m, 1600br, 2160br, 2760br, 2840sh, 2864s, 2936m Cu:Na:K ca. 4:1:1 (REM-EDX) vgl. GNM-KI-3227-1
	GNM-KI-2022-2	Fassung (Zn-reiche Legierung), türkise Cabochons	1. unbekannt (weiß) WZ 285-381-779-1335-1619-2868	WZ: 139s, <u>285vs</u> , <u>381s</u> , <u>779s</u> , 1057m, 1311sh, <u>1333s</u> , 1350sh, 1370m, 1376sh, 1384m, 1601m, <u>1618s</u> , <u>2867vs</u> , 2999br, Zn:K:Na ca. 4:5:3 (REM-EDX) → Zn-Verbindung B
Sch 29	GNM-KI-3227-1	Fassung, orangefarbene Steine	1. ohne Spektrum (gelb-grün) 2. unbekannt (blau-grün)	1. gelbe-grüne Kristalle, Cu:K ca. 1:1 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung 2. identisch mit GNM-KI-2022-1 Phase 2
Sch 30	GNM-4841-1	Fassung, bernsteinfarbener Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün, hydr.) 2. ohne Spektrum (gelb)	2. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 1:1 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung
Sch 31	GNM-4994-1	Fassung, gelbe Steine	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün, hydr.) 2. ohne Spektrum (gelb)	2. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 4:3 (REM-EDX) → K-Cu-Verbindung
Sch 32	GNM-KI-2011-1	Fassung, türkise Cabochons	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. unbekannt (weiß) WZ 285-381-779-1335-1619-2868	2. WZ: 139s, <u>282vs</u> , <u>381s</u> , <u>779s</u> , 1057m, 1311sh, <u>1333s</u> , 1350sh, 1370m, 1376sh, 1384m, 1601m, <u>1618s</u> , <u>2867vs</u> , 2999br Zn:K:Na ca. 3:4:2 (REM-EDX) → Zn-Verbindung B
Sch 33	GNM-KI-5095-1	Fassung, roter Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün, hydr.) 2. Natrium-Kupferformiat (grün, hydr.) 3. ohne Spektrum (gelb-grün)	3. gelb-grüne Kristalle, ohne Elementaranalyse
Sch 34	GNM-KI-14635-1	Fassung, roter Stein	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Sch 35	GNM-KI-9016-1	Fassung, roter Stein	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Sch 36	GNM-KI-6190-1	Fassung, bernsteinfarbener Stein	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Sch 37	GNM-KI-9066-1	Fassung, gelber Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün, hydr.) 2. ohne Spektrum (gelb)	2. gelbe Kristalle, Cu:K ca. 7:6 → K-Cu-Verbindung
Sch 38	GNM-T 6195-1	Draht, blaue Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 39	GNM-T-3197-1	Fassung, schwarzer Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (weiß) WZ 285-381-779-1335-1619-2868	2. WZ: 139s, <u>282vs</u> , <u>383s</u> , <u>781s</u> , 1063m, 1311sh, <u>1335s</u> , 1350sh, 1371m, 1376sh, 1385m, 1396m, 1594sh, 1601m, <u>1619s</u> , 2748sh, 2760m, 2800w, <u>2868vs</u> , 2999m, 3576w Zn:K ca. 1:2 – 2:3 (REM-EDX) → Zn-Verbindung B XRPD: unbekannt Verbindung
Sch 40	GNM-T-6431-1	Fassung, violetter Stein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 41	GNM-BA-2900-1	Filigran, rote Perle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Sch 42	GNM-KG-645-1	Fassung, Glasstein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	

Objektgruppe Schmuck (Sch): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
Sch 43	SNM-ohne-1	Hutnadel	bernsteinfarbener Stein zeigt leichte Trübung	GIM an Fassung aus einer Kupferlegierung	Abb. 3.35
Sch 44	SNM-ohne-2	Hutnadel	farbloser Stein zeigt beginnendes Crizzling	GIM an Fassung aus einer Silberlegierung (?)	Abb. 3.36
Sch 45	SNM-ohne-3	Hutnadel	farbige Steine leicht getrübt	GIM an Fassung aus einer Kupferlegierung	
Sch 46	SNM-LM-40741	Hutnadel	farbige Steine leicht getrübt	GIM an Fassung aus einer Kupferlegierung	
Sch 47	MHK-Sch-58b	Nadel	grünes Glas zeigt leichte Trübung	GIM an Fassung aus einer Kupferlegierung	Abb. 4.15
Sch 48	MHK-ohne-1	Ring	rote Gemme leicht getrübt	GIM an Fassung	
Sch 49	MHK-1987.55	Anhänger (19. Jh.)	roter Stein wirkt intakt	Schmuck	
Sch 50	MEN-83.4.1a	Ohring, Tunesien	farbige Perlen zeigen starke Trübung und Ausblühungen	GIM an silberfarbener Legierung	
Sch 51	MEN-69.15	Halskette, Tunesien	siehe MEN-83.4.1a	GIM an silberfarbener Legierung	
Sch 52	MEN-53.2.19	Stirncollier, Marokko	blauer und blau-grüner Stein zeigen leichte Trübung	GIM an silberfarbener Legierung	
Sch 53	MEN-III.A.559	Halskette	rote Perlen leicht getrübt	GIM an silberfarbener Legierung	
Sch 54	MEN-III.A.564	Halskette	bernstein- und türkisfarbene Perlen leicht getrübt	GIM 3 an Draht	
Sch 55	SKD-IV74	Glasedaillon, vor 1659	blaues Glas zeigt Schlieren	GIM an Silberrahmen	Abb. 5.6

Objektgruppe Schmuck (Sch): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
Sch 43	SNM-ohne-1-1	Fassung, Nadelkopf	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. nicht auswertbar
	SNM-ohne-1-2	Fassung, Nadelkopf	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. nicht auswertbar Zn:Na ca. 5:2, geringer Cu und K Anteil
Sch 44	SNM-ohne-2-1	Fassung, Nadelkopf	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. nicht auswertbar Zn:Na ca. 5:3 (REM-EDX)
Sch 45	SNM-ohne-3-1	Fassung, Nadelkopf	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
Sch 46	SNM-LM-40741-1	Fassung, Nadelkopf	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. nicht auswertbar Zn:Na ca. 5:2 (REM-EDX)
Sch 47	MHK-Sch-58b-1	Fassung, Nadelkopf	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün)	2. WZ: 208, 313m, 340w, 425vw, 509m, 624w, 768m, 924sh, <u>940vs</u> , 1033vw, 1056vw, 1363m, 1430br, 1549vw, 1592vw, 1657vw, 2730vw, 2844w, 2875w, <u>2936vs</u> , 3000sh, 3430w Na:Cu ca. 1:1, 3 % Zn (REM-EDX)
	MHK-Sch-58b-2	Fassung, Nadelkopf	1. unbekannt (weiß) WZ 933-1375-2865-2936	1. WZ: 229s, 287w, 366m, 382sh, 495w, 613w, 680w, 782w, 797w, <u>934s</u> , 1061w, 1347m, <u>1376vs</u> , 1413sh, 1624w, 1669w, 2718br, 2787w, 2837sh, <u>2866s</u> , <u>2935s</u> , 3420br Zn:Na ca. 1:1, 2% Cu (REM-EDX) → Zn-Verbindung A XRPD: unbekannte Verbindung
Sch 48	MHK-ohne-1-1	Fassung, Gemme	1. unbekannt (blau-grün)	WZ: 174w, 288w, 450sh, 485vs, 950br, 3325br, 3562vs Cu:Na ca. 4:1 (REM-EDX)
Sch 49	MHK-1987.55-1	Fassung, Schmuckstein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 50	MEN-83.4.1a-1	Ohring, Glasperlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. WZ: 403w, 775v, 1064w, 1368m, 1387vs, 2684w, 2779w, 2775br
	MEN-83.4.1a-2	separat in Schublade	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	siehe MEN-83.4.1a-1
	MEN-83.4.1a-3	separat in Schublade	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 51	MEN-69.15-1	Amulett, Glasperlen	1. unbekannt (weiß)	1. WZ: 227 264, 386m, 766m, 1069m, 1336m, 1390m, 1426m, 1611m, 1668m, 2781w, 2887sh, 2902vs, 3011w, 3400br
	MEN-69.15-2	Amulett, Glasperlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. vgl. MEN-69.15-1
	MEN-69.15-3	Glasoberfläche	1. Natriumformiat, Phase II b (weiß)	
Sch 52	MEN-53.2.19-1	Fassung, blauer Stein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	MEN-53.2.19-2	Fassung, blau-grüner Stein	2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Sch 53	MEN-III.A.559-1	Amulett, Glasperle	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
Sch 54	MEN-III.A.564-1	Draht, Perlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
Sch 55	SKD-IV74-1	Glas, Rahmen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	

