

**28
DAYS
LATER**

Oddy-Tests an Proben von konservierten Nasshölzern

Semesterarbeit WS 2014/15

Beatrice Kraft

Betreuer: Dr. Gerhard Eggert

Esslingen, 10.03.2015

Dipl.-Rest. Margarete Eska

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung.....	3
2	THEORETISCHER TEIL	3
2.1	Konservierte Nasshölzer	3
2.1.1	KUR-Projekt	3
2.1.2	Konservierungsmittel und -methoden	4
2.2	Oddy-Test 3 in 1.....	19
3	EXPERIMENTELLER TEIL	20
3.1	Ziel und Umfang der Untersuchungen	20
3.2	Probenentnahme.....	21
3.3	Vorgehen beim Oddy-Test 3in1.....	23
3.4	Ergebnisse.....	26
3.4.1	Kiefer	26
3.4.2	Eiche	28
3.4.3	Blindproben I-III.....	30
3.4.4	PEG 2000 1-3	30
3.4.5	Zucker 1-3.....	30
3.4.6	Lactitol 1-3.....	31
3.4.7	Kauramin	31
	Proben 1 und 3.....	31
	Probe 2	31
3.4.8	Auffällige Korrosionsprodukte	31
3.5	Auswertung und Kritik.....	32
3.5.1	Holzvergleich	33
3.5.2	Bewertung der Ergebnisse der Holzproben	33
3.5.3	Einschätzung zur Lagerung des Probenmaterials zusammen mit Metallobjekten (nach Thickett und Green 1995, 150)	34

3.5.4	Kritik	35
3.6	Untersuchungen der Korrosionsprodukte.....	37
3.6.1	Versuche zur Identifikation des Blei-Korrosionsprodukts.....	37
3.6.2	Untersuchung des schwarzen, rußigen Korrosionsprodukts	40
4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	41
5	Literaturverzeichnis	42
6	Internetquellen	44
7	Anhang	45
7.1	Probehölzer	45
7.2	Metallcoupons nach 28 Tagen.....	49
7.3	Vergleich der Metallcoupons zwischen Nadel- und Laubholzproben.....	53
7.4	RAMAN-Spektren.....	57
7.5	Röntgendiffraktionsspektrum	58
7.6	Protokoll zum Oddy-Test der HTW Berlin	58
8	Abbildungsverzeichnis	63
9	Liste der verwendeten Materialien	64

1. Einführung

Im Bezug auf die Ausstellung von konservierten und restaurierten Objekten kommt seit einiger Zeit oft der sogenannte „Oddy-Test“ zum Einsatz. Dieser dient der Untersuchung von Vitrinen- und Restaurierungsmaterialien auf deren evt. korrosionsfördernde Wirkung bei Ausstellungsobjekten aus Metall. Konservierte Hölzer wurden diesem Test bisher noch nicht unterzogen, obwohl häufig Holzobjekte zusammen mit Metallobjekten präsentiert werden. Die Untersuchungen sollten mit unterschiedlich konservierten Hölzern und nichtkonservierten Holzproben durchgeführt werden. Dafür wurde mit dem *Römisch-Germanischen Zentralmuseum Mainz* zusammengearbeitet, speziell mit dem *Museum für Antike Schifffahrt*. Letzteres lagert und verwaltet nach der erfolgreichen Durchführung des KUR-Projekts ¹ die unterschiedlich konservierten Hölzer. Zusätzlich sollten die kostengünstigeren, wasserbasierenden Konservierungsmittel als solche getestet werden. Nach dem Ablauf der Testreihe nach 28 Tagen wurden die Proben ausgewertet und die Ergebnisse schriftlich festgehalten. Diese Ergebnisse stehen zur Ergänzung der Auswertung des KUR-Projekts für die KUR-Onlinedatenbank zur Verfügung.

2. THEORETISCHER TEIL

2.1.Konservierte Nasshölzer

2.1.1. KUR-Projekt

In Hinblick auf die Konservierung von Nassholz- und Eisenfunden, besonders unter dem Aspekt der Anwendbarkeit bei großen Fundmengen, gibt es diverse Lösungsansätze, bisher gab es aber keine umfassenden Vergleiche oder eine kritische Evaluierung jener Methoden. Das Projekt »Massenfunde in archäologischen Sammlungen« widmete sich diesem Problem und untersuchte bestehende Methoden auf Praktikabilität, (Folge-)Kosten und Effektivität, sodass Konservatoren und Restauratoren sie heute einfach miteinander vergleichen können. Das 3-jährige Projekt wurde im Rahmen des »Programms zur Konservierung und Restaurierung von mobilem Kulturgut« (KUR) beantragt und bewilligt (<KUR_allgemein>). Eine Hälfte des KUR-Projekts, welche vom Römisch-Germanischen Zentralmuseum in Mainz (RGZM) durchgeführt wurde, befasste sich mit der Nassholzkonservierung. Dabei sollten

¹ »Programm zur Konservierung und Restaurierung von mobilem Kulturgut« (KUR), eine Kulturstiftung des Bundes.

bestehende Verfahren zur Konservierung archäologischer Nassholzfunde anhand von Ergebnissen aus Versuchsreihen verglichen, bewertet und abschließend die Resultate in einer Datenbank zugänglich gemacht werden. Die Parameter für den Vergleich der Konservierungsmethoden wurden zusammen mit dem Brandenburgischen Landesamt für Denkmalpflege und dem Schweizerischen Landesmuseum terminiert. Anschließend wurden die aus geeigneten Großhölzern vorbereiteten Probekörper von unterschiedlichen Institutionen nach ihrem Konservierungsverfahren behandelt. Dabei waren beteiligt:

- Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege Zossen (PEG 2-stufig nach PEG-con)
- Archäologische Staatssammlung München (PEG 3-stufig)
- Dänisches Nationalmuseum Kopenhagen (PEG 1-stufig)
- Schweizerische Landesmuseum Zürich (Alkohol-Ether-Methode)
- Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz (Kauramin-Methode)
- Sächsisches Landesamt für Archäologie Dresden (Zuckerkonservierung)
- Texas University (silicone oil conservation)

Abschließend wurden die Hölzer zur Analyse des Konservierungserfolgs zurück an das RGZM gesandt (<KUR_Holz>). Da die Probekörper, welche in unterschiedlichen Holzarten und Abbaugraden vorlagen, von der jeweiligen Institution mit deren favorisierter Methode konserviert wurden, konnten sie untereinander uneingeschränkt verglichen werden. Nach der Auswertung und Vorstellung der Ergebnisse im Rahmen einer Fachtagung wurden die Probekörper archiviert und sollen zukünftig weiteren Untersuchungen, wie z.B. nach der Langzeitstabilität der Konservierungsmittel, zur Verfügung stehen. Dieser Umstand sollte für die Durchführung vergleichbarer Oddy-Tests genutzt werden.

2.1.2. Konservierungsmittel und -methoden

Im Folgenden sollen die verschiedenen Konservierungsmittel und -methoden kurz erläutert werden, mit denen die KUR-Hölzer behandelt wurden. Ausnahmen bildeten hier lediglich besonders große Probehölzer, bei denen aufgrund des hohen finanziellen Aufwandes die lösemittelbasierenden Konservierungsmethoden (Alkohol-Ether-Harz-Methode, silicon oil conservation) nicht angewendet worden sind. Dies betraf meist Eichenhölzer der Abbaustufe 3, welche somit als Untersuchungsmaterial für den Oddy-Test nicht in Frage kamen. Alle Hölzer wurden vor der Konservierung gewässert, um Holzabbauprodukte und eindiffundierte anorganische und organische Salze, Säuren und dergleichen auszuwaschen. Die Objekte

wurden dafür je nach Größe mehrere Wochen oder Monate in deionisiertes Wasser gelegt, damit nachfolgend eine hohe Diffusion mit Konservierungsmitteln ermöglicht werden konnte.

Polyethylenglycol - PEG (wasserbasierendes Konservierungsmittel)

Ab 1949 beantragte eine US-amerikanische Firma ein Patent, u.a. für die Nutzung des PEG zur Dimensionsstabilisierung von Holz, bei dem bereits die Anwendung der Molekülmassen von 200 bis 6000 beschrieben war (Patentschutz ab 1953). Dagegen wurde bereits 1952 in Schweden das Patent für die Dimensionsstabilisierung von saftfrischem Holz mittels einer PEG-Behandlung bewilligt. Kurze Zeit später führte der Umstand, dass PEG vollständig in Wasser löslich ist und dadurch Wasser in den Zellwänden von Nassholz vollständig ersetzen kann, 1957/58 zu ersten Einsatzversuchen als Konservierungsmittel durch Brorson Christensen am Dänischen Nationalmuseum (<KUR_PEG>).

Polyethylenglycol (Formel: $\text{H-[-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n\text{-OH}$) ist ein wasserlösliches Kunstwachs, welches durch die Polymerisation von Ethylenoxid während einer alkalischen oder aber sauren Katalyse gebildet wird. Bei Erreichen der gewünschten Molekülmasse kann die Polymerisation mit einer Säure oder aber leicht basischem Wasser abgebrochen werden. So kann das PEG in verschiedenen Kettenlängen und damit in unterschiedlichen Konsistenzen von flüssig bis fest hergestellt werden, wodurch es eine lumenfüllende oder nur zellwandstabilisierende Funktion im Holz erfüllen kann. Da es eine höhere Dichte als Wasser besitzt, verdrängt PEG das in den Zellen eingelagerte Wasser und bildet Wasserstoffbrückenbindungen mit den verbleibenden Kohlenhydraten, geht aber keine kovalenten Bindungen ein. Somit gilt die Tränkung als teilweise reversibel. Beim Entzug des restlichen Wassers stützt das PEG das degenerierte Holz von Innen und verhindert so das Schwinden und den Bruch des Objekts.

Man unterscheidet niedermolekulares PEG (Molekülmasse 200-600 g/mol), welches bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) flüssig bis pastenartig ist, und hochmolekulares PEG (Molekülmasse 1500-10000 g/mol), das bei Raumtemperatur wachsartig bis fest ist, da es einen höheren Schmelzpunkt besitzt (44-63 °C). Die kleinen Molekülketten können zwar besser in das Holz einwandern, doch bleibt dieses nach der Konservierung weich und empfindlich und die Holzoberfläche kann aufgrund der hygroskopischen Wirkung des

niedrigmolekularen PEGs feucht werden. Dagegen ist PEG mit großen Molekülketten fest und kaum hygroskopisch, doch dringt es schlecht bis gar nicht in das Holzinere ein. Daher wird bei der Konservierung eine maximale Molekülmasse von 4000 g/mol verwendet. Zusätzlich ist beim Einsatz von PEG 2000-4000 eine gründliche Vorreinigung der Hölzer notwendig, da diese nach Abschluss der Konservierung sonst ein sehr viel dunkleres Äußeres aufweisen.

2-stufige Konservierung mit PEG auf der Grundlage der "PEGcon-Berechnung" und anschließender Vakuumgefriertrocknung

Bei PEGcon handelt es sich um ein Computerprogramm von 1991, welches sich aus den früheren Forschungen von Cook und Grattan und deren Berechnungen zu einem 2-stufigen Tränkungsmodell entwickelte. Dabei werden die notwendigen Tränkkonzentration von PEG 200 (bzw. PEG 400) und PEG 3350 (bzw. 4000) bei einer anschließenden Vakuumgefriertrocknung ermittelt (<KUR_PEG>). Für die Kalkulation mit PEGcon werden folgende Parameter benötigt:

- Holzart
- rezente Dichte der Holzart in der für den europäischen Raum unübliche Raumdichtezahl R
- aktuelle Dichte des archäologischen Holzes als:
 - Raumdichtezahl R
 - maximaler Wassergehalt u_{\max} oder
 - Gewicht unter Wasser und an der Luft
- Wassergehalt des Holzes bei Fasersättigung

Diese Tränkungsart hat sich als ein Standard in der Nassholzkonservierung durchgesetzt, so auch seit Ende der 1990er Jahre im Brandenburgischen Landesamt für Denkmalpflege Zossen, wo ein Teil der Hölzer mit PEG 400 und PEG 3350 konserviert wurde. Ein Nachteil des Rechenmodells ist die Nivellierung unterschiedlicher Holzdichten bedingt durch verschiedene Abbauzonen im Objekt, wodurch ein Durchschnittswert ermittelt werden muss. Von Vorteil ist, dass mit dem PEGcon-Programm auch alternative Konzentrationen berechnet werden können, falls keine Möglichkeit der Gefriertrocknung besteht (<KUR_PEG_2-stufig>).

Die Tränkung des archäologischen Holzes erfolgt in großen Edelstahlbecken oder in mit Folie ausgeschlagenen Kisten. Zunächst wird mit der wässrigen Lösung des niedermolekularen PEG 400 begonnen, wobei die Konzentration stufenweise in 5%-Schritten bis zur maximalen Endkonzentration erhöht wird. Diese Konzentrationssteigerung von maximal 5% ist notwendig, da sonst ein Zellkollaps und Schwindungserscheinungen des Holzes auftreten können. Anschließend wird ebenfalls in 5%-Schritten höhermolekulares PEG 3350 zugesetzt, wobei die Konzentration des niedermolekularen PEG konstant gehalten wird. Auf eine Beheizung wird hierbei meist verzichtet, um einer thermischen Degradation des höhermolekularen PEG vorzubeugen. Die Dauer jeder Konzentrationsstufe richtet sich nach Größe und Erhaltungszustand der Objekte und beträgt zwischen 4 und 10 Wochen, wodurch sich Gesamttränkzeiten von einem Jahr und mehr ergeben. Die Gesamtkonzentration des PEGs in der Lösung überschreitet dabei nicht 45%, da sonst die eutektische Temperatur² zu stark absinkt. Das würde bei der anschließenden Gefriertrocknung, bei der die Temperatur in der Vakuumkammer unterhalb der eutektischen Temperatur liegen muss, zu Problemen führen. Ist die Temperatur höher, taut das Holz auf und das Wasser verdampft relativ schnell, was zu Zellkollaps und Volumenveränderung führen kann. Daher ist bei großen Objekten (ab 10 cm \varnothing) eine Temperatur von ca. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ notwendig, welche nur knapp unterschritten werden sollte, um die Trocknungszeit von ca. 3 Monaten nicht unnötig zu verlängern (<KUR_PEG_2-stufig>).



Abb. 1: Kiefernholz 2-stufig mit PEG 400 und PEG 3350 konserviert

Anschließend an die Konservierung müssen oberflächliche Überschüsse des höhermolekularen PEGs mit warmem Wasser oder Ethanol getränkten Tupfern oder auch mittels einer Heißluftpistole (ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) entfernt werden (<KUR_PEG_2-stufig>).

1-stufige Tränkung mit 40%-iger PEG 2000-Lösung und anschließender Gefriertrocknung

Ende der 1990er Jahre zeigten Studien am Dänischen Nationalmuseum, dass die Festigkeit höhermolekularen PEGs sowohl im gefrorenen als auch gefriergetrockneten Zustand schon

² Erstarrungspunkt der Tränklösung.

durch geringe Zusätze von niedermolekularem PEG 200 drastisch reduziert wird. Des Weiteren wird die Verwendung niedermolekularen PEGs bei anschließender Vakuumgefrierdrying seit 2005 kritisch beurteilt, da die eutektische Temperatur von unter -50 °C nicht erreicht wird und so die Lösung nicht gefriert. Daher wird am Dänischen Nationalmuseum bei der Nassholzkonservierung lediglich das höhermolekulare PEG 2000 in einer 1-stufigen Tränkung verwendet (<KUR_PEG>).

Bei der Tränkung werden die gereinigten Hölzer in eine 10%-ige PEG Lösung eingelegt, welche aus Gesundheitsgründen keinerlei Biozide mehr enthält. Die Konzentration wird in drei Schritten um jeweils 10% auf 40% erhöht, wobei die Dauer jeder Konzentrationsstufe wieder abhängig von Holzart, Objektgröße und vom Abbaugrad ist. Da die Lösung bei Raumtemperatur flüssig ist, ist keine Beheizung notwendig, doch kann die Badtemperatur bis auf 50 °C erhöht werden, um die Diffusionsvorgänge zu beschleunigen. Darauf sollte aber, wenn möglich, verzichtet werden, um eine thermische Degradation des langkettigen PEG zu verhindern (<KUR_PEG_1-stufig>).



Abb. 2: Kiefernholz 1-stufig mit PEG 2000 konserviert

Nach der Tränkung werden die Hölzer ggf. mit frischer, klarer PEG-Lösung abgewaschen, zum Schutz vor Trocknungsschäden während der Kühl- und Gefrierphase mit Folie abgedeckt und in einer kühlbaren Gefrierdrying-Anlage eingefroren. Danach können die Folien entfernt werden, um anschließend die Vakuumpumpe zu aktivieren. Die Trocknung wird bei -30 °C unterhalb der eutektischen Temperatur durchgeführt, wobei die Dauer der Gefrierdrying von der Objektgröße und der Porosität abhängig ist. Nach der Trocknung muss wieder der weiße PEG-Überschuss entfernt werden, wie bereits oben beschrieben (<KUR_PEG_1-stufig>).

3-stufiges Tränkungsmodell mit PEG 400, 1500 und 4000

Bis zum Beginn der Konservierung werden die gereinigten Hölzer in deionisiertem Wasser gelagert unter Zugabe eines Biozids zur Vermeidung von Algen- oder Pilzbefall. Hierbei wird

entweder Dodigen 226³ oder Borax⁴ verwendet. Zwischenzeitlich werden die Objekte für die Konservierung nach Abbaugrad, Holzart und Materialstärke gruppiert und anhand dessen das Konzept und die Behandlungsdauer festgelegt (<KUR_PEG_3-stufig>).

Zunächst werden die Hölzer mehrere Wochen bei 40 °C Badtemperatur mit PEG 400 getränkt, wobei die Konzentration von 15% auf bis zu 35% erhöht wird. Daran wird eine Badtränkung mit 25% PEG 1500 angeschlossen, welches bis auf 40% hochkonzentriert wird. Dieser Schritt dauert mehrere Monate und wird ebenfalls in einer beheizten Lösung von 40 °C durchgeführt. Schließlich werden die Hölzer für mindestens 2 Monate in PEG 4000 getränkt, welches im Bad erwärmt wird und eine Konzentration von bis zu 40% aufweist (<KUR_PEG_3-stufig>).



Abb. 3: Kiefernholz 3-stufig mit PEG 400, 1500 und 4000 konserviert

Nach der Tränkung müssen die Holzoberfläche kurz abgetupft und die Objekte anschließend bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur des PEG tiefgefroren werden. Bei diesem Schritt wird die Temperatur in der Gefrieranlage innerhalb mehrerer Tage von -5 °C auf -25 °C gesenkt. Abschließend können dann die Hölzer in der Gefriertrocknungsanlage durch Sublimation schonend getrocknet werden (<KUR_PEG_3-stufig>).

Melaminharz „Kauramin 800“ (wasserbasierendes Konservierungsmittel)

Bereits 1959 wurde vom Bernischen Historischen Museum die Nassholzkonservierung mit wasserverdünnbaren Melaminharzen als „Arigal C-Methode“ veröffentlicht. In den 1970er Jahren wurde die Produktion des Harzes eingestellt und vom Hersteller durch das vergleichbare Melaminharze „Lyofix“ ersetzt. Heute wird das Melaminharz mit verbesserten Eigenschaften unter der Bezeichnung „Kauramin Tränkharz 800“ vertrieben und angewendet. Es handelt sich dabei um ein Kondensat aus Melamin, Harnstoff und Formaldehyd. Das Harz ist wasserverdünnbar, weist eine niedrige Viskosität⁵ auf, hat eine

³ Dodigen 226 = Cocos alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride.

⁴ Borax = Dinatriumtetraborat-Decahydrat.

⁵ 150 - 200 mPa·s.

geringe Molekülgröße⁶ und dadurch ein gutes Eindringverhalten. Die Lebensdauer eines Tränkbades beträgt bis zu 14 Monaten. Bei der Polykondensation des Harzes kommt es zu einer dreidimensionalen und irreversiblen Vernetzung, welche durch einen niedrigen pH-Wert und

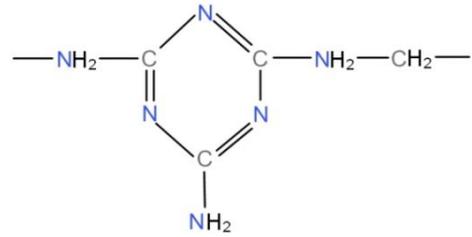


Abb. 4: Melaminharzmolekül

erhöhte Temperaturen beschleunigt werden kann. Des Weiteren sind durch die Modifikation mit Ethylenglykol das Harz und damit die konservierten Hölzer weniger spröde, was eine verminderte Querrissbildung zur Folge hat. Versuche mit verschiedenen Tränkungsbadkonzentrationen Anfang der 1990er Jahre zeigten, dass bereits Lösungskonzentrationen oberhalb von 20% in Verbindung mit einer sorgfältigen Trocknung zu guten Konservierungsergebnissen führten.

Doch vorerst müssen die Hölzer nach der Reinigung 1-5 Monate lang in deionisiertes Wasser eingelegt werden, um u.a. Säurereste auszuspülen. Dies wird hier explizit noch einmal erwähnt, da Melaminharz säurehärtend ist und bei Nichtbeachtung frühzeitig auszuhärten beginnt, was folglich die Lebensdauer des Tränkungsades verkürzt.

Für die anschließende Tränkung bei Raumtemperatur ist jeder wasserdichte Behälter oder eine mit Folie ausgeschlagene Kiste verwendbar. Als Erstes muss das Kauramin 800 mit einem Wirkstoffgehalt von 90% mit deionisiertem Wasser auf 25% verdünnt werden⁷. Der Lösung werden dann 5% Harnstoff zugegeben, welcher die Viskosität der Kunstharzlösung senkt und damit das Eindringverhalten verbessert⁸. Des Weiteren bindet er das freie Formaldehyd und bildet ein zusätzlich festigendes Harnstoffharz. Wie bereits erwähnt, werden außerdem 10% Triethylenglycol zugegeben, welches das entstehende Melaminharz flexibilisiert. Optional kann noch der basische Puffer Triäthanolamin zugegeben werden, welcher im Holz vorhandene Säuren neutralisiert und somit die Standzeit der Lösung auf bis zu 14 Monaten verlängert. Es sollen aber möglichst nicht mehr als 1% des Stoffs zugegeben werden, da sonst die Polykondensation verhindert werden kann. Nach Ansätzen des Bades werden die Hölzer für eine mit anderen Tränkungszeiten verglichen kurze Spanne eingelegt,

⁶ 1 Melaminmolekül = 5 - 30 Ångström (1 Å = 0,1 nm) oder 140,15 u

⁷ 1 Teil Harz mit 2,6 Teilen Wasser.

⁸ Nach Verdünnung des Harzes und Zusatz von Harnstoff beträgt die Viskosität der Lösung noch etwa 10-11 mPa·s/20°C.

da die geringe Molekülgröße und die niedrigen Viskosität des Harzes eine schnelle Diffusion ermöglicht. Objekte bleiben daher je nach Größe wenige Wochen oder maximal für ca. 1 Jahr in der Lösung. Dabei wird wöchentlich mit einem einfachen Test kontrolliert, ob die Polykondensation beginnt. Bei einem positiven Test kann noch ohne Gefahr eines Harzniederschlags auf den Hölzern entschieden werden, ob das Bad erneuert wird oder die Konservierung abgeschlossen ist.

Im letztgenannten Fall werden die Hölzer entnommen, unter fließendem Wasser abgespült und anschließend für die Wärmeschrankbehandlung verpackt. Dabei wird nasses Zellstofftuch um die Hölzer gewickelt, welches eventuell ausschwitzendes Kunstharz aufnehmen soll, da es sich sonst auf der Holzoberfläche niederschlägt. Anschließend wird alles in Folie eingeschlagen und zusammen mit einer Probe des Konservierungsbades als Indikator für das Aushärtungsende bei 60 °C in den Wärmeschrank gelegt. Nach meist 3-4 Tagen können die Hölzer dann zum Trocknen entnommen werden. Mehr Zeit würde das Melaminharz benötigen, wenn es bei Raumtemperatur aushärten muss, was bei Großhölzern, welche nicht in den Wärmeschrank passen, unumgänglich ist.

Die Trocknung des noch wassergesättigten Holzes ist für gute Konservierungsergebnisse entscheidend. Eine stark verlangsamte Trocknung in wasserdampfdurchlässigen PE-Folien (ca. 10 μ) hat sich bewährt und ist am einfachsten durchzuführen. Dabei muss das Holz aber regelmäßig ausgewickelt und das Kondenswasser entfernt werden. Die Trocknung kann sich Wochen bis Monate lang hinziehen oder bei sehr großen Objekten sogar Jahre in Anspruch nehmen, was aber durch ein gutes Konservierungsergebnis ausgeglichen wird. Beschleunigt werden kann die Trocknung durch die Anwendung einer Gefrieranlage oder einer Mikrowelle. Beides wurde in den 1990er Jahren am RGZM getestet, wobei eine Kombination aus Mikrowellentrocknung⁹ und anschließendem Einschlagen in Folie¹⁰ die vergleichsweise besseren Ergebnisse lieferte.



Abb. 5: Kiefernholz mit Kauramin Tränkharz 800 konserviert

⁹ Mikrowellentrocknung bis zu einer Holzfeuchte von 40-50%.

¹⁰ Abschließende verzögerte Trocknung des Holzes bis auf einer Holzfeuchte von 15%.

Abschließend werden die Holzoberflächen meist nachbehandelt, da sie, ähnlich wie ausgebleichenes Treibholz, recht hell sind und weiche Bereiche aufweisen können. Es können lösemittelverdünnbare Wachse, Kunstharze oder auch trocknende Öle verwendet werden. Diese festigen die Oberfläche, schützen vor Feuchtigkeitsschwankungen und verbessern die Farbe, wodurch die Holzstruktur betont wird (<KUR_Kauramin>).

Zucker (wasserbasierendes Konservierungsmittel)

Seit Mitte der 1980er Jahre gab es Konservierungsversuche mit Saccharose, welches als preisgünstige Alternative zu anderen Konservierungsmitteln angesehen wurde. Des Weiteren konnte aufgrund seiner kleinen Molekülgröße ($M = 342 \text{ g/mol}$) eine gute Diffusionsfähigkeit und somit eine schnelle Konservierung angenommen werden (Wiesner 2013, 135). Das polare Molekül des Disaccharids bildet zudem über seine OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen zum Holz (Polysaccharid) aus und sorgt so für eine Dimensionsstabilisierung. Durch die Auskristallisation während der Trocknung entsteht im Holz zusätzlich eine mechanische Stabilität (Morgós 1991, 4; Potthast 1995, 13f.). Vorteile gegenüber der PEG-Konservierung liegen in der niedrigeren Hygroskopizität des Zuckers im Vergleich zu den niedrigmolekularen PEG-Typen und darin, dass das Disaccharid nicht korrosiv auf Eisen wirkt und somit eine Konservierung von Kompositobjekten mit Zucker möglich ist (Morgós 1991, 5).