Tab. 8.10: Objektgruppe Knöpfe (KN): Beschreibung und Analyseergebnisse

Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
KN 1	SNM-LM92626	Knöpfe	schwarz opakes Glas, Schlieren und Auflagerungen	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung	Abb. 3.37
KN 2	SNM-LM92627	Knöpfe (19. Jh.)	schwarz opakes Glas, Schlieren und Ausblühungen	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung	
KN 3	SNM-LM92629	Knöpfe	schwarz opakes Glas, Schlieren und Ausblühungen	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung, sehr starke Korrosion	Abb. 3.38
KN 4	SNM-LM92630	Knopf	schwarz opakes Glas, wirkt intakt	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung	
KN 5	SNM-LM92631	Knöpfe	schwarz opakes Glas, leichte Trübung, beginnendes Crizzling	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung	Abb. 4.47
KN 6	SNM-LM92645	Knöpfe	weiß opakes Glas, wirkt intakt	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung	Abb. 4.48
KN 7	SNM-LM92647	Knöpfe	bräunlich opakes Glas, leicht getrübt	GIM an Ösen aus einer Kupferlegierung	

Objektgruppe Knöpfe (KN): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
Kn 1	SNM-LM-92626-1	Ösen, Glas	1. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-1073-2930	1. WZ: 382w, 444w, 710w, 740w, 772w, 928m, 1073vs, 1355s, 1382sh, 2859br, 2934m, 3592w Zn:Cu:Na ca. 10:3:4 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
	SNM-LM-92626-2	Ösen, Glas	1. unbekannt (hell-grün) WZ 930-1350-1073-2930 2. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-(1073)-2930	1. WZ: 400br, 700w, 765w, 932w, 1075vs, 1352m, 2859br, 2930w, 2980vw, 3582w Zn:Cu:Na ca. 13:4:2 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung 2. WZ: 395br, 736w, 765w, 932m, 1060m, 1349m, 1390sh, 2858br, 2934m Zn:Cu:Na ca. 5:2:2 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 2	SNM-LM-92627-1	Ösen, Glas	1. unbekannt (hell-grün) WZ 930-1350-(1073)-2930 2. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-1073-2930	1. WZ: 380m, 472br, 735br, 930m, 1065s, 1351s, 1380sh, 1605br, 2855br, 2933s 2. WZ: 377br, 497br, 622w, 670w, 774m, 935s, 1064m, 1354s, 1384m, 1600br, 1700w, 2743br, 2862m, 2936s Zn:Cu:Na ca. 7:1:2 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 3	SNM-LM-92629-1	Ösen, Glas	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-1073-2930	2. WZ: 385w, 652w, 769w, 929m, 1068s, 1360s, 2710br, 2815br, 2934m Zn:Cu:Na ca. 5:1:3 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
	SNM-LM-92629-2	Ösen, Glas	1. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-(1073)-2930	1. WZ: 378w, 703vw, 731vw, 765vw, 929w, 1064m, 1356s, 2934m Zn:Cu:Na ca. 5:1:3 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 4	SNM-LM92630-1	Ösen, Glas	1. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-1073-2930 2. unbekannt (hell-grün) 3. unbekannt (weiß) WZ 930 – 1073- 1350 – 2930	1. WZ: 380s, 467m, 711w, 751w, 930w, 1073vs, 1356s, 1380sh, 1600br, 2858br, 2936w, 3360br → Cu-Zn-Verbindung 2. WZ: 940w, 1073w, 1366m, 2930w Zn:Na ca. 7:9, geringer Cu Anteil (REM-EDX) → (Cu)-Zn-Verbindung 3. WZ: 369w, 426w, 742vw, 742vw, 765vw, 935w, 1073s, 1356s, 1385sh, 1460w, 1603br, 2850br, 2938m, 3580w Zn:Cu:Na ca. 6:2:1 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 5	SNM-LM92631-1	Öse, Glas	1. Chalkonatronit (blau-grün) 2. unbekannt (weiß, nadelig) WZ 930-1350-1073-2930	2. WZ: 380s, 460m, 706vw, 736vw, 928w, 1072vs, 1356s, 1380sh, 2847br, 2934w Zn:Cu:Na ca. 10:3:5 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 6	SNM-LM92645-1	Ösen, Glas	1. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-(1073)-2930	1. WZ: 496m, 619w, 647w, 667w, 778br, 933s, 1076sh, 1082vs, 1350s, 1414sh, 1590br, 2720br, 2820br, 2850br, 2932s, 2980sh 1. Cu:Zn:Na:K ca. 9:5:2:2 → Cu-Zn-Verbindung
	SNM-LM92645-2	Ösen, Glas	1. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün) 2. unbekannt (hell-grün) WZ 930-1350-1073-2930	2. WZ: 383m, 469m, 708vw, 753w, 929m, 1071vs, 1602br, 2932m Zn:Cu:Na ca. 3:2:1 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 7	SNM-LM-92647-1	Ösen, Glas	1. unbekannt (blau-grün) 2. unbekannt (weiß) WZ 930-1350-1073-2930	1. WZ: 520w, 540w, 765w, 902w, 929m, 1064br, 1364s, 1456m, 1625br, 1696w, 2824br, 2934m → Cu-Carboxylat (?) 2. WZ: 149, 220, 377m, 500br, 617w, 705vw, 734vw, 776vw, 933m, 1059s, 1353s, 1382sh, 1600br, 2740br, 2860br, 2932m Zn:Na 7:2, geringer Cu Anteil (REM-EDX) → (Cu-)Zn-Verbindung

Objektgruppe Knöpfe (KN): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
KN 8	SNM-LM92649	Knöpfe	schwarz opakes Glas, weiße Ausblühungen	GIM an Ösen, Kupferlegierung	
KN 9	SNM-LM93875	Knöpfe	schwarz opakes Glas, leichte Trübung	GIM an Ösen, Kupferlegierung	
KN 10	SNM-LM-93887	Knopf	schwarz opakes Glas, leichte Trübung	GIM an Öse, Kupferlegierung	Abb. 4.41
KN 11	GNM-ohne-1	Knopfpaar, Trachtenzubehör	rote transparente Cabochons, beginnendes Crizzling	GIM an Fassung, Silberlegierung	Abb. 3.39
KN 12	GNM-1908	Knopfpaar	farbloses Glas, erscheint intakt	Bleilegierung, gesamte Metalloberfläche korrodiert	Abb.3.40

Tab. 8.11: Objektgruppe Miniaturmalerei (MM) auf Pergament, Elfenbein und Papier: Beschreibung und Analyseergebnisse					
MM 1	SNM-LM2582.f	Porträtminiatur, Pergament (1800–1810)	Glas zeigt beginnendes Crizzling, innen Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen, Vergoldung geschädigt	Abb. 3.43
MM 2	SNM-LM4283	Porträtminiatur, Pergament (19. Jh.)	leichte Trübung, innen Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen	
MM 3	SNM-LM4284.1.2	Porträt H. Schweizer, Pergament	Tropfenbildung an Außenseite	GIM an Messingrahmen, Vergoldung stark geschädigt	
MM 4	SNM-LM4587	Porträt Hartmann Füssli, Elfenbein	Tropfenbildung an Innenseite	GIM an Messingrahmen, Vergoldung geschädigt	Abb. 3.41
MM 5	SNM-LM-8917	Porträtminiatur, Elfenbein (19. Jh.)	starke Trübung	GIM an Messingrahmen, Vergoldung stark geschädigt	
MM 6	SNM-LM24143	Porträt Veronika Schinz-Scheuchzer, Elfenbein (um 1810)	Tropfenbildung an Innenseite	GIM an Messingrahmen, Vergoldung geschädigt	
MM 7	SNM-LM24215	Porträt Martin Müller (um 1820)	leichte Trübung, innen Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen	