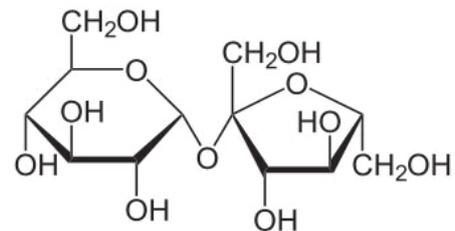


Abb. 6: Zuckermolekül

Die Durchführung der Zuckerkonservierung ist wie bei der PEG-Tränkung:

In die erste Badlösung werden je nach Holzart und Abbaugrad 1-5%¹¹ bzw. sogar 5-10%¹² Zucker¹³ gegeben¹⁴. Eine höhere Konzentration und eine im Anschluss stärkere Aufkonzentrierung der Lösung würde zwar die Tränkung beschleunigen, doch entstünde dadurch ein hohes Konzentrationsgefälle zum Zellinneren hin. Dadurch würde das Wasser schneller aus den Zellen heraus diffundieren als Zuckerlösung eindringen kann

¹¹ Angabe nach Hamilton 1998.

¹² Angabe nach Graves 2004, 13.

¹³ Es sollte raffinierter Zucker verwendet werden, da brauner Zucker hygroskopischer ist und somit bei hoher relativer Feuchtigkeit die Holzoberfläche feucht wird.

¹⁴ Es ist eine Erwärmung der Zuckerlösung möglich, um die Diffusionsgeschwindigkeit vor allem bei höheren Zuckerkonzentrationen zu erhöhen. Allerdings darf die Temperatur nicht über 50 °C geführt werden, da sonst der Zucker karamellisiert und somit verbräunt (Potthast 1995, 15).

(Dehydrierung), was zu einem Unterdruck und damit zum Zellkollaps führt. Das würde sich nach der Trocknung schließlich durch Risse im Holz und Deformationen äußern (Potthast 1995,14). Zur Vermeidung der Dehydrierung darf im weiteren Verlauf bei Erreichen eines Gleichgewichts zwischen Holz und alter Badlösung die Zuckerkonzentration je nach Holzart und Abbaugrad um 1 bis maximal 10% angehoben werden (Schiweck 1996, 245f.; Graves 2004, 13; Hamilton 1998). Ggf. wird dabei auch das Bad gewechselt. Dies wird solange fortgeführt, bis eine Konzentration von 70%¹⁵ oder die maximale Löslichkeit von Zucker bei 76% erreicht ist. Wenn das Holz schließlich keine Gewichtszunahme mehr zeigt, ist die Tränkung abgeschlossen (Graves 2004, 13). Diese Hölzer sind nach der anschließenden Lufttrocknung form- und volumenstabiler als solche, welche mit einer Tränkungslösung mit maximal 50% Zuckeranteil konserviert wurden. Allerdings führt eine Tränkung mit über 70% Zuckergehalt nicht zu einer Stabilitäts- sondern lediglich zu einer Gewichtszunahme und kann daher vermieden werden. Besteht nach der geplanten Tränkung die Möglichkeit einer Gefriertrocknung, kann die Endkonzentration der Badlösung auf 45% herabgesetzt werden, da dies aufgrund von Erfahrungswerten bereits zu guten Stabilisierungsergebnissen führt (Potthast 1995, 15).

Beim Umgang mit verdünnten Zuckerlösungen, kann es allerdings zum Befall dieser durch Mikroorganismen und damit zur chemischen Zuckerhydrolyse kommen. Konzentrierte Lösungen um 65% wirken aufgrund ihres hohen osmotischen Drucks konservierend, doch sind Lösungen mit Zuckerkonzentrationen bis etwa 40% mikrobiologisch sehr gefährdet (Schiweck 1996, 242). Dieser Umstand macht das Verfahren unzuverlässig und die Bäder können meist nur durch starken Einsatz von Bioziden (0,01-0,5%) stabilisiert werden (Graves 2004, 13). Des Weiteren sollte mithilfe von Soda oder Natronlauge der pH-Wert der Lösung auf 8 bis 9 eingestellt werden, da Mikroorganismen eher im sauren Milieu gedeihen. Allerdings darf der pH-Wert nicht über 9 gehen, da sich dies negativ auf die Zuckerlösung auswirkt (Schiweck 1996, 242). Das Problem mit Mikroorganismen, wie Hefen, Bakterien und Schimmel, ist, dass sie das Disaccharid in Glucose und Fruktose, welche stark hygroskopisch ist, aufgespalten. Das verhindert die Stabilisierung und kann zu Zellkollaps und Verwerfungen des Holzes führen. Des Weiteren sind die Hölzer nach der Konservierung hygroskopisch und klebrig (Schiweck 1996, 241f.). Die Tränkung kann ebenfalls durch die

¹⁵ Angabe von Hamilton 1998.

Gasproduktion der Mikroorganismen oder deren Schutzreaktion bezüglich der Biozide in Form einer Verkapselung in Gallert und Schleim verhindert werden (Hofmann 2009, 453). Der Zerfall des Zuckers wird zusätzlich durch die Säurehydrolyse hervorgerufen, welche einsetzt, da beim Spalten des Zuckers die Produkte anschließend von den Organismen weiter in Säuren umgewandelt werden. Dadurch sinkt der pH-Wert und verbessert somit auch die Lebensbedingungen der Mikroorganismen (Schiweck 1996, 242).

Nach der Tränkung besteht weiterhin die Gefahr von Zellkollaps, weshalb eine langsame, schonende Trocknung bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit (rF) ausschlaggebend ist. Dafür können die Hölzer nach dem Abspülen in Leinentücher geschlagen und in Sand eingegraben werden. Das verzögert die Verdunstung bei gleichzeitigem Verhindern von Feuchtigkeitsstau um die Objekte, was die Schimmelgefahr minimiert (Morgós 1991, 8; Potthast 1995, 16). Wichtig ist zu wissen, dass



Abb. 7: Kiefernholz mit Zucker konserviert

während der Trocknung z.B. eines mit einer 60%-igen Zuckerlösung konservierten Holzes auf einen Wassergehalt von 4% mehr als 50% des Zuckers kristallisieren, wobei der Rest es Zuckers als gesättigter Sirupfilm im Holz verbleibt (Schiweck 1996, 243). Des Weiteren ist es wichtig, die Hölzer später bei weniger als 70% rF zu lagern und Klimaspitzen von über 80% rF zu vermeiden, da sonst der Zucker herausgelöst werden könnte (Hamilton 1998).

Lactitol (wasserbasierendes Konservierungsmittel)

Parallel zur Weiterentwicklung der Zuckerkonservierung gab es diverse Versuche mit biologisch schwerer abbaubaren Zuckeralkoholen, wie Lactitol, Trehalose und Mannitol, welche evt. eine Alternative darstellen könnten (Wiesner 2013, 135). Im Vergleich zur Zucker- und PEG-Methode gibt es bei der Konservierung mit Zuckeralkoholen keine Zeit- und Aufwandsersparnis, außerdem ist der Grundstoff generell teurer als Zucker und es muss ebenfalls während des Prozesses ein Biozid zugegeben werden. Doch weisen die Zuckeralkohole verbesserte Eigenschaften auf, wie am Beispiel Lactitol zu sehen, und sind aufgrund der industriellen Anwendung inzwischen in einem bezahlbaren Rahmen.

Lactitol ist ein künstlich hergestelltes Disaccharid aus Glucose und Galactose. Seit 1994 wird es in der Nassholzkonservierung eingesetzt (Imazu, Morgós 1996), zeigt eine höhere Dimensionsstabilität und ist im Vergleich zu Zucker resistenter gegen Insekten. Es ist hitzeresistent, gut löslich, nur leicht hygroskopisch, mikrobiologisch stabil und die Hölzer weisen eine natürliche Farbe auf. (Unger, Schniewind 2001, 429f.). Es kann kalt und erwärmt verwendet werden:

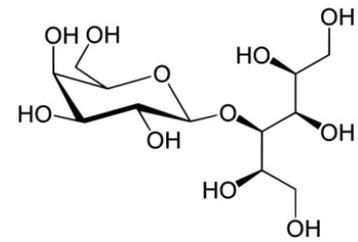


Abb. 8: Lactitol-Molekül

- 1) Kalt: - bei Verwendung bei Raumtemperatur ist der Maximalfeststoffgehalt 50-55%
- 2) Warm: - die Tränkung ist schneller als jene bei Raumtemperatur
 - der Maximalfeststoffgehalt beträgt bei 50 °C 75% und bei 80 °C zwischen 80 und 85% (Morgós 2007, 257f.)

Bei weichem Holz wird eine Tränkung von 50-70% und bei Hartholz von 80-90% empfohlen (Unger, Schniewind 2001, 429f.). Je nach Holzart, -größe und Abbaugrad kann die Konservierung in einer auf 60 °C erwärmten Tränklösung bei einem Maximalfeststoffgehalt von 80% 3 Monate bis hin zu 1,5 Jahre dauern (Morgós 2007, 265).

Anschließend an die Tränkung erfolgt die Trocknung an der Luft oder in einem Trockenofen. Dabei können 4 verschiedene Kristallarten entstehen: Lactitol-Anhydrit, -Monohydrat, -Dihydrat und -Trihydrat. Allerdings ist lediglich die Bildung von Monohydraten erwünscht, da sie bei Raumtemperatur stabil sind und das kleinste Volumen aufweisen, was bei der Kristallisation die Holzzellen erhält. In den anderen Fällen können die Zellen zerstört werden und dadurch Risse im Holz und an der Oberfläche entstehen. Bei Raumtemperatur bilden sich vornehmlich Trihydrate, während sich bei einer Trocknung bei 50 °C Monohydrate formen (Morgós 2007, 257f.). Wenn aber die Hölzer trotzdem bei Raumtemperatur getrocknet werden sollen, kann durch Bestäuben der Oberflächen mit Monohydratkristallen deren Wachstum provoziert werden (Unger, Schniewind 2001, 429f.). Eine weitere Möglichkeit, um die Bildung von Trihydraten zu unterbinden, ist der Zusatz von 10% Trehalose während der Konservierung mit Lactitol. Diese Methode ist sowohl kalt als auch warm anwendbar



Abb. 9: Eichenholz mit Lactitol und 10% Trehalose konserviert

und zusätzlich kann durch den Trehalose-Zusatz der Maximalfeststoffgehalt in kalten Konservierungsbädern erhöht werden (Morgós 2007, 257f.). In Bezug auf die Dimensionsstabilisierung zeigt bereits eine Tränkung mit 50% Feststoffgehalt einen guten Erfolg, welcher bei Erreichen von Badkonzentration zwischen 70 und 80% optimiert werden kann (Morgós 2007, 261).

Im Anschluss an die Trocknung muss die Oberfläche meist mit warmem Wasser von Überschüssen gereinigt und mit trockenen Zellstofftüchern abgetupft werden (Morgós 2007, 265).

Alkohol-Ether-Harz-Methode (lösemittelbasierendes Konservierungsmittel)

Die Alkohol-Ether-Harz Methode, welche eine von 3 angewendeten Methoden am Sammlungszentrum des Schweizerischen Nationalmuseum für die Konservierung von nassorganischen Funden ist, wird erfolgreich seit 1952 eingesetzt. Sie eignet sich vor allem für Kompositobjekte, da die Methode nicht korrosiv auf Metalle wirkt und es meist zu keiner Volumenänderung des Holzes kommt. Allerdings bedarf die Methode eines speziell eingerichteten Sicherheitslabors und ist sehr komplex. Die Objekte werden in geerdeten Aluminium- oder Edelstahlbehältern konserviert, welche mit Glasdeckeln hermetisch dicht verschlossen werden. Dieses explosionsgeschützte Containment muss auch während der mittels Spezialpumpen und Leitungen durchgeführten Badwechsel über die gesamte Konservierungszeit aufrechterhalten werden.

Zunächst werden die wassergesättigten Hölzer in Ethanol entwässert, wobei mit etwa 60 bis 70%-igem Ethanol begonnen wird und etwa alle 2 Wochen ein Badwechsel notwendig ist. Dabei wird die Ethanolkonzentration stetig erhöht, bis schließlich die Objekte vollständig mit absolutem Alkohol gesättigt sind. Je nach Objektgröße und Abbaugrad des Holzes werden 5 bis 9 Badwechsel durchgeführt.

Anschließend wird der Alkohol schrittweise durch Konzentrationserhöhung während der Badwechsel durch Diethylether ersetzt, welcher narkotisierend wirkt und explosives Diethylether-Peroxid bilden kann. Daher ist auch das Sicherheitslabor notwendig, in welchem alles geerdet sein muss und wo das Tragen von leitfähigen Schuhen und Handschuhen, sowie Baumwollbekleidung obligatorisch ist.

Schließlich werden die Objekte in eine Harzlösung eingelegt, welche in Diethylether löslich ist. Die Harzlösung ist, wie folgt, zusammengesetzt: 70,7% Diethylether, 16,1% Dammarharz,

6,4% Kolophonium, 3,2% Dienol D102, 3,2% Rhizinusöl und 0,4% PEG 400. Bei Objekten aus Eiche wird im Anschluss eine zweite, konzentriertere Harzlösung verwendet, um das Splintholz zu festigen: 54,7% Diethylether, 24,9% Dammarharz, 9,9% Kolophonium, 5% Dienol D102, 5% Rhizinusöl und 0,7% PEG 400. Je nach Objektgröße und Holzabbaugrad beträgt die Tränkungszeit 4 Monate oder länger.

Die getränkten Objekte müssen danach bei ca. 0,4 bar in einem Vakuumkessel mit explosionsgeschützter Pumpe getrocknet werden. Dabei schlägt sich der dampfförmig abgesaugte Ether auf den wassergekühlten Kondensatoren nieder und wird in einem Glasgefäß aufgefangen.