Objektgruppe Knöpfe (KN): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse /Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
KN 8	SNM-LM-92649-1	Trägerplatte, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
	SNM-LM-92649-2	Trägerplatte, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natriumbleicarbonathydroxid (weiß)	2. 1057 Bande, Hydroxylbande nicht sichtbar
KN 9	SNM-LM-93875-1	Öse, Glas	1. unbekannt (weiß) WZ 930 – 1073 – 1350 – 2930	1. WZ: 268w, 390m, 463w, 705vw, 776vw, <u>933m</u> , <u>1073vs</u> , <u>1354m</u> , 1382br, 2850br, <u>2933m</u> , 3591w Zn:Cu:Na:K 10:3:3:2 (REM-EDX) → Cu-Zn-Verbindung
KN 10	SNM-LM-93887-1	Öse, Glas	1. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930 – 1073 – 1350 – 2930 3. unbekannt (weiß) WZ 933 – 1074 – 2864 – 2937	1. WZ: 207, 313m, 340sh, 427vw, 511m, 624w, 673vw, 769w, 925sh, <u>941vs</u> , 1024vw, 1052vw, 1089vw, 1365m, 1420br, 1545vw, 1592vw, 1655vw, 2730vw, 2846w, 2870w, <u>2936vs</u> , 3000sh Cu:Zn:Na 10:2:7 (REM-EDX) 2. WZ: 473w, <u>933w</u> , <u>1072s</u> , <u>1374s</u> , 1380sh, 1600br, 2860br, <u>2933w</u> → Cu-Zn-Verbindung 3. WZ: 227s, 287w, 363m, 382sh, 495w, 613w, 680w, 780w, 797w, <u>933s</u> , 1061w, 1346m, <u>1376vs</u> , 1412sh, 1624w, 1669w, 2718br, 2787w, 2837sh, <u>2865s</u> , <u>2935s</u> , 3420br Zn:Cu:Na ca. 5:5:9 (REM-EDX) Zn-Verbindung A XRPD: unbekannte Verbindung
KN 11	GNM-ohne-1-1	Fassung, roter Stein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
KN 12	GNM-1908-1	Fassung, Glassteine	1. weiß (keine Messung)	XRPD: Hydrocerussit
Objektgruppe Miniaturmalerei (MM) auf Pergament, Elfenbein und Papier: Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
MM 1	SNM-LM-2582.f-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-2930	1. Bande bei 984 → Kaliumsulfat, S Anteil ca. 5% (REM-EDX) 2. WZ: 502br, 617w, 650vw, 670vw, 763br, 933m, 1060br, 1083m, 1352s, 1390sh, 1600br, 2742br, 2842br, 2932s, 3500br → bas. Cu-Carboxylat, Cu:Zn:K ca. 10:4:3 (REM-EDX)
MM 2	SNM-LM-4283-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
MM 3	SNM-LM-4284.1.2-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
MM 4	SNM-LM-4587-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (weiß) WZ 930-1073-1350-2930	2. WZ: 474br, 752br, 932w, 1072s, 1347m, 1374m, 1587br, 2705w, 2796w, 2856w, 2932w, 3585w → Cu-Zn-Vverbindung
	SNM-LM-4587-2	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1073-1350-2930	1. Bande bei 984 → Kaliumsulfat 2. WZ: 384w, 461w, 750br, 928w, 1072vs, 1351s, 1380sh, 1609br, 2759br, 2854br, 2934w → Cu-Zn-Vverbindung
MM 5	SNM-LM-8917-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930	2. WZ: 489br, 940br, 1050w, 1085w, 1352s, 1386sh, 1595br, 2725br, 2846m, 2934m → Cu-Carboxylat, Cu:Zn:K ca. 6:2:1 (REM-EDX)
MM 6	SNM-LM-24143-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (weißl.) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 520w, 770w, 930w, 1060w, 1350vs, 1375sh, 1425w, 1580w, 2805w, 2850w, 2935w, 3580m → bas. Cu-Carboxylat
MM 7	SNM-LM-24215-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 505br, 772w, 933m, 1065m, 1355s, 1355s, 1380sh, 1580br, 2730br, 2850m, 3934s, 3550br → bas. Cu-Carboxylat Cu:Na ca. 7:2 (REM-EDX)

Objektgruppe Knöpfe (KN): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
MM 8	SNM-LM-14686	Porträtminiatur, Elfenbein (1800–1850)	leichte Trübung, innen Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen	
MM 9	SNM-LM-20477	Hüftbild eines Offiziers (1827–1836)	innen starke Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen	
MM 10	SNM-LM-29266	Porträtminiatur (um 1800)	leichte Trübung, beginnendes Crizzling	GIM an Messingrahmen	
MM 11	SNM-LM-55885	Porträtminiatur, Elfenbein (1804)	Crizzling, innen Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen	
MM 12	SNM-LM-111995	Porträt Regula Lavater-Usteri (um 1790–1800)	leichte Trübung, beginnendes Crizzling	GIM an Messingrahmen	
MM 13	MHG-1900.113h	Porträt Prof. Johann Luis, Papier (um 1770)	ausgeprägtes Crizzling, Tropfenbildung innen	GIM an Messingrahmen, Vergoldung geschädigt	Abb. 3.42
MM 14	MHG-1916.130	Porträt unbekannter Herr, Elfenbein	leichte Trübung, Tropfenbildung innen	GIM 2 an Messingrahmen	
MM 15	MHG-1912.439	Porträt Carl Gottlieb Berger	leichte Trübung, Tropfenbildung innen	GIM an Messingrahmen	
MM 16	MHG-1913.264	Porträt Henriette Gerlach, Elfenbein	beginnendes Crizzling, Tropfenbildung	GIM an Messingrahmen	
MM 17	MHG-1912.452	Rosalie Cohen mit Sohn Albert	Tropfenbildung innen und außen	GIM 2 an Messingrahmen	

Tab. 8.12 Objektgruppe Daguerreotypen (DA): Beschreibung und Analyseergebnisse

DA 1	MHG-1936.89	Dr. med. August Schneider (2. Drittel 19. Jh.)	Deckglas stark getrübt, Auflagerungen an Innenseite	GIM auf Metallpassepartout	Abb. 3.44
DA 2	MHG-1954.20	Julius Schofield (um 1860)	Deckglas getrübt, Auflagerungen an Innenseite	GIM auf Metallpassepartout	
DA 3	MHG-1931.240	Eduard Dawid (2. Drittel 19. Jh.)	Deckglas stark getrübt, Auflagerungen an Innenseite	GIM auf Metallpassepartout	
DA 4	MHG-1928.12	Unbekannte Person (2. Drittel 19. Jh.)	Deckglas getrübt, Auflagerungen an Innenseite	GIM auf Metallpassepartout	

Tab. 8.13: Objektgruppe Taschenuhren (TU): Beschreibung und Analyseergebnisse

TU 1	MHG-1899.101b	Taschenuhr	leichte Trübung, Tropfen innen	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 4.36
TU 2	GNM-KI-9281	Taschenuhr	leichte Trübung, Tropfen innen	GIM an Silberlegierung	
TU 3	GNM-WI-801	Taschenuhr (19. Jh.)	Tropfen innen	GIM an vergoldeter Kupferlegierung, Lünette und Zeiger	Abb. 3.45
TU 4	GNM-WI-2031	Taschenuhr (19. Jh.)	starke Tropfenbildung innen	GIM an Silberlegierung	
TU 5	GNM-WI-950	Taschenuhr (1810–1830)	leichte Trübung, Tropfen innen	GIM an Lünette, Silberlegierung,	
TU 6	GNM-WI-ohne-1	Taschenuhr (19. Jh.)	leichte Trübung, Tropfen innen	GIM an Silberlegierung, Lünette, Zifferblatt und Emailmedaillon	Abb. 3.46

Objektgruppe Knöpfe (KN): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
MM 8	SNM-LM-14686-1	Rahmen, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
MM 9	SNM-LM-20477-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
MM 10	SNM-LM-29266-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-2930-OH	1. Bande bei 983 → Kaliumsulfat 2. WZ: 530br, 767w, 931w, 1052br, 1358s, 1388sh, 1600br, 2730br, 2860br, 2935m, 3569w → bas. Cu-Carboxylat Cu:Zn:K ca. 12:2:3, geringer S und Cl Anteil
MM 11	SNM-LM-55885-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	1. schwache Bande bei 936, Cu:Zn:K ca. 10:1:3 (REM-EDX)
MM 12	SNM-LM-111995-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	1. Bande bei 983 → Kaliumsulfat 2. WZ: 425w, 505w, 772w, 932m, 1058w, 1349vs, 1385sh, 1590br, 2705w, 2860w, 2932m, 3575w, → bas. Cu-Carboxylat
MM 13	MHG-1900.113h-1	Rahmen, Deckglas	1. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930	1. WZ: 302w, 425w, 512w, 620w, 767w, 937s, 1350s, 1420br, 1698w, 2930s → Cu-Carboxylat
MM 14	MHG-1916.130-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 294m, 325w, 412m, 713m, 931m, 1349m, 1423br, 1520br, 2850sh, 2930s Cu:Zn ca. 10:1 (REM-EDX) → Cu-Carboxylat
MM 15	MHG-1912.439-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
MM 16	MHG-1913.264-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
MM 17	MHG-1912.452-1	Rahmen, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
Objektgruppe Daguerreotypen (DA): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
DA 1	MHG-1936.89-1	Passepartout, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
DA 2	MHG-1954.20-1	Passepartout, Deckglas	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
DA 3	MHG-1931.240-1	Passepartout, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
DA 4	MHG-1928.12-1	Passepartout, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
Objektgruppe Taschenuhren (TU): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
TU 1	MHG-1899.101b-1	Lünette, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
TU 2	GNM-KI-9281-1	Lünette, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	2. Bande bei 992 → Natriumsulfat
TU 3	GNM-WI-801-1	Lünette, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 3. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	3. zusätzliche Bande bei 343 und 1072
TU 4	GNM-WI-2031-1	Lünette, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
TU 5	GNM-WI-950-1	Lünette, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (blau-grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 312w, 486w, 540w, 620w, 775w, 937s, 1050m, 1119m, 1353s, 1421m, 1480sh, 1580br, 2730w, 2856w, 2932s, 3580m → bas. Cu-Carboxylat
TU 6	GNM-WI-ohne-1-1	Lünette, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	