Abb. 10: Kiefernholz konserviert mit der Alkohol-Ether-Harz-Methode

Nach einer Gesamtbehandlungszeit von ca. 10 bis 14 Monaten müssen evt. noch Überschüsse des Konservierungsmittels mithilfe von Methylenchlorid von der Oberfläche entfernt werden. Des Weiteren ist je nach Holzart und Abbaugrad vielleicht ein Oberflächenschutz mit einer 2-3%-igen Lösung aus Paraloid B72 gelöst in Aceton notwendig, da die Holzoberfläche etwas pudrig sein kann (<KUR_Alkohol-Ether-Harz>).

Silikonöl (lösemittelbasierendes Konservierungsmittel)

Seit 1993 forschte das Conservation Research Laboratory und das Archaeological Preservation Research Laboratory an der Texas A&M University an einer Methode zur Konservierung nasser Organikfunde mithilfe polymerer Substanzen. Dabei waren die Konservierungsergebnisse diverser Materialgruppen erfolgreich. Elektronenmikroskopische und chemische Untersuchungen bestätigten die Stabilisierung der organischen Objekte durch den Ersatz von Wasser in wassergelagerten Stücken oder Luft in luftgetrockneten Exemplaren durch Silikonpolymere. Durch die Methode gibt es kaum oder sogar keine Volumenveränderungen im Holz, es ist stabil, erfordert keine speziellen Lagerungsbedingungen, hat ein natürliches Aussehen, ist dabei aber nicht reversibel.

Der in der KUR-Datenbank beschriebene Konservierungsablauf war wie folgt:

Zunächst fand die Entwässerung durch mehrere Bäder statt, bei denen der Lösemittelgehalt beginnend bei 25% Ethanol in destilliertem Wasser auf 50, dann 75 und schließlich 100% Alkohol gesteigert wurde. Anschließend wurde in denselben Steigerungsschritten das Ethanol durch Aceton ersetzt, da das Silikonöl in Aceton löslich ist. Für die nachfolgende Tränkung wurde eine Silikonmischung mit 80% Feststoffgehalt verwendet, welche sich zu 66% aus SFD1 silicon oil und 34% SFD5 silicon oil zusammensetzte. Dazu wurden 20% des Vernetzers MTMS (Methyltrimethoxysilan) gegeben und anschließend in die fertige Tränkungslösung die noch nassen Hölzer unter Atmosphärendruck eingelegt (<KUR_Silikonöl>).

Anders beschreibt Hamilton (1998) diese Methode. Bei ihm wird das Holz für ca. 1 Stunde bei 10 kg/h Vakuum in Ethanol eingelegt, um das Wasser vollständig aus dem Objekt zu entfernen. Dieser Vorgang wird anschließend mit Aceton wiederholt. Danach kann die Tränkung vorbereitet werden, wobei ein errechneter Prozentsatz an SFD-1 Silikonöl¹⁶ mit 4-5 Gewichts-% Isobutyltrimethoxysilan¹⁷, welches als Vernetzer bei der Vulkanisierung dient, vermischt wird. Das Holz bleibt über Nacht vollständig in dieser Lösung bei einem angelegten Vakuum von 5 kg/h. Würde ein höherer Druck eingestellt werden, bestünde eine große Gefahr für den Zellkollaps des Holzes. Graves (2004, 14) gibt für die Tränkungszeit, je nach Objektgröße, eine Zeit von 30 Minuten bis ca. eine Woche an.

Über die anschließende Härtung des Silikonöls heißt es in der KUR-Datenbank, dass die Polymerisierung der Tränkungslösung durch einen gasförmigen Katalysator ausgelöst wird. Dafür werden 10-15 ml DBTDA (Dibutyl-Diacetat) in ein geknülltes Papier oder in ein Schälchen gegeben und ebenso wie die gesäuberten Hölzer in einen verschließbaren Kunststoffbehälter gelegt. Der Katalysator verdampft und muss daher täglich erneuert werden. Nach einer Woche



Abb. 10: Kiefernholz mit Silikonöl konserviert

¹⁶ Laut Graves (2004, 14) gibt es das Silikonöl mit zweierlei Viskosität: 12.500 cSt (honigartig) und 30.000 cSt.

¹⁷ Auch Trimethoxy(2-methylpropyl)silan genannt und gehört zu den siliziumorganischen Verbindungen. ([http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0) [Stand: 14.01.2015]).

ist die Polymerisierung abgeschlossen und die Hölzer müssen danach noch für 2 Wochen belüftet werden (<KUR_Silikonöl>). Hamilton (1998) beschreibt, von diesen Angaben abweichend, dass für die Polymerisierung das verschlossene Behältnis mit dem Katalysator und den Hölzern bei 52 °C in einen Trockenschrank gegeben wird, wobei Graves (2004, 14) diese Aussage mit einer Temperatur von 40 °C wiederholt.

2.2.Oddy-Test 3 in 1

Diese Art von Materialtest, welchen wir heute als Oddy-Test kennen, gibt es seit den 1970er Jahren und wurde stetig weiterentwickelt. Der Name „Oddy-Test“ kam erstmals 1993 bei der Publikation von Thickett und Green auf. Er geht zurück auf die Materialtests an Ausstellungs- und Verpackungsmaterialien durch W.A. Oddy ab 1973 (Green und Thickett 1993, 111). Doch kam es durch die heterogene Anwendung, v.a. bei den Indikatormetallen, zum Einsatz unterschiedlicher Materialqualitäten und meist zu einer uneinheitlichen Art den Test vorzubereiten (Green und Thickett 1993: 112). Es waren schließlich Green und Thickett (1993, 112 ff; 1995, 146 ff), welche den etablierten aber nicht standardisierten Test in seinen Variationen auswerteten und darauf aufbauend Vorschriften aufstellten, deren Zuverlässigkeit in einem Ringversuch durch verschiedene Institutionen getestet wurde. Dabei konnten größere Übereinstimmungen der Testergebnisse untereinander beobachtet werden und das Standardverfahren war geboren. Dabei wurde für jeden Metallcoupon im Test ein eigenes Reagenzröhrchen verwendet, was schon damals mit großem Material- und Zeitaufwand verbunden war und für Bestrebungen nach einer Verbesserung sorgte. Bamberger et al. konnten schließlich 1999 einen ersten 3in1-Test vorstellen, dem 2003 die Veränderung des ersten Standardverfahrens durch Robinet und Thickett folgte. Dabei wurde der übliche Glasstopfen durch einen Silikonstopfen ersetzt, welcher alle drei Metallcoupons aufnehmen konnte und so einen 3in1-Test ermöglichte (Robinet und Thickett 2003: 264). Weitere Optimierungen fanden Anwendung und führten im unmittelbaren Test mit dem alten Standardverfahren ebenfalls zu sehr großen Übereinstimmungen in den Testergebnissen¹⁸ (Robinet und Thickett 2003, 265f.). Das Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin führt diesen Test nun schon mehrere Jahre an diversen

¹⁸ Die Auswertung der Metallbleche ergab eine Übereinstimmung der Ergebnisse bei Silber von 91%, bei Kupfer von 96% und bei Blei von 98%.

Materialien durch (derzeit über 500), deren Ergebnisse auf Anfrage eingesehen werden können (Waller 2010). Die genaue Anwendung wird unter 3.3. auf Seite 23 beschrieben.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Ziel und Umfang der Untersuchungen

Der Oddy-Test diente zunächst der Untersuchung von Verpackungs- und Ausstellungsmaterialien und wurde mehr und mehr auch auf Restaurierungsmaterialien angewendet, um deren Wirkung auf Metallobjekte im Milieu einer geschlossenen Vitrine zu erforschen. Bisher gibt es zwar Untersuchungen zur Säureemission rezenter Hölzer¹⁹, da diese natürlich oft Bestandteil von Vitrinen ist, doch wurde noch kein abgebautes Holz aus Nassbodenerhaltung und der Einfluss der zugehörigen Konservierungsmittel getestet. Wie bereits eingangs erwähnt wurden im Rahmen des KUR-Projekts alle gängigen Konservierungsmethoden auf Abschnitte von ausgesuchten Probehölzern angewendet. Dadurch sind aber nicht nur die Konservierungsmethoden vergleichbar, sondern auch die Ergebnisse des Oddy-Tests, welcher anhand von Bohrproben ausgesuchter Hölzer durchgeführt wurde. Dabei wurde jeweils eine Probe eines Nadel- und eines Laubholzes untersucht, welche mit einer der oben beschriebenen Methoden konserviert wurde. Dies sollte dazu dienen, vielleicht Unterschiede in der korrosiven Wirkung der beiden Holzarten beobachten zu können. Zusätzlich wurden die dazugehörigen Proben nichtkonservierter Hölzer untersucht, um anhand der Testergebnisse die korrosive Wirkung des Holzes selbst und die des jeweiligen Konservierungsmittels bestenfalls unterscheiden zu können. Die Probenmenge betrug abweichend zum Standard des Oddy-Tests allerdings nur 0,5 g, da sonst zu viel Material aus den abgebauten Hölzern hätte entnommen werden müssen. Zusätzlich wurden die kostengünstigeren, wasserbasierenden Konservierungsmittel als solche getestet, von denen genug Material zur Verfügung stand, um je 3 Reagenzgläser mit jeweils 2 g Material zu bestücken. Von einem der Konservierungsbäder mit Kauramin aus dem KUR-Projekt war noch eine kleine Probe polymerisierten Materials vorhanden. Bei Zucker, Lactitol mit Trehalose und PEG 2000 konnten jeweils nur Proben der frisch angesetzten Konservierungsmittel getestet werden, was in der Auswertung zu beachten ist.

¹⁹ Gibson L.T., C.M. Watt. Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. *Corrosion Science*, 52 (2010): 172–178.

Die Konservierungsmittel wurden dafür abgewogen, mit deionisiertem Wasser vermengt und dieses anschließend noch einmal abgedampft. So sollte es v.a. bei der Mischung aus Lactitol mit 10% Trehalose zu einer gleichmäßigen Vermengung kommen. Diese Testreihe sollte dazu dienen, beim anschließenden Vergleich der Testergebnisse der Konservierungsmittel mit denen der zugehörigen Holzproben, wenn möglich, Gemeinsamkeiten detektieren zu können.

3.2.Probenentnahme

Zum Beschaffen der Holzproben wurde mithilfe eines 3,5 mm-Spiralbohrers in jedes Stück Holz jeweils ein Loch gebohrt, wobei die notwendigen Bohrtiefen je nach Abbaugrad des Holzes und des enthaltenem Konservierungsmittels variierten (Abb. 11).

Schnell drehende Schneidwerkzeuge bewirken eine Erwärmung des Holzes. Daher wurden die Bohrproben bei niedrigen Drehzahlen im Bereich von unter 200 U/Min. und einem behutsamen Vorschub, wie er mit einer akkubetriebenen Handbohrmaschine möglich ist, genommen. So konnte an den Werkzeugschneiden eine Entstehung von Temperaturen von über 200 °C, bei denen es zu Pyrolysereaktionen kommen kann, ausgeschlossen werden. Zusätzlich begünstigten der Abbau des archäologischen Holzes und der dadurch hervorgerufene reduzierte Widerstand, den das Probenmaterial dem Werkzeug entgegenstellt, die hitzereduzierte Probenentnahme. Dies wurde mit einem IR-Messgerät kontrolliert, mit dem die Temperaturen im Bohrkanal (Abb. 12) und an den Schneiden des Bohrers während und nach dem Bohrvorgang gemessen wurden (Tab. 1, S. 22f.).

Natürlich lässt dies nur bedingt Rückschlüsse auf die exakte Temperatur an der Bohrspitze während des Betriebs zu. Trotzdem kann mit Sicherheit gesagt werden, dass das Schneidwerkzeug

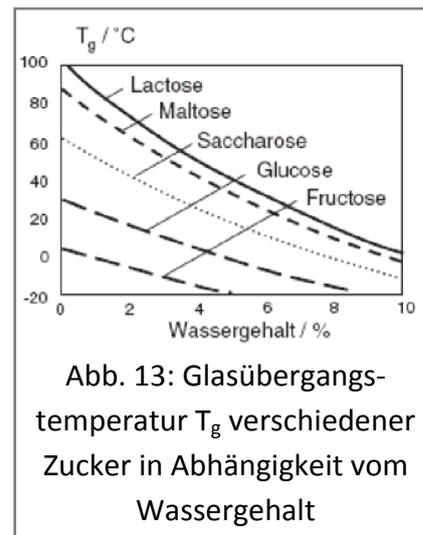


Abb. 11: Probenentnahme mittels Handbohrmaschine bei gleichzeitiger Temperaturmessung



Abb. 12: Messung der Temperatur im Bohrloch mittels IR-Messgerät

unter Beachtung der oben genannten Faktoren bei der Probenentnahme nicht heißer als 100 °C wurde, da es sofort nach dem Bohren stets problemlos mit den Fingern berührt werden konnte. Vielmehr konnte bei den mit Zucker oder Lactitol konservierten Hölzern ein Erweichen des Konservierungsmittels festgestellt werden. Das Probenmaterial der „Zucker-Hölzer“ verhielt sich sehr zäh und war schwer vom Bohrer zu lösen, während das „Lactitol-Holz“ nur ein bisschen am Bohrer haftete. Dies ist auf die niedrige Glasübergangstemperatur zurückzuführen, welche bei einem Restwassergehalt von ca. 4% in den getrockneten, konservierten Hölzern bei Saccharose bei ca. 30 °C und bei Lactose (nicht Lactitol)²⁰ bei ca. 50 °C liegt (Abb. 13).



Das entnommene Material wurde in einer Glasschale aufgefangen und gleichzeitig mithilfe einer Feinwaage abgewogen. Anschließend wurden die Bohrproben in individuell beschriftete Glasfläschchen umgefüllt, welche mit Alufolie verschlossen wurden. Während der Probenentnahme wurde natürlich auf Sauberkeit geachtet und nach jeder Bohrung wurden sowohl Bohrer als auch Glasschale mit Aceton gereinigt, um eine Vermischung der Bohrproben zu verhindern. Die Gesamtprobenanzahl betrug schließlich 17, da sich vor Ort die Möglichkeit ergab, auch eine Probe von einem mit Lactitol konservierten Holz zu nehmen. Die Daten zu den einzelnen Holzproben sind in der Tabelle 2 (S. 23) zu lesen und im Anhang (S. 45) können Bilder zu jedem Holz eingesehen werden.

<i>Temp. in °C</i>	<i>unkonserviert</i>	<i>PEG 1-stufig</i>	<i>PEG 2-stufig</i>	<i>PEG 3-stufig</i>	<i>Kauramin</i>	<i>Zucker</i>	<i>Lactitol</i>	<i>Alkohol-Ether-Harz</i>	<i>Silikonöl</i>
<i>Nadelholz</i>	27,6	28,7	29,8	28,1	35,4	38,0	-	34,0	28,1

²⁰ Der Glucoseteil der Lactose wurde zu Sorbit (Glucitol) reduziert, die glykosidische Bindung jedoch nicht aufgebrochen. Lactitol wird daher chemisch als 4-O-β-D-Galaktopyranosyl-D-glucitol bezeichnet (Römpf: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-00136>).

<i>Laubholz</i>	30,2	26,4	27,2	28,2	25,9	29,1	31,7	29,3	26,8
-----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Tab. 1: während der Entnahme der Bohrproben gemessene maximale Temperatur im Bohrloch oder an den Werkzeugschneiden

Kiefer: Abbaustufe 2, Wassergehalt 327 %, Schiffsplanken aus dem 14. Jh.

Eiche: Abbaustufe 1, Wassergehalt 553%, Äste aus römischer Zeit

	<i>unkonserviert</i>	<i>PEG 1-stufig</i>	<i>PEG 2-stufig</i>	<i>PEG 3-stufig</i>	<i>Kauramin</i>	<i>Zucker</i>	<i>Lactitol</i>	<i>Alkohol-Ether-Harz</i>	<i>Silikonöl</i>
<i>Kiefer V 08 -</i>	Exp.01	010	002	013	008	004	-	001	017
<i>Eiche V 27 -</i>	017	006	002	001	003	016	019	004	005

Tab. 2: Inventarnummern und Kurzinformationen der Hölzer (weitere Infos auf der KUR-Homepage: <http://www.rgzm.de/kur/>)

3.3.Vorgehen beim Oddy-Test 3in1

Die Durchführung des Oddy-Tests erfolgte in starker Anlehnung an den Standard-3in1-Test von Robinet und Thickett (2003, 266f.) sowie nach dessen Anwendung durch Julia Ziegler in deren Diplomarbeit (2013, 53 ff) und nach den Durchführungsstandards bei den Weiterbildungsseminaren der HTW Berlin²¹.

Es werden stets 2 g Probenmaterial für den Test benötigt. Falls es hier zu einer Abweichung kommt, wie im Falle der Holzproben, muss dies stets vermerkt werden und bei der

²¹ Protokoll erstellt von Hildegard Heine 2012, siehe Anhang S. 57.

Auswertung können anderen Testergebnissen ggf. nicht mit den eigenen verglichen sondern lediglich eine Tendenz festgestellt werden. Des Weiteren wird ein Reagenzglas (50 ml) und ein Glasröhrchen (0,8 ml) aus Borglas benötigt. Letzteres wird zur Erzeugung einer 100%-igen relativen Luftfeuchtigkeit mit deionisiertem Wasser befüllt, mit Baumwollwatte verschlossen und in das Reagenzglas eingebracht. Abschließend wird das Reagenzglas mit einem Silikonstopfen²² verschlossen, welcher die drei Metallcoupons aus Silber-, Kupfer- und Bleifolie hält (Abb. 14).

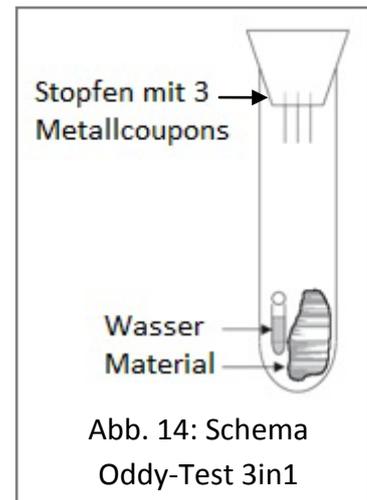


Abb. 14: Schema Oddy-Test 3in1

Für die **Reinigung** werden folgende Materialien benötigt: deionisiertes Wasser, hochreines Aceton, 3 Petrischalen mit zugehörigem Uhrglas für die gereinigten Metalle, für jedes Metall jeweils eine eigene Glasfaserbürste, dann ein Skalpell, Pinzetten und eine Blechschere, welche vor dem Gebrauch stets mit Aceton gereinigt werden müssen.

Bei der Reinigung aller Gläser müssen Flecken von der vorherigen Benutzung mit 20%-iger Salzsäure entfernt werden, indem sie mehrere Tage darin eingelegt werden. Dies war im vorliegenden Fall allerdings nicht notwendig. Anschließend werden sie über Nacht in 10%-iger Salpetersäure²³ aufbewahrt. Am nächsten Tag können die Gläser dann mittels einer Bürste und 1%-igem Mucosol²⁴ intensiv gewaschen und schließlich mit deionisiertem Wasser gespült werden. Zum Trocknen gelangen dann die Gläser bei 60 °C in den Ofen²⁵. Die Silikonstopfen wurden mit einem anionischen Tensid gereinigt (Tinovetin® Jun HC, 1%-ig)²⁶, anschließend gründlich in deionisiertem Wasser gewaschen und auch im Wärmeschrank getrocknet.

²² Es wurden Versilic®-Stopfen von VWR verwendet statt Rotilabo®-Stopfen von Carl Roth, da diese die Metallcoupons weniger beeinflussen bis auf eine leichte Anlaufschicht auf dem Silber im Kontaktbereich zum Silikon (siehe Ziegler 2013, 54; HTW Berlin 2012, 1).

²³ Oder laut Robinet und Thickett (2003, 266) und der HTW Berlin (2012, 2) alternativ in Decon 90 'Acid Rinse' solution oder laut HTW Berlin in einer Salpetersäurelösung mit abweichender Konzentration (5% oder 20%).

²⁴ Mucosol ist ein anionischer, alkalischer Schnellreiniger, welcher von Julia Ziegler (2013, 53) verwendet wurde. 1% Mucosol weist einen pH-Wert von ca. 11,5 auf. Bei Robinet und Thickett (2003, 266) wird Centiclean Super Detergent verwendet und an der HTW Berlin (2012, 2) wird lediglich mit Wasser und anschließend 2x mit deionisiertem Wasser gespült.

²⁵ Bei Robinet und Thickett (2005, 266) sowie Ziegler (2013, 53) wurden die Gläser anschließend noch durch eine Bunsenbrennerflamme geführt. Im vorliegenden Fall wurde darauf verzichtet, wie es bei der HTW Berlin angegeben ist (2012, 2).

²⁶ Silikon wird von starken Säuren und Basen angegriffen, weshalb die starken Reinigungsmittel für die Gläser hier keine Anwendung fanden. Tinovetin weist einen pH-Wert von 5-7 auf. Robinet und Thickett (2003) sowie die HTW Berlin gehen nicht auf die Reinigung der Silikonstopfen ein. Es wird lediglich geraten, die Stopfen in einem Gefäß aus inertem Material, wie z.B. Glas, zu lagern und nicht in Holzschränken, um sie keinen Schadgasen auszusetzen (Robinet und Thickett, 2003, 266; HTW Berlin 2012, 1).

Die Metallcoupons haben eine Größe von 10 x 35 x 0,1 mm, wobei von der Bleifolie, wie bereits bei Ziegler (2013, 55), nur Material mit einer Stärke von 0,25 mm zur Verfügung steht. Sie können mittels der Bleischere, welche vor jedem Zuschneiden eines anderen Metalls mit Aceton abgerieben werden muss, zugeschnitten werden. Die Metalloberflächen müssen anschließend von Auflagen befreit werden, indem sie intensiv mit einer Glasfaserbürste abgebürstet werden. Aber um Verunreinigungen zu vermeiden, darf jede Glasfaserbürste stets nur für ein Metall verwendet werden. Sofort danach müssen die Coupons in der zugehörigen Petrischale in Aceton aufbewahrt und mit einem Uhrenglas abgedeckt werden, um eine neuerliche Oxidation zu vermeiden.

Für die **Durchführung** des Tests wird zunächst das Probenmaterial in die Reagenzgläser gegeben, welche aufrecht in einem Ständer aus Archivkarton stehen. Wie bereits erwähnt, konnten von den Proben der konservierten Hölzer jeweils nur 0,5 g Material getestet werden, während für die Prüfung der Konservierungsmittelauswahl je 3 Gläser mit jeweils 2 g Material bestückt werden konnten. Zu der Gesamtprobenanzahl von 29 Stück wurden zusätzlich 3 Blindproben vorbereitet, welche kein Probenmaterial enthielten und zur Kontrolle der Testergebnisse auf Verfälschung durch eventuell eingebrachtes Fremdmaterial dienten. In alle Reagenzgläser werden anschließend die kleinen Gläser mit deionisiertem Wasser hineingegeben. Bei der nachfolgenden Bestückung der Silikonstopfen werden nacheinander die Bleche mit der dazugehörigen Pinzette entnommen, mit Zellstoffpapier getrocknet und anschließend in einen der Schlitze im Silikonstopfen gesteckt. Diese wurden mit dem Skalpell eingeschnitten und sind 10 mm breit und 5 mm tief. Zum einfachen Einführen der Bleche kann der Silikonstopfen zusammen- und damit die Schlitze etwas auseinandergedrückt werden. Bei der Platzierung der Testcoupons ist darauf zu achten, dass sich diese in keinem Punkt berühren und der Bleicoupon stets mittig platziert ist. Anschließend können die Reagenzgläser mit den bestückten Silikonstopfen fest verschlossen werden, wobei das Metall keinen Kontakt zum Glas haben darf. Da es bei Ziegler (2013) durch

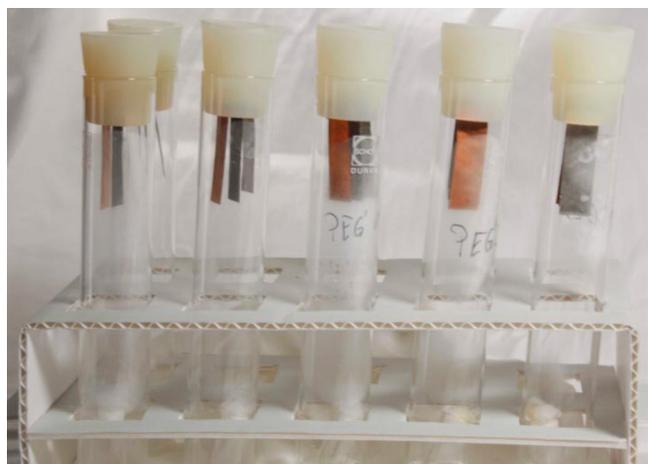


Abb. 15: Ständer aus Archivkarton mit bestückten Reagenzgläsern

die anfängliche Ausdehnung der Luft im verschlossenen Reagenzglas oft zum Herauslösen der Stopfen kam, wurden die Gläser zuerst offen in den vorgeheizten Wärmeschrank gestellt, damit sich die Luft ausdehnt. Dann wurden nacheinander die zwei Ständer entnommen und schnell mit den Silikonstopfen verschlossen. Zur Sicherung wurden zusätzlich mehrere schwere Holzbretter auf die Gläser gelegt, welche ein Herauslösen der Stopfen verhindern sollten. Der Ofen war auf 60 °C eingestellt, was mit einem innen liegenden Thermometer kontrolliert wurde, und für 28 Tage in Betrieb.

3.4. Ergebnisse

In den kleinen Gläsern der Blindproben und in den im Nachfolgenden aufgezählten Gläsern befand sich nach 28 Tagen noch eine unbestimmte Menge Wasser:

V08 -01, -08, -17; V27 -04, -05, -17.

In den anderen Fällen konnte das Wasser möglicherweise durch gelöste Stopfen entweichen oder wurde bei der Bildung von Korrosionsprodukten gebunden²⁷. Im Anschluss erfolgt nun anhand der visuellen Beobachtungen eine Beschreibung der Bleche und der aufliegenden Korrosionsprodukte.

3.4.1. Kiefer

V8-Exp.01 (ohne Konservierungsmittel)

- Silber: das untere Ende ist bis zur Blechmitte bläulich bunt angelaufen
- Kupfer: 2/3 des Blechs sind dunkel angelaufen; das untere Ende ist sehr fleckig
- Blei: kein Unterschied zur Blindprobe



V8-01 (Alkohol-Ether-Harz)

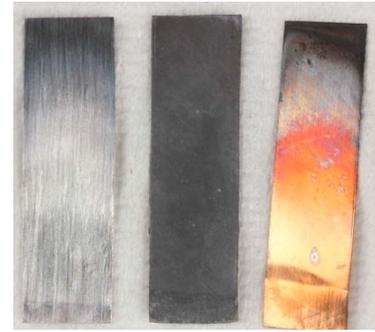
- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: die Hälfte des Bleches ist bunt angelaufen
- Blei: es sind feine, weiße Flecken zu sehen



²⁷ Laut Bamberger (1999, 87) entweichen beim Standard-Oddy-Test ca. 15% des Wassers.