Tab. 8.14: Objektgruppe Brillen (BR): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
BR 1	SNM-LM-36094	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (1850–1900)	Schlieren	GIM an versilberte Kupferlegierung	
BR 2	SNM-LM-36095	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (1850–1900)	leichte Trübung	GIM an versilberte Kupferlegierung	Abb. 3.48
BR 3	SNM-LM-71249	Lorgnette mit Schildpattgehäuse (1900–1910)	leichte Trübung und Tropfenbildung	GIM an versilberte Kupferlegierung	
BR 4	SNM-LM-87042	Brille (19. Jh.)	leichte Trübung und Schlieren	GIM an versilberte Kupferlegierung	
BR 5	HMB-1902.110	Lorgnette mit Perlmuttergehäuse (Mitte 19. Jh.)	leichte Trübung	GIM an Kupferlegierung, vergoldet	Abb. 3.49
BR 6	HMB-1931.111	Richardson Brille (nach 1797)	leichte Trübung	GIM an Kupferlegierung	Abb. 3.47

Tab. 8.15: Objektgruppe optischen Instrumente (OI): Beschreibung und Analyseergebnisse					
Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
OI 1	SNM-DEP-2264	Fernrohr	Schlieren, Tropfen innen	GIM an versilberte Kupferlegierung	
OI 2	SNM-LM-16972	Opernglas (1840–1860)	Schlieren, Tropfen innen	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 3.51
OI 3	SNM-LM-44182	Opernglas (um 1900)	leichte Trübung	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	
OI 4	GNM-WI-1452	Taschenmikroskop (18.–19. Jh.)	ausgeprägtes Crizzling	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	Abb. 3.50
OI 5	GNM-WI-ohne-2	Prisma	ausgeprägtes Crizzling	GIM an Messingoberfläche	Abb. 3.52

Objektgruppe Brillen (BR): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
BR 1	SNM-LM-36094-1	Gestell, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
BR 2	SNM-LM-36095-1	Gestell, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
BR 3	SNM-LM-71249-1	Gestell, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
BR 4	SNM-LM-87042-1	Gestell, Glas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (weiß)	1. Bande bei 2932 intensiver als Referenz, zusätzliche Banden bei 934 und 1435 2. WZ: 196m, 507w, 906w, 1365m, 1459m, 1700m, 1760w, 2820w
BR 5	HMB-1902.110-1	Gestell, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
BR 6	HMB-1931.111-1	Gestell, Glas	1. unbekannt (weiß) WZ 1340-1386-1552-2843	1. WZ: 162s, 243w, 352w, 378w, 402w, 513m, 778w, 1053w, 1301sh, 1340vs, 1375s, 1386vs, 1574m, 1597w, 1628s, 2734w, 2846s, 2877sh, 2980w, 3563br, 2980br, 3560br Zn:Cu:Na ca. 11:5:2 (REM-EDX) → Zn-Verbindung C

Objektgruppe optischen Instrumente (OI): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
OI 1	SNM-DEP-2264-1	Rahmenfläche	1. Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (grün)	1. WZ: 213m, 314m, 342sh, 426vw, 508m, 625w, 674vw, 769w, 925sh, <u>942vs</u> , 1361m, 1429br, 1550w, 1595w, 2854w, 2876m, <u>2936vs</u> , 3000sh, Cu:Na ca. 5:4 (REM-EDX)
	SNM-DEP-2264-2	Metall, Linse	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 405w, 536w, 620w, 765w, <u>933m</u> , 1070w, <u>1349m</u> , 1400br, 1570br, <u>2930m</u> , <u>3580br</u> → bas. Cu-Carboxylat
OI 2	SNM-LM-16972-1	Fassung, Linse außen rechts	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün)	
	SNM-LM-16972-2	Fassung, Linse außen links	1. unbekannt (grün, hydr.)	WZ: 181w, 254w, 410w, 1060w, 1301w, 1350s, 1370sh, 1447m, 1563w, 2722w, 2806w, 2853s, 2930, 3575w
	SNM-LM-16972-3	Linse innen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. unbekannt (weiß)	2. WZ: 135vs, 158w, 198w, 244s, 306w, 770 w, 1072w, 1057vs, 1368vs, 2717w, 2829m, 2858sh, 2951w Na:Cu:Zn ca. 6:1:1 (REM-EDX)
OI 3	SNM-LM-44182-1	Fassung, Linse außen	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	schwache Bande bei 992 → Natriumsulfat
OI 4	GNM-WI-1452-1	Montierung, Linse	1. Kupfertrihydroxidformiat (blau-grün) 2. unbekannt (hell-grün) WZ 930-1073-1350-2930	2. WZ: 390m, 438w, 475w, 503w, 710w, 750w, 931w, 1073vs, 1351m, 1500br, 2825br, 2931w Zn:Cu ca. 2:1, geringer Kalium Anteil
OI 5	GNM-WI-ohne-2	Montierung, Prisma	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Kaliumsulfat (weiß)	1. Banden bis 800 nicht gut differenzierbar, schwache Bande bei 983 → Kaliumsulfat

Tab. 8.16: Objektgruppe Verschiedenes (VE): Beschreibung und Analyseergebnisse

Nr.	Museum / Objektnummer	Objekt / Datierung	Beschreibung Glas	Metall	Anmerkung
VE 1	MHK-BII.45	Filigran-Kästchen (17. Jh., Steine 18. Jh.)	blaue und schwarze Steine, ausgeprägtes Crizzling	GIM an Fassung aus vergoldetem Silber	Abb. 53
VE 2	MHG-49.03	Schmuckschatulle	weiße und gelbliche Perlen mit ausgeprägtem Crizzling; türkise Perlen mit leichter Trübung	GIM an Messingperlen, stark korrodiert	Abb. 54
VE 3	MHG-1930.218	Zunftschildständer	türkise Perlen, leichte Trübung	GIM an Messingperle	
VE 4	MHG-ohne-1	Dose mit Porträt-Medaillon	Deckglas, Tropfen innen	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	
VE 5	SNM-SW-1010	Dose mit Porträt-Medaillon	Deckglas, Tropfen innen	GIM an vergoldeter Kupferlegierung	
VE 6	SNM-LM-94198	Thermometer	Tropfenbildung innen	GIM an Messinghülse	Abb. 55
VE 7	UZH.PB-ohne-1	Probenglas, Sammlung biologischer Präparate	beginnendes Crizzling, Ausblühungen innen	GIM an Messingklammer	
VE 8	CMOG- 2009.4.127	Lampe (fluid burning lamp) (Mitte 19. Jh.)	opak blaues Glas, ausgeprägtes Crizzling	verschiedenes	