V8-02 (PEG nach PEG-con)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: die Blechmitte ist kirschrot, das untere Drittel des Blechs dunkel und das Ende dunkelbraun verfärbt
- Blei: kein Unterschied zur Blindprobe



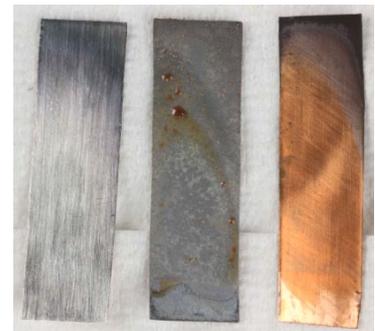
V8-04 (Zucker)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen ebenso wie die Seiten (aber nur leicht)
- Kupfer: das untere Ende ist dunkel verfärbt
- Blei: kein Unterschied zur Blindprobe, nur dass das Ende etwas dunkler ist



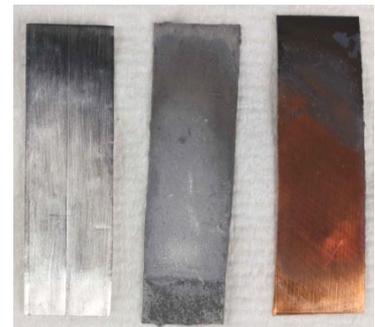
V8-08 (Kauramin)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen, ebenso wie die Seiten (aber nur leicht)
- Kupfer: das untere Ende ist dunkel verfärbt
- Blei: braune Tropfen verteilen sich auf der Oberfläche
- Auffälligkeit: intensiver Karamellduft beim Öffnen



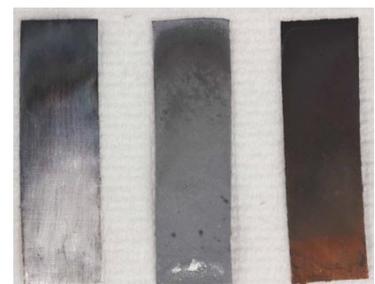
V8-10 (PEG 2000)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: die obere Blechhälfte ist kirschrot, die untere dunkel und das Ende sehr dunkelbraun verfärbt
- Blei: das obere Drittel weist weiße Flecken auf



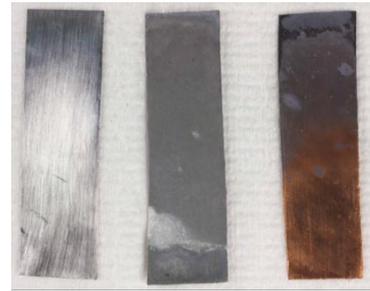
V8-13 (3-stufig)

- Silber: die Blechmitte ist bläulich-bunt angelaufen; das untere Ende ist wie mit schwarzem Ruß bedeckt
- Kupfer: das Blech ist vollständig dunkel angelaufen; die untere Hälfte und besonders das Ende ist wie mit schwarzem Ruß bedeckt
- Blei: das untere Drittel ist dunkel verfärbt; dazu sehr wenige schwarze Fleckchen



V8-17 (Silikonöl)

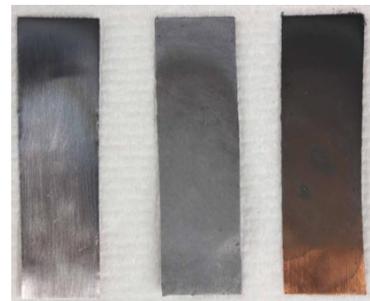
- Silber: unteres Ende ist leicht bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: die untere Hälfte ist dunkel angelaufen, darüber zeigt sich ein kirschroter Streifen; das untere Ende weist braune Punkte auf
- Blei: oberhalb des Stopfens ist ein größerer, weißer Fleck, welcher wohl eher durch Flüssigkeit aus dem Schlitz im Stopfen entstanden ist



3.4.2. Eiche

V27-01 (3-stufig)

- Silber: die untere Blechhälfte ist bläulich-bunt angelaufen; das untere Ende ist wie mit schwarzem Ruß bedeckt (weniger als bei Kiefer)
- Kupfer: das Blech ist vollständig bunt schillernd angelaufen; das untere Drittel ist stark wie mit schwarzem Ruß bedeckt
- Blei: kein Unterschied zur Blindprobe
- Auffälligkeit: ein süßlicher Duft beim Öffnen



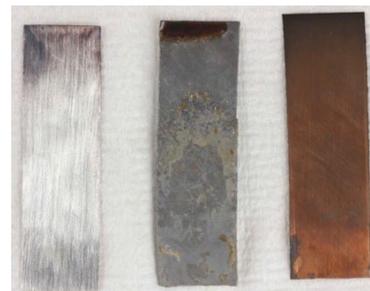
V27-02 (PEG-con)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: das Blech ist fast vollständig dunkelblau angelaufen; das Ende ist schwarz-rußig
- Blei: kein Unterschied zur Blindprobe, außer dass das Ende leicht dunkler ist



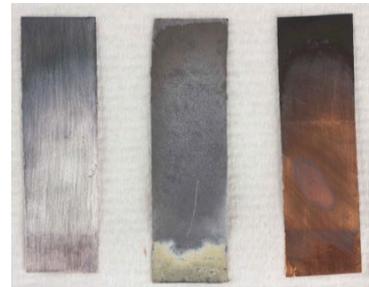
V27-03 (Kauramin)

- Silber: das untere Ende ist leicht blau-lila angelaufen
- Kupfer: Blech leicht angelaufen; das Ende ist schwarz
- Blei: in Blechmitte sind Kristalle und braune Tropfen, sowie gelb-grüne Flecken; am Blechende sammelt sich braune Flüssigkeit, welche an der Luft fest wird
- Auffälligkeit: intensiver, süßlicher Duft beim Öffnen



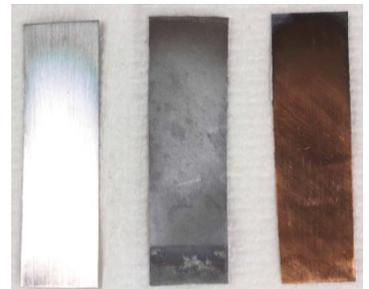
V27-04 (Alkohol-Ether-Harz)

- Silber: das untere Ende ist bis zur Blechmitte hin bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: das Blech ist bis zur Hälfte angelaufen und weist zusätzlich einen Fleck auf; das untere Ende ist dunkler und bunt verfärbt
- Blei: das untere Blechdrittel ist dunkel; in der Blechmitte befinden sich sehr feine, weiße Flecken; der Bereich im Schlitz weist weiß-gelbe Auflagen auf
- Auffälligkeit: ein leicht süßlicher Duft beim Öffnen



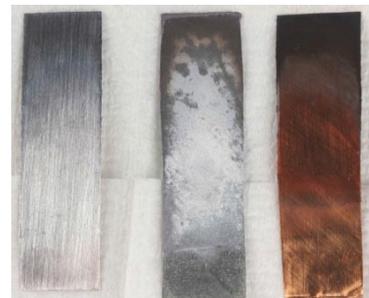
V27-05 (Silikonöl)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: das untere Blechdrittel schillert leicht; das untere Ende ist blau
- Blei: das untere Ende ist sehr dunkel



V27-06 (PEG 2000)

- Silber: das untere Drittel vom Blech ist bläulich-bunt angelaufen
- Kupfer: die oberen 2/3 vom Blech sind kirschrot; das untere Drittel ist dunkelgrau und das Ende fast rußig
- Blei: das Blech hat fast flächig weiße Auflagen; das untere Ende und die Seiten sind sehr dunkel
- Auffälligkeit: ein leicht süßlicher Duft beim Öffnen



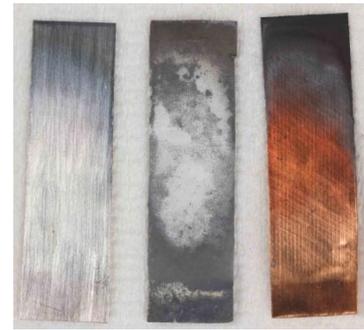
V27-16 (Zucker)

- Silber: unteres Ende ist leicht bläulich-grün angelaufen
- Kupfer: insgesamt leicht angelaufen; die untere Blechhälfte ist dunkel schillernd
- Blei: das Blech ist gleichmäßig leicht angelaufen wie die Blindprobe
- Auffälligkeit: ein leicht süßlicher Duft beim Öffnen



V27-17 (ohne Konservierungsmittel)

- Silber: das untere Ende ist bläulich-bunt angelaufen ebenso wie die Seiten (aber nur leicht)
- Kupfer: die obere Blechhälfte ist kirschrot, die untere Hälfte grau und das Ende fast schwarz verfärbt
- Blei: das Blechende ist dunkel verfärbt; auf der Fläche gibt es große, weiße, wolkige Flecken
- Auffälligkeit: ein süßlicher Duft beim Öffnen



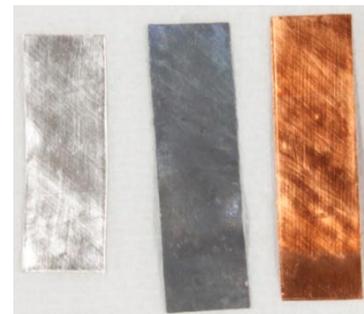
V27-19 (Lactitol)

- Silber: die unterste Blechkante ist leicht blau angelaufen
- Kupfer: das Blech ist insgesamt leicht angelaufen; die untere Hälfte ist dazu grau verfärbt
- Blei: kein Unterschied zur Blindprobe



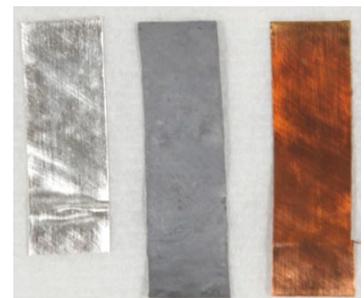
3.4.3. Blindproben I-III

- Silber: ohne Veränderung
- Kupfer: ganz zart angelaufen (Probe III mit wenigen bläulichen Flecken)
- Blei: leicht angelaufen; grau-blaue Bereich



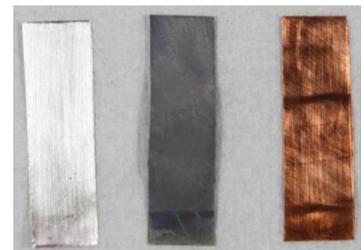
3.4.4. PEG 2000 1-3

- Keine Unterschiede zu den Blindproben



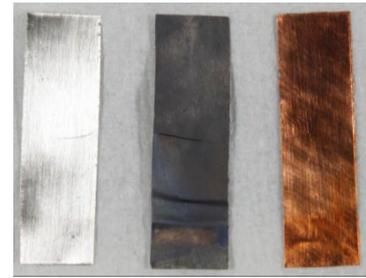
3.4.5. Zucker 1-3

- Keine Unterschiede zu den Blindproben



3.4.6. Lactitol 1-3

- Bei Silber und Kupfer keine Unterschiede zu den Blindproben
- Das Blei ist minimal mehr angelaufen als bei den Blindproben



3.4.7. Kauramin

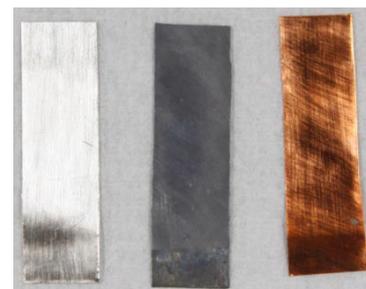
Proben 1 und 3

- Bei Silber und Kupfer keine Unterschiede zu den Blindproben
- Blei hat stark reagiert. Es liegen Kristalle auf und am unteren Rand hat sich eine braune Flüssigkeit gesammelt (diese Flüssigkeit ist wahrscheinlich auf das Probenmaterial und die Watte herabgetropft und hat beides braun verfärbt; siehe oberes Bild). Die Tropfen, welche sich an den Enden der Bleibleche gesammelt hatten, waren bei der Abnahme der Stopfen zunächst noch flüssig und verfestigten sich anschließend
- Auffälligkeit: ein sehr süßlicher Duft beim Öffnen



Probe 2

- Keine Unterschiede zu den Blindproben
- Auffälligkeit: der Stopfen war lose, also wahrscheinlich nicht vollständig geschlossen, sodass Gase entweichen konnten; das Ergebnis unterscheidet sich im Vergleich zu den anderen beiden Proben



3.4.8. Auffällige Korrosionsprodukte

- Die 3-stufig konservierten Holzproben zeigen bei Kupfer und Silber „rußige“ Auflagen
- Alle mit Kauramin konservierten Holzproben und die Proben mit dem polymerisierten Kauramin zeigen braune Tropfen und Kristalle auf den Bleiblechen

Diese Phänomene bedürfen noch weiterer Klärung durch Analysen der Korrosionsprodukte (S. 37).

3.5. Auswertung und Kritik

Bei der Untersuchung der wasserbasierenden Konservierungsmittel zeigten die „Reinstoffe“²⁸, welche noch nicht in einem Konservierungsbad verwendet worden sind, keine Reaktionen auf die Metallcoupons. Solche sehr guten Ergebnisse sind natürlich erwünscht und verlangen eine sehr gute Bewertung, welche die uneingeschränkte Lagerungsmöglichkeit der Konservierungsmittel zusammen mit Metallen bestätigt (P).

Dagegen kam es bei zwei von den drei Reagenzgläsern mit Kauramin an den Bleicoupons zu einer starken Bildung von undefinierbaren Korrosionsprodukten. Dieses Ergebnis zeigt, dass eine gemeinsame Lagerung oder Ausstellung von Bleiobjekten und kauramingetränkten Hölzern zusammen in einer geschlossenen Umgebung nicht möglich ist. In dem Zusammenhang muss aber auch auf die verunglückte Kauraminprobe Nr. 2 eingegangen werden, welche durch den losen Stopfen eigentlich aus der Bewertung ausgeschlossen werden müsste. Hier zeigte sich ein abweichendes Testergebnis, bei dem keine Korrosionsprodukte auf dem Bleicoupon beobachtet werden konnten. Für die praktische Anwendung bedeutet dies, dass wenn entstehende Gase entweichen können, wie dies im Museumsalltag häufig der Fall ist, wahrscheinlich keinerlei Reaktionen durch das Kauramin an Bleiobjekten zu erwarten sind (P).

Bei der nachfolgenden, ausführlicheren Auswertung der Holzproben werden die konservierten und nichtkonservierten Laub- und Nadelhölzer untereinander und gegeneinander verglichen, um dabei vielleicht allgemeine Tendenzen feststellen zu können. Danach erfolgt eine Bewertung der Ergebnisse durch den Vergleich der Metallcoupons mit jenen der Blindproben. Unter dem Gesichtspunkt, ob die Hölzer und deren zugehörige Konservierungsmittel für eine Ausstellung oder Lagerung zusammen mit Metallobjekten geeignet ist, erfolgt zusätzlich eine Unterteilung nach folgenden Kategorien:

- P = Permanent = Material uneingeschränkt nutzbar
- T = Temporär = kleine farbliche Veränderungen = kurzzeitig (> 6 Monate) nutzbar
- U = Ungeeignet = Oberfläche stark korrodiert = für Dauerausstellungen oder Lagerung unbrauchbar

²⁸ Zucker, Lactitol mit 10% Trehalose, PEG 2000.

Anschließend an diese Bewertung sollen Kritikpunkte im Zusammenhang mit dem Oddy-Test und dem Probenmaterial einen differenzierteren Blick auf die Thematik werfen und ggf. zu Verbesserungen bei vielleicht nachfolgenden Tests anregen.

3.5.1. Holzvergleich

Im Vergleich von Kiefer (V8) und Eiche (V27) zeigen sich meist keine Unterschiede zwischen den Holzarten.²⁹ Bei den Nullproben zeigt die Kiefer minimal bessere Ergebnisse, während bei der 3-stufigen PEG-Tränkung und der silicon-oil-Methode die Eiche etwas besser abschneidet. Vielleicht ist letzteres auf den starken Abbau des Eichenholzes und den dadurch tiefgreifenderen Wässerungserfolg zurückzuführen, besonders da Eiche einen hohen Anteil an Gerbsäuren enthält. Dies ist jedoch reine Spekulation und aufgrund der nur leichten Tendenz bedarf es hier weiterer Tests und eingehenderen Untersuchungen.

3.5.2. Bewertung der Ergebnisse der Holzproben

- Gute Ergebnisse (18 von 51 Blechen):
 - Silber: V8-08, V8-17, V27-05, V27-19
 - Kupfer: V8-04, V8-08, V27-03, V27-05, V27-16, V27-19
 - Blei: V8-Exp.01, V8-02, V8-04, V8-17, V27-01, V27-02, V27-16, V27-19
- Mittelmäßige Ergebnisse (22 von 51 Blechen):
 - Silber: V8-Exp.01, V8-01, V8-02, V8-04, V8-10, V27-02, V27-03, V27-04, V27-06, V-27-16, V27-17
 - Kupfer: V8-01, V8-02, V8-10, V27-02, V27-04, V27-06, V27-17
 - Blei: V8-01, V8-13, V27-04, V27-05
- Schlechte Ergebnisse (11 von 51 Blechen):
 - Silber: V8-13, V27-01
 - Kupfer: V8-Exp.01, , V8-13, V8-17, V27-01
 - Blei: V8-08, V8-10, V27-03, V27-06, V27-17

²⁹ Fotos siehe Anhang S. 53.

3.5.3. Einschätzung zur Lagerung des Probenmaterials zusammen mit Metallobjekten (nach Thickett und Green 1995, 150)

P = permanent = Keine sichtbare Reaktion = Material uneingeschränkt nutzbar

(Kupfer: oft orange/rötlich irisierende, aber nicht stumpfe Oberfläche; Blei: oft irisierende, bläuliche Oberfläche)

T = temporary = kleine farbliche Veränderungen = kurzzeitig nutzbar (< 6 Monate)

(Kupfer: kleine farbliche Veränderung, oft schwarz, auch als vereinzelte Punkte; Blei: leichtes Anlaufen bzw. leichte Korrosionsfilm, auf der gesamten Oberfläche oder an vereinzelten Stellen; Silber: nur wenig farbliche Veränderung/Anlaufen, oft an der Unterkante/Rändern oder als vereinzelte Punkte)

U = unsuitable = Oberfläche stark korrodiert = für Ausstellung oder Lagerung unbrauchbar

(Kupfer: deutlich sichtbare Korrosion, oft grünlich oder schwarz, stumpfe Oberfläche; Blei: deutlich sichtbare Korrosion; oft braun, gelb, rot oder weiß; Silber: Oberfläche stumpf, dunkel angelaufen)

<i>V8-01</i>	<i>Alkohol-E.-H.</i>	<i>V27-04</i>
• Silber (T)		Silber (T)
• Kupfer (T)		Kupfer (T)
• Blei (T)		Blei (T)
<i>-02</i>	<i>PEG-con</i>	<i>-02</i>
• Silber (T)		Silber (T)
• Kupfer (T)		Kupfer (T)
• Blei (P)		Blei (P)
<i>-04</i>	<i>Zucker</i>	<i>-16</i>
• Silber (T)		Silber (T)
• Kupfer (P)		Kupfer (P)
• Blei (P)		Blei (P)
<i>-08</i>	<i>Kauramin</i>	<i>-03</i>
• Silber (T)		Silber (T)
• Kupfer (P)		Kupfer (P)
• Blei (U)		Blei (U)

<p>-10</p> <ul style="list-style-type: none"> • Silber (T) • Kupfer (T) • Blei (U) 	<p><i>PEG 2000</i></p>	<p>-06</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (T) Kupfer (T) Blei (U)
<p>-13</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (U) Kupfer (U) Blei (T) 	<p><i>3-stufig</i></p>	<p>-01</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (U) Kupfer (U) Blei (P)
<p>-17</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (P) Kupfer (U) Blei (P) 	<p><i>Silikonöl</i></p>	<p>-05</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (P) Kupfer (P) Blei (T)
<p>-Exp.01</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (T) Kupfer (U) Blei (P) 	<p><i>ohne</i></p>	<p>-17</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (T) Kupfer (T) Blei (U)
	<p><i>Lactitol</i></p>	<p>-19</p> <ul style="list-style-type: none"> Silber (P) Kupfer (P) Blei (P)

3.5.4. Kritik

Beim Oddy-Test wird aufgrund der entwickelten Parameter eine Klimaalterung bzw. hydrothermale Alterung (Lee und Thickett 1996, 14) der Proben provoziert. Zunächst ist die Konzentration an Schadgasen im Testgefäß höher als unter Realbedingungen, da das Verhältnis von Probenmaterial zu Luftvolumen höher ist, als dies unter Ausstellungsbedingungen in Vitrinen oder in Sammlungsdepots der Fall wäre. Des Weiteren werden durch das Abbürsten der Metallcoupons nicht nur die Oxidschichten kurz vor Testbeginn entfernt, sondern auch die Objektoberflächen vergrößert, welche so reaktionsfreudiger werden. Aber entscheidend ist die Zugabe von Wasser für eine relative Luftfeuchtigkeit (rH) von 100% und eine Temperatur von konstanten 60 °C, welche zur

Freisetzung der Schadgase und zu Beschleunigung der Korrosionsprozesse führt. Diese Extrembedingungen sollen zwar für auswertbare Ergebnisse in relativ kurzer Zeit sorgen, doch kann der Test nicht garantieren, dass die beobachteten Ergebnisse mit Sicherheit auch in der Praxis eintreten.

Des Weiteren sind die Oddy-Testergebnisse unter sich oft nicht reproduzierbar bzw. werden für diese Tests stets nur geringe Anzahlen an Proben eines Stoffes getestet, wie bei den selbst durchgeführten Untersuchungen auch. Somit können keine wissenschaftlich vergleichbaren Ergebnisse erzielt werden sondern lediglich Tendenzen festgestellt werden.

Der Hauptkritikpunkt ist aber die hohe Subjektivität des Verfahrens aufgrund der rein visuellen Einschätzung des Korrosionspotentials. So kann jeder Auswerter trotz der Vorgaben durch Thickett und Green (1995) die erhaltenen Ergebnisse unterschiedlich bewerten und so andere Prognosen abgeben.

Ein weiterer Kritikpunkt speziell an dem hier durchgeführten Test liegt in der Nichtvergleichbarkeit der Proben der Konservierungsmittel, da es sich, bis auf die Kauraminproben, um reines, ungebrauchtes Material handelte. Es kann nicht beurteilt werden, ob die Mittel durch den Einsatz im Konservierungsbad vielleicht Veränderungen erfahren können, welche zu anderen Ergebnissen führen könnten. Umgekehrt ist es natürlich genauso möglich, dass ungebrauchtes Kauramin evt. zu einer anderen oder keinen Reaktion an den Metallcoupons führen könnte.

Ferner ist zu beachten, dass dieser Test nur den Nasshölzern und den Konservierungsmitteln gilt. Es ist aber oft üblich, nach der Konservierung die Holzoberflächen nachzubehandeln. Die dabei verwendeten Mittel müssten ebenfalls getestet werden, bevor sie Verwendung finden, da sonst eine Wechselwirkung dieser mit den Metallobjekten nicht auszuschließen ist.

3.6. Untersuchungen der Korrosionsprodukte

3.6.1. Versuche zur Identifikation des Blei-Korrosionsprodukts

Kauramin ist ein Stoffgemisch aus verschiedenen Komponenten, welche im Folgenden unter Einbeziehung der Summenformel aufgezählt werden. Das Wissen um die Inhaltsstoffe kann sehr wichtig für die Identifizierung des Bleikorrosionsprodukts sein:

- Melamin $C_3H_6N_6$
- Harnstoff CH_4N_2O
- Formaldehyd CH_2O
- Triethylenglycol $C_6H_{14}O_4$
- Triethanolamin $C_6H_{15}NO_3$ (nur bei Bedarf als basischer Puffer)

Für eine anschließende Untersuchung mittels **RAMAN- und Infrarotspektroskopie** wurde von dem Bleicoupon der Probe „Kauramin 3“ mithilfe eines Skalpell eine kleine Probe abgeschabt und auf einen Objektträger gegeben. Das Korrosionsprodukt verhielt sich dabei ähnlich wie Schellack und war sehr spröde. Unter dem Mikroskop zeigten sich an den Partikeln außerdem muschelige Bruchflächen vergleichbar zu denen von Glas.

Sowohl die RAMAN- als auch die Infrarotspektroskopie erstellt anhand von Molekül- oder Molekülgitterschwingungen ein materialtypisches Spektrum. Diese Spektren weisen untereinander gewisse Ähnlichkeiten auf, da sich die einzelnen Banden oftmals an nahezu den gleichen Stellen in den Spektren beobachten lassen. Diese weisen aber meist unterschiedliche Intensitäten auf, sodass sich deren Informationsgehalte oft ergänzen (<raman1 und 2>).

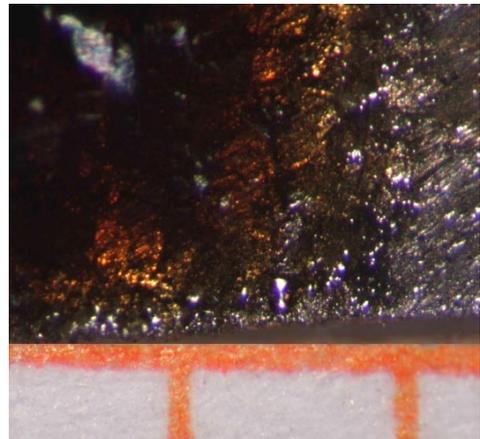


Abb. 16: Bleikorrosionsprodukt unter Mikroskop (Maßstab in Millimetern)

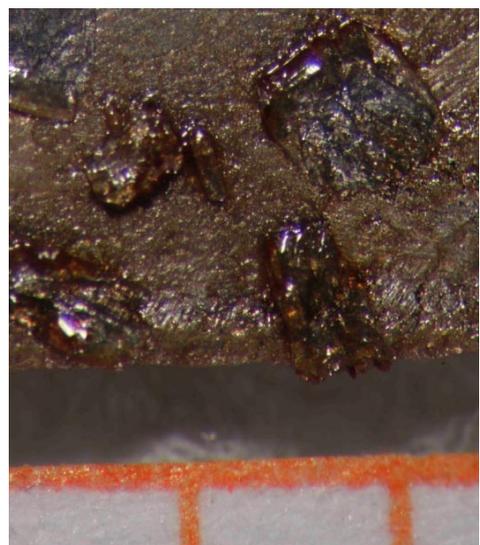
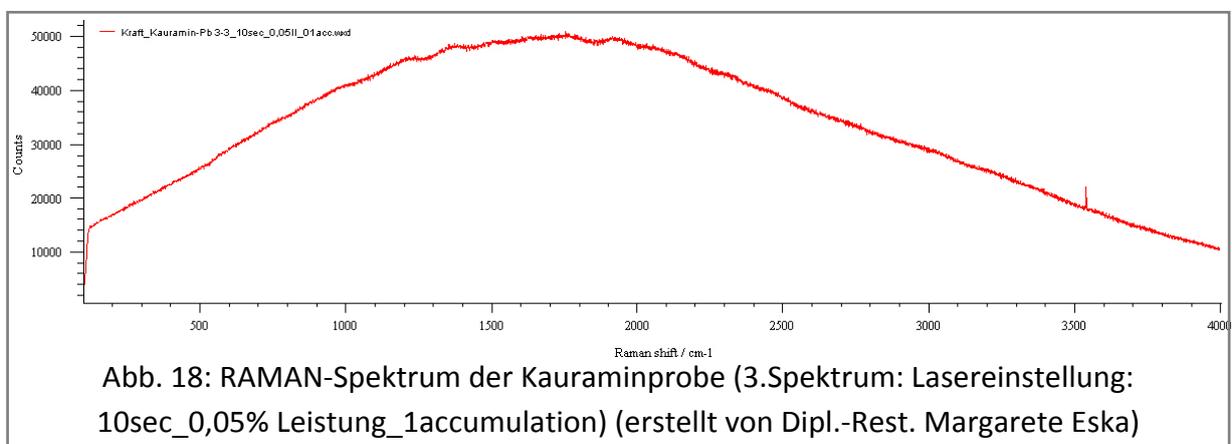


Abb. 17: helle „Kristalle“ des Bleikorrosionsprodukts unter Mikroskop

Bei der Untersuchung der Probe mittels RAMAN³⁰ konnte nur mit einer sehr niedrigen Laserleistung von 0,1% gearbeitet werden, da sonst die Probe zerstört wurde, wie in der Verbräunung der Oberfläche zu sehen. Das fertige Spektrum hatte jedoch nicht die sonst übliche Form aus mehreren Peaks, sondern zeigte lediglich eine große Erhebung, bei der an manchen Stellen minimale Steigungen zu beobachten waren (Abb. 18). Hier kam es eindeutig zu einer Überlagerung durch Fluoreszenz, denn die klassische Raman-Streuung (unelastisch gestreutes Licht) weist eine im Vergleich um mehrere Größenordnungen geringere Intensität und kleinere Emission auf. Daher reichen bereits Spuren von fluoreszierenden Verunreinigungen aus, um das Raman-Spektrum des Grundmaterials zu überdecken (<raman3>).