Objektgruppe Verschiedenes (VE): Beschreibung und Analyseergebnisse (Fortsetzung)				
Nr.	Probennummer	Probenposition	Ramananalyse / Farbe	Banden / Interpretation / Ergänzung zur Ramananalyse
VE 1	MHK-BII.45-1	Deckel: Fassung, Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. Alkali-Kupfer-Acetat-Carbonat (blau-grün) 3. Alkali-Kupfer-Acetat-Carbonat (weiß, nadelförmig)	2. WZ: 188, 222m, 303m, 340vw, 420vw, 510m, 625w, 679vw, 767w, <u>939vs</u> , 1022vw, 1060vw, 1353m, 1427br, 1465vw, 1555vw, 1590w, 1650vw, 2730vw, 2837w, <u>2931vs</u> , 2980w, 3005sh, Cu:K:Na ca. 2:1:1 (REM-EDX) 3. WZ: 186, 222m, 306m, 340vw, 420vw, 508m, 623w, 679vw, 767w, <u>938vs</u> , 1022vw, 1060vw, 1355m, 1416br, 1465vw, 1555vw, 1593w, 1650vw, 2730vw, 2833w, <u>2930vs</u> , 2980w, 3005sh, Cu:K:Na ca. 2:1:1 (REM-EDX)
	MHK-BII.45-2	Schmalseite: Fassung, Stein	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
	MHK-BII.45-3	Rückseite: Fassung, Stein	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (grün) WZ 930-1350-2930-OH	2. WZ: 180, 250w, 418w, 520w, 750br, <u>928m</u> , <u>1349vs</u> , 1371sh, 1570w, 2720w, 2806m, <u>2930m</u> , <u>3577w</u> → bas. Cu-Carboxylat
VE 2	MHG-49.03-1	Metallperle, Glasperlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	ergänzende XRPD-Messung
	MHG-49.03-2	Metallperle, Glasperlen	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün)	
VE 3	MHG-1930.218-1	Metallperle, Glasperlen türkis	1. Natrium-Kupferformiat (grün)	
VE 4	MHG-ohne-1-1	Rahmen, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Natrium-Kupferformiat (grün)	
VE 5	SNM-SW-1010-1	Rahmen, Deckglas	1. Natrium-Kupferformiat (blau-grün) 2. Kupfertrihydroxidformiat (grün)	
VE 6	SNM-LM-94198-1	Montierung, Glas	1. Natrium-Kupferformiat (grün) 2. Zinkformiat-Dihydrat (weiß)	
VE 7	UZH.PB-ohne-1-1	Klammer, Glas	1. Kupfertrihydroxidformiat (grün) 2. unbekannt (weiß) WZ 1340-1386-1552-2843	2. s.u. → Zn-Verbindung C
	UZH.PB-ohne-1-2	Klammer, Glas	1. unbekannt (weiß) WZ 1340-1386-1628-2843	1. WZ: 252w, 380w, 506m, 744w, <u>1339s</u> , 1374s, <u>1386vs</u> , 1576w, <u>1629m</u> , 1696w, 2733m, <u>2846m</u> , Zn:Cu:Na ca. 10:4:3 (REM-EDX) → Zn-Verbindung C
VE 8	CMOG-2009.4.127-1	Montierung, Glas	1. blau-grün, keine Messung	1. Natrium-Kupferformiat (XRPD)

8.3 Vergleich von Messdaten

8.3.1 XRPD-Daten zur Strukturbestimmung von Natrium-Kupferformiat

Dinnebier 2015		Trentelman et al. 2002		(Fortsetzung)			
d_{calc}	I_{calc}	I_{Tr}	d_{Tr}	d_{calc}	I_{calc}	I_{Tr}	d_{Tr}
8,7398	36	34	8,734	1,9427	1	1	1,948
7,5895	100	100*	7,588	1,9282	0,5	<1(sh)	1,936
		<1	6,379	1,8925	0,6	2	1,892
6,0657	2	2	6,068	1,8901	0,6		
5,6389	7	10	5,643	1,8839	2		
4,9226	4	5	4,929	1,8661	1		
4,7922	1	2	4,796	1,851	3	3	1,853
		<1	4,658	1,8416	3		
4,3699	1	1	4,373	1,8228	1	1	1,827
4,2126	1	1(sh)	4,221	1,8041	0,5	<1	1,809
4,1655	6	7	4,171	1,7925	1	1*	1,797
4,0953	2	2	4,102	1,7641	3	2	1,769
3,6832	2	2	3,69	1,748	0,7	1	1,755
3,5236	1	1	3,528	1,7115	3	5	1,713
3,46	9	10	3,467	1,7069	6		
3,4138	11	11	3,419	1,7062	0,9		
3,229	2	2	3,234	1,6895	3	2	1,695
3,1639	1	2	3,17	1,6772	4	2*	1,682
3,0151	7	11	3,022	1,6546	0,5		
2,9787	7	11	2,986	1,6523	1	1	1,658
2,9364	4	5	2,943	1,6269	2	1	1,631
2,9133	0,5			1,5959	0,6		
2,8536	31	28*	2,86	1,5856	2		
2,8195	0,6			1,582	3		
2,7728	1	1	2,773	1,5814	6	4*	1,585
2,6737	1			1,5722	3		
2,6643	7	10	2,664	1,5694	1		
2,6522	8			1,5583	2		
2,6171	3	2	2,622	1,5354	0,8		
2,5627	3	3	2,563	1,5179	0,9	1	1,522
2,5485	2			1,5164	1		
2,423	9	6	2,429	1,4939	0,5		
2,3941	4	3	2,399	1,4894	1	1	1,494
2,3161	5	6	2,32	1,4682	0,5		
2,3047	2			1,4586	0,6	<1*	1,467
2,2673	12	9*	2,269	1,4449	1	1*	1,445
2,2574	9			1,4372	1		
2,1894	1,45	2	2,193	1,4268	3		
2,185	0,8			1,4255	0,8		
2,119	5	4	2,124	1,4077	1		
2,0827	4	5	2,088	1,4024	0,7		
2,0815	1			1,402	2	2*	1,406
2,0606	4	4	2,066	1,3997	2		
2,0513	0,6			1,3968	2		
2,0477	0,4	1*	2,041	1,368	1		
2,0296	1,6			1,3651	3	1*	1,369
1,9858	0,8	1	1,992	1,3647	0,5		
1,9661	0,9	1	1,974				

Tab. 8.17: Vergleich der XRPD-Daten von $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die berechneten Daten (d_{calc} , I_{calc}) der theoretischen Kristallstruktur (Dinnebier et al. 2015) stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten an Korrosionsprodukten. Im Vergleich dazu stehen die d-Werte und Intensitäten der XRPD-Messungen von Trentelman et al. (2002: 220). Auch diese Datensätze zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Proben von Trentelman enthalten keine anderen kristallinen Korrosionsphasen. In der kalkulierten Struktur fehlen nur zwei Reflexe (6.379 und 4.658), die jedoch eine Intensität unter 1 % aufweisen (Größenordnung Rauschen). Drei Beugungsmaxima (rot markiert) zeigen eine etwas höhere Intensität, hier kann es sich jedoch um einen normalen statistischen Fehler der Messung handeln (Eggert 2015).

8.3.2 IC-Untersuchung von Natrium-Kupferformiat

Objekt, Probe	begleitende Korrosionsphasen
Brautkrone, vPSt ohne-2	
Brautkrone: FMVS-14399-1	
Brautkrone: FMVS-14399-2	
Ohrring: MHG-2015-277	Zinkformiat-Dihydrat
Ohrring: MHG-2015-278	Zinkformiat-Dihydrat
Ohrring: MHG-2015-275-0	Zinkformiat-Dihydrat
Trachtenschmuck: MHG-1912-23-2	Kupfertrihydroxidformiat

Tab. 8.18: Übersicht der Proben für die IC-Messungen

Probe	Einwaage	Vol	Formiate	Acetate	Anteil Acetat
	g	ml	µg/ml	µg/ml	%
vPSt ohne 2	0,00378	25	52,36	3,78	6,73
FMVS-14399-1	0,00117	25	19,70	0,99	4,78
FMVS-14399-2	0,00603	25	89,26	3,05	3,30
MHG-2015-277	0,00218	25	33,30	1,37	3,96
MHG-2015-278	0,00084	25	10,70	0,80	6,99
MHG-2015-275-0	0,00053	25	7,45	0,65	8,03
MHG-1912-23-2	0,00131	25	16,91	4,34	20,43

Tab. 8.19: Ergebnisse der IC-Untersuchungen (Die Lösungen wurden mit 1 µl/ml HCl angesäuert.)

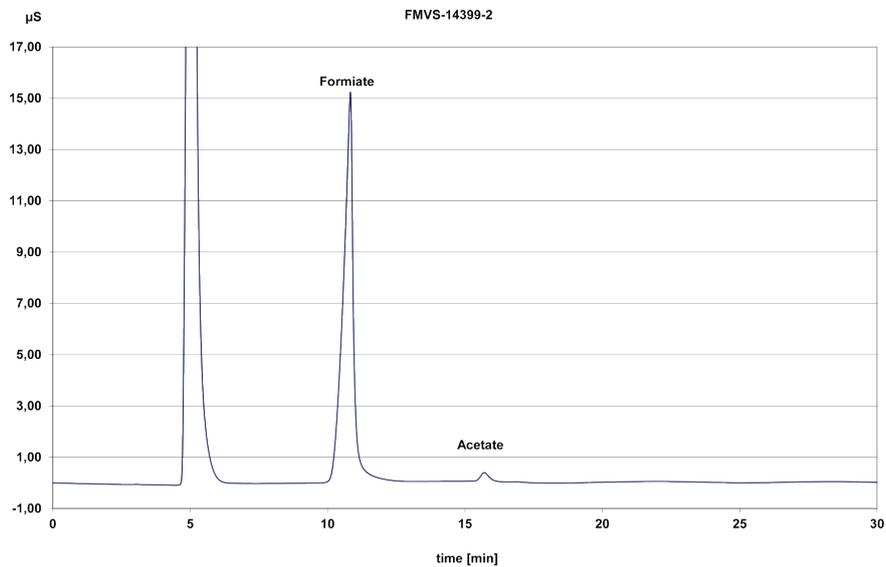


Abb. 8.1: IC-Messung der Probe FMVS-14399-2 (BK 32)

8.3.3 Datenvergleich Chalkonatrit und basisches Natrium-Kupfercarbonat

Vergleich von XRPD-Daten

Chalkonatrit ICDD 71-1490 (berechnet aus Halow und Simonsen 1975)		Bas. Na-Cu-Carbonat ICDD 28-1084 (Sengupta und Nandi 1974)		Chalkonatrit ICDD 22-1458 (Erdös 1969)		(Fortsetzung)					
d	Rel, I [%]	d	Rel, I* [%]	d	Rel, I [%]	d	Rel, I [%]	d	Rel, I* [%]	d	Rel, I [%]
8,0472	2,1			8,06	30	2,2854	0,9			2,28	30
7,8257	15,2			7,82	50	2,2661	7,3	2,260	14	2,26	60
6,9020	99,9			6,90	100	2,2577	5,7				
5,5795	4,3			5,59	40	2,2330	1,9			2,238	30
5,1632	41,0			5,18	70	2,2291	1,8				
4,8479	1,9			4,85	30	2,2147	3,6			2,21	40
4,8111	2,2			4,81	30	2,1971	1,6			2,20	30
4,5707	7,9			4,57	40	2,1832	0,2				
4,2056	9,5			4,21	40	2,1724	1,3			2,17	30
4,1660	55,2	4,187	55,2*	4,18	80	2,1591	0,6			2,16	20
4,1100	19,1	4,101	17	4,10	50	2,1526	1,0			2,15	20
4,0236	1,4			4,05	20	2,1306	4,4	2,132	9,9	2,135	40
3,9129	2,9			3,91	30	2,1139	0,1				
3,7953	2,3			3,80	30	2,0994	0,6				
3,6734	37,4	3,678	39	3,68	90	2,0830	20,2	2,082	14	2,082	60
3,6380	6,2			3,63	40	2,0691	11,0	2,063	7,7	2,061	60
3,4510	10,7	3,453	33	3,45	40	2,0517	2,6			2,050	40
3,4085	3,3			3,41	30	2,0456	2,3				
3,3588	6,3	3,361	5,5	3,37	40					2,015	30
3,2935	0,7			3,29	10	2,0116	14,2	2,012	11	2,010	60
3,1677	0,6			3,17	20	2,0015	3,5			1,999	30
3,1263	4,7	3,123	7,2	3,12	40	1,9900	7,1			1,991	60
3,0500	0,4			3,04	10	1,9824	1,0			1,982	20
3,0036	13,5	3,002	17	3,00	50	1,9680	1,1			1,969	30
2,9782	2,8			2,98	40	1,9564	0,2				
2,9618	0,4					1,9505	0,8			1,953	20
2,9094	7,0			2,91	50	1,9437	0,4				
2,8903	14,9	2,891	19	2,89	60	1,9282	0,5			1,928	20
2,8520	24,3	2,849	19	2,852	70	1,9153	5,8	1,915	2,8	1,917	50
				2,847	50					1,910	30
2,7822	2,8			2,78	30	1,8976	5,8			1,898	50
				2,690	30	1,8835	0,1	1,883	3,3		
2,6762	7,2	2,676	19	2,673	50	1,8709	0,6				
2,6637	1,8					1,8598	2,9			1,860	40
2,6347	1,9			2,63	20	1,8480	8,3	1,847	5,5	1,848	60
2,6148	7,5	2,608	8,3	2,612	40	1,8385	1,4			1,839	30
2,6086	6,9			2,605	40	1,8326	0,4				
2,5833	1,4			2,59	20	1,8306	0,4				
2,5422	1,0					1,8225	0,9			1,821	30
2,5304	8,8			2,53	60	1,8150	0,9			1,818	30
2,5152	9,6	2,515	11	2,51	60	1,8043	0,8				
2,4690	0,5					1,7979	2,5			1,800	40
2,4555	5,0	2,456	5,5	2,46	40	1,7667	6,0	1,765	8,3		
2,4493	2,5			2,45	20	1,7519	1,0				
2,4306	14,5	2,428	11	2,43	60	1,7434	3,0				
2,4239	8,9			2,425	40	1,7335	5,6				
2,4055	2,9			2,405	30	1,7255	2,4	1,725	8,3b		
2,3985	3,8	2,396	2,8	2,395	40	1,7222	5,5				
2,3085	0,2			2,31	20	1,7112	2,2				
2,3007	0,2					1,7060	2,8	1,707	2,8		

Tab. 8.20: Vergleich von XRPD-Daten von basischem Natrium-Kupfercarbonat mit berechneten Werten für Chalkonatrit (links) und gemessenen Werten als ICDD-Eintrag 22-1458 (rechts). Graue Felder: nicht gemessene Bereiche, b = broad, *I normalisiert auf höchstes Beugungsmaximum, das zum besseren Vergleich auf 52,2 % gesetzt wurde (Eggert et al. 2016)

Vergleich von IR-Daten

bas. Na-Cu-Carbonat (Nandi u. Sengupta 1973* Sengupta u. Nandi 1974**)	Chalkonatronit (Nandi u. Sengupta 1973)	Chalkonatronit (Taravel et al. 1974)	Chalkonatronit-Referenz (ATR-FTIR)
488-494 (b, m) ** 490 (m) *	490 (m)	500 (m)	
457-566 (b, m) ** 562 (m) *	562 (m)	570 (m)	567 (m)
	630 (w)	645 (f)	636 (sh)
680 (s)	695 (m)	700 (m)	695 (m)
748 (s)	750 (s)	750 (F)	752 (m)
848 (s)	848 (s)	855 (F)	852 (m)
1047 (s)	1047 (s)	1055 (m)	1052 (m)
1063 (s) ** 1063 (m) *	1063 (m)	1070 (m)	1070 (m)
1325 (s)	1320 (s)	1330 (tF)	1318 (s)
1350 (d, s)	1350 (d)	1355 (tF)	1352 (m)
1380 (d, s)	1380 (d)	1385 (tF)	
1530 (s)	1525 (s)	1525 (tF)	1518 (s)
1600 (s)	1600 (s)	1605 (F)	1601 (s)
--- [6] 1625 (m) *	1625 (m)		
1640 (w)	1645 (w)		1648 (w)
1670 (s) **-1670 (m) *	1670 (m)	1675 (m)	1670 (w)
2125-2250 (b, w)	2310 (w)		
	2900 (w)		
3200 (s)	3200 (s)	3220 (F)	3212 (m)
3340-3400 (b, sh) ** 3375 (sh) *			
3430 (s)	3425 (s)	3450 (F)	3443 (m)
3500 (s) **-3550 (s) *	3550 (s)	3570 (F)	3569 (m)
3630 (sh)			
s: strong; m: medium; b: broad; sh: shoulder; w: weak; d: doublet		Abkürzungen nicht erklärt: tF: très fort (≈vs)?; F: fort (≈s)? f: faible (≈w)?	

Tab. 8.21: Banden der IR-Spektren von basischem Natrium-Kupfercarbonat im Vergleich zu Chalkonatronit

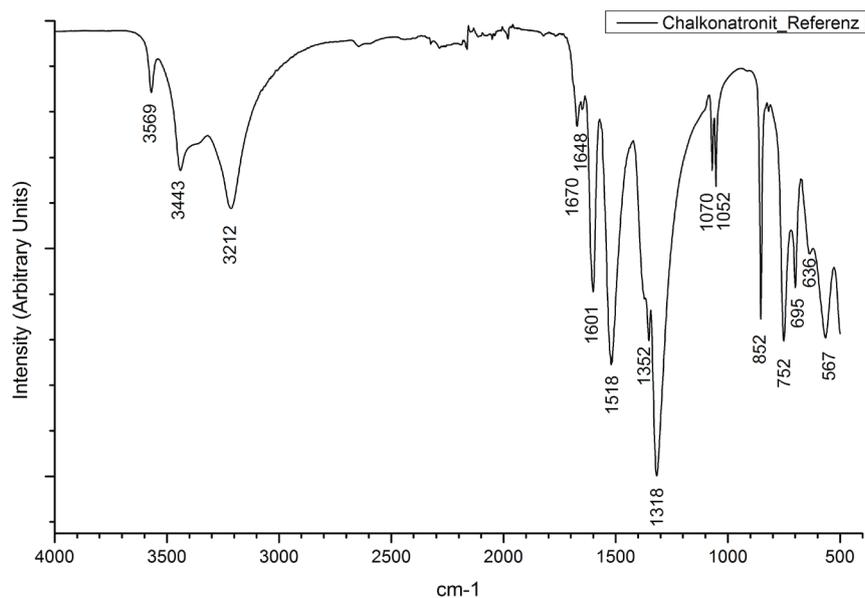


Abb. 8.2: ATR-FTIR-Spektrum von Chalkonatronit ¹⁹

¹⁹ Durchführung der Messung: J. Schultz, Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart

8.3.4 Raman-Daten zu Kupfer-Carboxylaten

Kupfer II acetat Monohydrat (Chaplin et al. 2006, 227)	Kupfer II acetat Monohydrat (Merck Chemikalien, reinst)	[Cu CH ₃ COO] ₂ · Cu(OH) ₂ · 5H ₂ O (Chaplin et al. 2006, 227)	Verdigris 2 (Bell et al. 1997, 2172)	Zweites Liebenauer-Kreuz (GSE 3) AM-12125-1	Burgunderuhr (GSE 4) GNM-HG-9771-1	Glasgefäß (HG 3) MHK-KPBIX/I.101a-1	Flakon (HG 4) MHK-SM4.2.1273-1	Humpen (HG 8) KP BIX / I.113-1	Miniatur(MM1) SNM-LM-2582.f-1	Miniatur (MM 5) SNM-LM-8917-1	Miniatur (MM 6) SNM-LM-24143-1	Miniatur (MM 7) SNM-LM-24215-1	Miniatur (MM10) SNM-LM-29266-1	Miniatur (MM 12) SNM-LM-111995-1
178	181w													
212														
224	211w	214												
231	232w													
251														
295	295sh													
							302vw							
321	321m			340w				320w						
					374w			400w						425w
		474		468w										
		486					483vw			489br				
		501			503w			505br	502br				505br	505w
											520w		530br	
							542w							
683					676w									
		615	619vw	620w					617w					
		650		653m		647m			650vw					
			676w						670vw					
702	703w													
					783w	762w		761m	763br		770w	772w	767w	772w
937		935	939s	924s	934vs	922vs	934s	930m	933m	940br	930w	933m	931w	932m
948	948vs													
1051					1061w	1062br	1064vw	1060br	1060br	1050w	1060w	1065m	1052br	1058w
									1083m	1085w				
							1114w							
		1342												
1360	1361w	1353	1351w	1347m	1351vs	1351s	1351m	1353s	1352s	1352s	1350vs	1355s	1358s	1349vs
		1409			1374m	1412s		1386sh	1390sh	1386sh	1375sh	1380sh	1388sh	1385sh
1418	1419w	1429	1424m	1427m				1422br				1425w		
1439	1440w	1439		1448m										
1552		1552		1600vw	1577m				1600br	1595br	1580w	1580br	1600br	1590br
		2164			2712w	2710w		2718br	2742br	2725br		2730br	2730br	2705w
					2797m	2805w			2842br	2846m	2805w	2850m	2860br	2860w
					2847m	2855w	2870sh	2840br						
2939	2941vs	2936	2939vs	2936vs	2935vs	2931vs	2934m	2934br	2932s	2934m	2935w	3934s	2935m	2932m
2982		2988		2980w										
				3000w		3000sh								
3022		3020												
			3192m											
		3257												
		3405	3392vw											
							3400br							
3480			3476s											
		3517							3500 br					
		3579	3573s		3580m		3578w	3570w			3580m	3550br	3569w	3575w
		3612												

Tab. 8.22: Frequenzen und Intensitäten der Banden (cm⁻¹)
w: weak; m: medium; s: strong; vs: very strong; sh: shoulder; br: broad

Miniatur (MM13) MHG-1900.113h-1	Miniatur (MM 14) MHG-1916.130-1	Brautkrone (BK 4) SNM-IN7152.c-1	Brautkrone (BK 10) SNM-LM-190.3-1	Brautkrone (BK 15) SNM-LM-24247.1-1	Brautkrone (BK 18) SNM-LM-2468-1	Kugel (CBS 1) SNM-LM-70317.1-1	Kugel (CBS 2) SNM-LM-70317.2-2	Kugel (CBS 8) SNM-LM-70318.2-1	Kugel (CBS 10) SNM- LM-70321.1-1	Kopfreliquiar(RK 2) DMH-DS40-4	hl. Theodora (RK 6) ZKM-D-064-1	Fernrohr (OI 1) SNM-DEP-2264-2	Taschenuhr (TU 5) GNM-WI-950-1	Filigran-Kästchen (VE 1) MHK-BI.45-3
														180
											230			
														250w
	294m	281w												
302w														
	325w	335w		320br		334w	329m		327w		330		312w	
425w	412m							408w		400br		405w		
														418w
				477w	480br	468w	465w		475w		473m		486w	
			495m					508br		505br				
512w		535w		538m					542w			536w		520w
											546w		540w	
620w						616vw					617w	620w	620w	
											650w			
	713m													
767w		771w	774w	766m	770w		776w	770w	770w	772w		765w	775w	750br
937s	931m	930m	938m	936m	936m	936s	934m	931w	935m	938w	930vs	933m	937s	928m
		(983w)	(982m)				(992s)							
			1064w	1061m	1050w		1053w	1060br	1060w	1060w	1050w	1070w	1050m	
			1083w		1082w					1080w				
		1115w				1112w			1115w		1114m		1119m	
1350s	1349m	1348m	1351s	1359vs	1350s	1352s	1349m	1357m	1357m	1351m	1350m	1348m	1353s	1349vs
		1380sh	1383sh		1385sh					1380sh		1400br		1371sh
1420br	1423br			1429s	1440w	1423w	1420m	1420sh			1420m		1421m	
	1520br										1479sh		1480sh	
			1586br		1590br	1570br	1600m	1600br	1565br	1600br		1570br		1570w
		2740br	2729w		2720br				2165br				2730w	2720w
	2850sh	2853w	2840m	2860m	2855m	2860sh		2865sh	2845br	2840br	2850sh		2856w	2806m
				2882m										
2930s	2930s	2931m	2932m	2937m	2932m	2928s	2933s	2929m	2932m	2931m	2934vs	2930m	2932s	2930m
											3000sh			
		3578m	3450br	3573m	3500br	3575w	3580w		3587w	3550br	3575w	3580br	3580m	3577w

8.4 Laborversuche zur Synthese von Korrosionsprodukten

8.4.1 Natrium-Kupferformiat

Kristallisation aus Lösungen

Um Natrium-Kupferformiat zu synthetisieren, wurden in einer ersten Versuchsreihe Lösungen mit definiertem Kupfer-, Natrium-, Acetat- und Formiatanteil hergestellt. Es wurden folgende Lösungen verwendet: Natriumformiat NaHCO_2 (1 mol/l), Natriumacetat-Trihydrat $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mol/l) und Kupferformiat-Tetrahydrat, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mol/l aufgrund geringer Löslichkeit). Der Natriumanteil variierte zwischen 10 bis 90 %, der Acetatanteil zwischen 0 bis 20 %. Die Kristallisation erfolgte in Uhrengläsern bei Raumtemperatur. Das Ergebnis war nicht zufriedenstellend, da es sich bei den erstgebildeten Kristallen in keiner Lösung um Natrium-Kupferformiat handelte. Die Lösungen trockneten zum größten Teil gelartig ein und bildeten erst nach mehreren Wochen inhomogene Kristallformationen. Die Kristalle wurden stichprobenartig mittels Ramanspektroskopie untersucht. In den Kristallformationen aus Lösungen ohne Acetat mit einem Natriumanteil von 20 und 40 % konnten jedoch kleine Inseln grün-blauer Kristalle identifiziert werden, deren Spektren mit dem von Trentelman et al. 2002 publizierten übereinstimmt. Im Unterschied zeigt das Spektrum jedoch keine Bande bei 940 cm^{-1} (vgl. Abbildung 4.2). Die Kristalle waren für weitere Untersuchungen zu fein und inhomogen.

Als Umwandlungsprodukt aus Chalkonatronit

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Natrium-Kupfercarbonat Chalkonatronit (vgl. Anhang 8.4.2) im Exsikkator einer formaldehyd- und Ameisensäurereichen Atmosphäre bei Raumtemperatur ausgesetzt. Die Konzentration für jede Verbindung betrug etwa 200 ppmv bei 75 % relativer Feuchte und wurde nach den Vorgaben von Tétreault (2003: 247) eingestellt. Nach sechs Monaten hatten sich grüne und blau-grüne Kristalle gebildet, die von einem Hof aus weißen Kristallen umgeben waren. Ramanspektroskopisch konnten Natrium-Kupferformiat, Kupfertrihydroxidformiat und Natriumformiat Phase I (siehe Kapitel 4.13) identifiziert werden. Die Analyse der beiden erstgenannten Verbindungen wurde mithilfe der XRPD am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bestätigt. Aufgrund der zu geringen Menge gelang der Nachweis von Natriumformiat nicht.

Der Versuch wurde mehrmals durchgeführt und es muss einschränkend eingeräumt werden, dass er nur bedingt reproduzierbar ist. In einigen Fällen bildete sich lediglich eine gelartige Substanz, eine Kristallbildung blieb jedoch aus.

Als Korrosionsprodukt auf Kupferblechen

Die Synthese von Natrium-Kupferformiat gelang ebenfalls in einer dritten Versuchsreihe. Kupferbleche wurden mit Schleifpapier (Körnung 600) geschliffen, mit Ethanol entfettet und anschließend mit einer 1 mol/l Sodalösung benetzt. Nach 6 Monaten in der oben beschriebenen formaldehyd- und Ameisensäurereichen Atmosphäre bildeten sich Natrium-Kupferformiat Kristalle, die mithilfe der Ramanspektroskopie und XRPD-Messungen identifiziert wurden.

8.4.2 Chalkonatronit

Vorschrift nach Gröger (1901: 429-432)

„[...] Für die Bildung von Natriumkupfercarbonat ist im Gegensatz zu jener des Kaliumdoppelsalzes neben saurem Natriumcarbonat auch normales erforderlich. Zur raschen und bequemen Darstellung des Natriumdoppelsalzes hat sich mir folgendes Verfahren am besten bewährt: Man löst 20 g wasserfreies Natriumcarbonat und 50 g Natriumhydrocarbonat in 700 g kalten Wassers auf, setzt 8 g Kupfervitriol, in 20 g Wasser gelöst, hinzu, schüttelt durch, filtriert in eine Krystallisirschale und lässt über Nacht stehen. Es scheiden sich hellblaue Kristallbüschel von Natriumkupfercarbonat aus. Man giesst die Mutterlauge ab, schlämmt mit der filtrierten Mutterlauge die sehr geringe Menge basischen Kupfercarbonats, welches als lockerer Beschlag an der Wand der Schale sich abgelagert hat, von den Krystallen ab (was sehr leicht gelingt), bringt diese auf porösen Ton und lässt an der Luft trocknen. [...]“

Vorschrift nach Sengupta et al. (1974: 2479–2484)

50 ml Kupfer(II)-acetat (3,2 g) Lösung langsam in 250 ml Lösung aus Na_2CO_3 (25 g) und NaHCO_2 (10 g) unter ständigem Rühren. Der blaue Niederschlag wird nach 2 Stunden abfiltriert und getrocknet.

8.4.3 Basisches Natrium-Kupfercarbonat

Vorschrift nach Sengupta et al. (1974: 2479–2484)

50 ml Kupfer(II)-acetat (3,2 g) Lösung zu 250 ml NaHCO_2 (10 %). Hellblaue nadelförmige Kristalle werden nach 30 Minuten abfiltriert, gewaschen (2x) und zwischen Filterpapier getrocknet.

8.4.4 Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat

Chalkonatronit wurde im Exsikkator einer essigsäurereichen Atmosphäre (500 ppmv) bei 75 % relativer Feuchte und Raumtemperatur ausgesetzt. Nach 3 Monaten konnte mithilfe der μ -Ramanspektroskopie Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat identifiziert werden. Das Produkt ist mit einer zweiten Korrosionsphase durchsetzt, wobei es sich wegen des stöchiometrischen Überschusses an Na^+ um Natriumacetat handeln könnte.

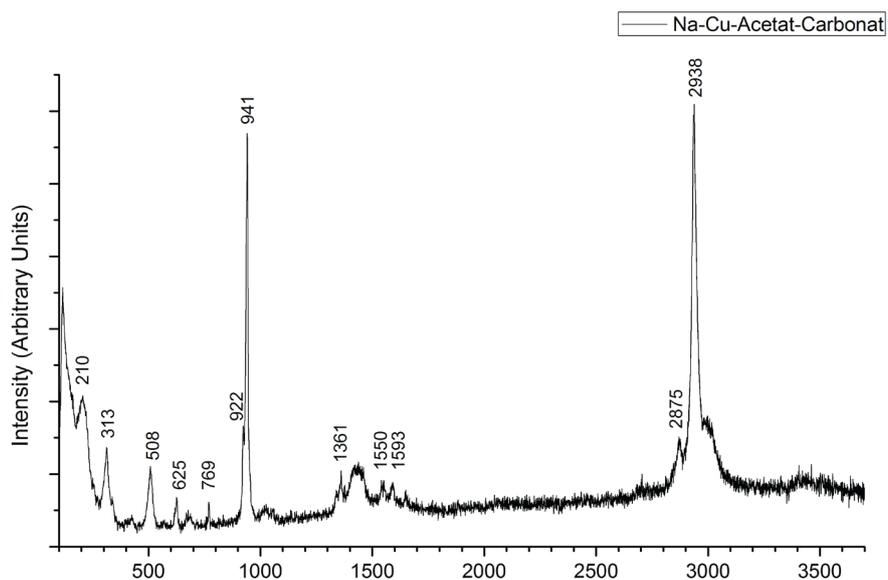


Abb. 8.3: Ramanspektrum von synthetischem Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat

8.4.5 Alkali-Bleicarbonathydroxide

Natrium-Bleicarbonathydroxid

Ein 2 x 1 cm großer Bleifolienabschnitt wurde zunächst mit einer Glasfaserbürste geschliffen und mit Aceton entfettet, anschließend in eine 1 mol/l Natriumcarbonatlösung gehängt. Nadelige Kristalle bildeten sich nach 10 Tagen.

Kalium-Bleicarbonathydroxid

Ein 2 x 1 cm großer Bleifolienabschnitt wurde geschliffen und entfettet (s.o.), anschließend in eine 2 mol/l Kaliumcarbonatlösung gehängt. Die Kristallbildung dauerte wesentlich länger als in der Natriumcarbonatlösung. Der Bleicoupon wurde nach 6 Monaten für die Analysen entnommen.

8.4.6 Verwendete Chemikalien und Metalle

Name	Reinheitsgrad	Hersteller / Artikelnummer
Ameisensäure	98 % zur Synthese	Carl Roth GmbH & Co. KG 4742.1
Blei (Folie)	zur Analyse	Merck KGaA 107365
Essigsäure	100 % zur Analyse	Carl Roth GmbH & Co. KG 3738.1
Formaldehydlösung	≥ 37 % zur Synthese	Carl Roth GmbH & Co. KG 7398.1
Kupfer (Blech)		Carl Roth GmbH & Co. KG 8540.1
Kupfer(II)-acetat Monohydrat	reinst	Merck KGaA 102710
Kaliumcarbonat Anhydrat	99 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG A 16625
Kupfer(II)-carbonat Dihydroxid	Cu 55 % min.	Alfa Aesar GmbH & Co. KG 033305
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	≥ 99,5 %, p.a., ACS, ISO	Carl Roth GmbH & Co. KG P024.1
Kupfer(II)-formiat Tetrahydrat	98 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG A18569
Natriumacetat Trihydrat	zur Analyse	Merck KGaA 6267
Natriumformiat	98 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG A 17813
Natriumcarbonat, wasserfrei	reinst	Merck KGaA 1.06398
Natriumchlorid	≥ 99,8 %	Carl Roth GmbH & Co. KG 0962.2
Natriumhydrogencarbonat	≥ 99,5 %, p.a., ACS, ISO	Carl Roth GmbH & Co. KG 6885.2

8.5 Glasanalysen

zu Probennummer, Farbe des Glases	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	CuO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Pb	SnO ₂	P ₂ O ₅	MnO	S
SNM-IN-156.3-2 gelb	70,7	10,8	7,87	9,63	n.b.	0,12	0,57	0,06	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.	0,34
vPST-ohne-1-7 transparent farblos	73,5	10,41	6,91	7,21	n.n.	0,07	1,28	0,04	0,37	n.n.	n.b.	0,15	0,08
vPST-ohne-1-11 farblos	70,4	18,51	5,45	2,88	0,34	0,08	1,87	0,4	n.n.	0,07	0,05	n.n.	n.b.

Tab. 8.23: Analyse der Glaszusammensetzung von Hohlglasperlfragmenten in Massenprozent, n = 1

Analysen der Glaszusammensetzung von einem opak-weißen Emailsplitter der Schnupftabakdose (LMW-G 8,360) und von zwei Glassplittern der Cabochons des Godehardschreins (DMH-390) sind dem Kapitel 5.2 zu entnehmen.