Es wurde trotzdem versucht über die kleinen Erhebungen, anhand von Vergleichsspektren und Benennung der schwingenden Banden, eine Bestimmung der Komponenten des Korrosionsprodukts durchzuführen (Tab. 3), doch leider ohne Erfolg.

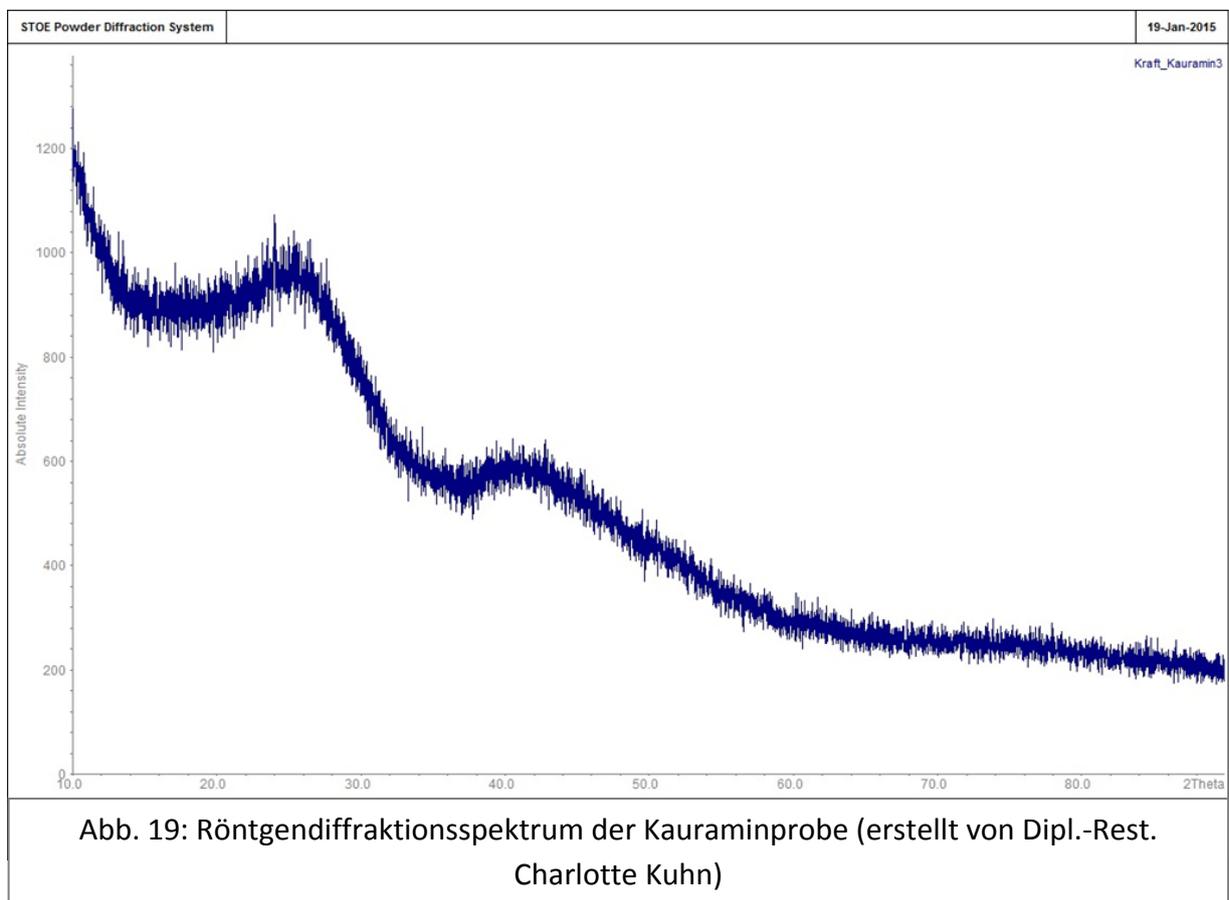
Spektrum	Frequenzen in cm ⁻¹				
	1	1220	1360	1750	1920
2	1200	1360	1750	1920	3460
3	1220	1360	1780	1890	1900
4	[1200]	[1350]	2705 3320	3703 3910	3463
schwingende Banden:	C-C, C-O oder C=O	C-H, CH₃	C=O	-	O-H

Tab. 3: Peaks der verschiedenen RAMAN-Spektren von Probe „Kauramin 3“ (<chemie>)
(Spektren im Anhang S. 57)

³⁰ Die Messung wurde durch Dipl.-Rest. Margarete Eska durchgeführt unter Einbeziehung folgender Geräte: Laser: Renishaw RL 633 laser Model: HeNe; Mikroskop von Leica DM 2500 M; Kalibrierung mit Si-Kristall (emittiert bei 520 cm⁻¹).

Bei einer kurzen Beurteilung der Probe mittels des **FTIR**-Gerätes³¹ zeigte sich ebenfalls schnell, dass es sich wohl um eine ungeeignete Methode handelte, um das Material zu identifizieren, da hier auch kein auswertbares Spektrum generiert werden konnte.

Daher wurde ein weiterer Versuch, das Korrosionsprodukt zu identifizieren, mithilfe der **Röntgenbeugung**³² unternommen. Dabei wird mithilfe der Beugung von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen, wie Kristalle oder Kristallite, deren Aufbau erkannt und damit kann u.a. das Mineral identifiziert werden. Das erstellte Beugungsdiagramm war aber laut Dipl.-Rest. Charlotte Kuhn³³ ebenfalls nicht aussagekräftig und konnte daher auch kein positives Ergebnis bringen (Abb. 19).



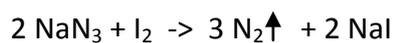
³¹ Die kurze Begutachtung der Probe wurde durch Dr. Dipl.-Rest. Julia Schultz M.A. durchgeführt.

³² Auch Röntgendiffraktion genannt oder im Englischen X-ray diffraction - XRD.

³³ Die Untersuchung wurde am Anorganischen Institut der Universität Stuttgart durchgeführt.

3.6.2. Untersuchung des schwarzen, rußigen Korrosionsprodukts

Auf den Kupfer- und Silbercoupons aus den Testgläsern mit PEG-getränkten Holzproben (3-stufige Tränkung) zeigten sich bei der Auswertung schwarze, nadelige Korrosionsprodukte (Abb. 20). Die Vermutung lag nahe, dass es sich um schwefelhaltiges Material handeln könnte³⁴. Daher wurde an einer kleinen, abgeschabten Probe der Iod-Azid-Test durchgeführt, welcher reduzierbaren Schwefel detektiert. Dieser katalysiert in der zugegebenen Lösung die Reaktion von Natriumazid und Iod, wobei Stickstoff entsteht und als Bläschen entweicht (Lee und Thickett 1996, 22):



Unter der genauen Beobachtung unter einem Mikroskop wurde zu der Probe eine kleine Menge der Iod-Azid-Lösung³⁵ gegeben, worauf sofort kleine Bläschen entstanden. Das Testergebnis war also positiv und verdeutlichte, dass die Korrosionsprodukte Schwefel enthielten. Da dieser aber nicht Teil der immanenten Struktur des PEGs ist, kann er lediglich aus den Hölzern oder einer verunreinigten Badlösung stammen, mit der die Hölzer in der Archäologischen Staatssammlung München konserviert wurden. Alle Hölzer wurden vor der Ausgabe an die mitwirkenden Institute ausgiebig gewässert und somit gleiche Grundvoraussetzungen hinsichtlich der Inhaltstoffe der Holzproben geschaffen. Des Weiteren konnten bei keiner der anderen Proben vergleichbare, schwarze Korrosionsprodukte beobachtet werden, was gegen eine Einbringung des Schwefels aus den Hölzern selbst spricht. Deshalb kommt momentan nur eine verunreinigte Badlösung während der Konservierung in Betracht.

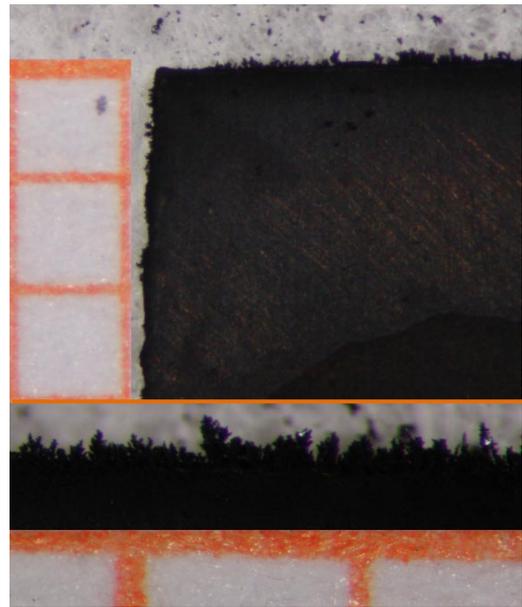


Abb. 20: schwarzes Korrosionsprodukt von Probe V27-01 (Maßstab in Millimeter)

³⁴ Durch einen Tipp von Dr. Gerhard Eggert.

³⁵ 3 g Natriumazid gelöst in 100 ml einer 0,05 molaren Iodlösung und Zugabe von 3 ml Brennspritus.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Oddy-Test wurde u.a. an den reinen, unbenutzten, wasserbasierenden Konservierungsmitteln (Zucker, Lactitol mit Trehalose, PEG 2000) durchgeführt und zeigte bei der anschließenden Auswertung keinerlei Korrosionsprodukte an den Metallcoupons. Dagegen entstand bei den Tests an einer Kauraminprobe des Konservierungsbades der Eichenholzprobe (V27-003) ein sehr ungewöhnliches Korrosionsprodukt an den Bleicoupons, welches sich auch bei den Testgläsern mit den Proben der kauramingetränkten Hölzer bildete. Dieses Bleikorrosionsprodukt wurde mit RAMAN und Röntgendiffraktion untersucht, doch konnte es bisher nicht identifiziert werden.

Des Weiteren wurden verschiedene Proben von konservierten Hölzern getestet. Bei dem Vergleich der Testergebnisse der Eichenholzproben mit denen der Nadelholzproben zeigten sich meist keine Unterschiede zwischen den Holzarten. Zusätzlich sei erwähnt, dass die unkonservierten Holzproben ebenso mittelmäßig bis schlechte Ergebnisse wie die Proben der konservierten Hölzer lieferten, da wohl die Abbauprodukte des Holzes unter den Bedingungen eines Oddy-Tests korrosiv wirken. Deshalb sollte bei der Lagerung oder Ausstellung stets für eine gute Belüftung gesorgt werden, damit kein Mikroklima entstehen kann, wie es ein Oddy-Test mit seinen Extrembedingungen simuliert. Das undichte Testglas mit der Kauraminprobe verdeutlichte, dass es bei der Möglichkeit zum Entgasen zu keiner Reaktion an den Metallcoupons kommt.

Schließlich soll noch auf ein auffälliges, schwarzes Korrosionsprodukt hingewiesen werden, welches sich in den Testgläsern mit den Holzproben der 3-stufigen PEG-Tränkung aus der Archäologischen Staatssammlung München bildete. Es war auf den Silber- und den Kupfercoupons zu finden. Ein Iod-Azid-Test konnte ermitteln, dass das Korrosionsprodukt Schwefel enthält, welcher wohl auf eine Verunreinigung des Konservierungsbades zurückzuführen ist.

5. Literaturverzeichnis

- Graves 2004 Graves J. D. A comparative study of consolidants for waterlogged wood: polyethylene glycol, sucrose and silicone oil. *SSCR Journal (Scottish Society for Conservation and Restoration)*, Glasgow, November 2004, Vol 15, No 3, 13-17.
- Green und Thickett 1993 Green R. Lorna und Thickett David. Interlaboratory comparison of the Oddy test. In: *Conservation Science in the U. K.*, Preprints of the Meeting held in Glasgow, May 1993, Norman H. Tennent (Hrsg.), James and James Science Publishers Ltd., London, 1993, 111-116.
- Imazu, Morgós 1996 Morgós, A., S. Imazu, K. Ito. A summary and evaluation of 15 years research, practice and experience with lactitol methods developed for the conservation of waterlogged, degraded archaeological wood. In: *15th triennial conference, New Delhi, 22-26 September 2008: preprints*. Bridgland, Janet (Hrsg). ICOM Committee for Conservation, Paris, 2008, 1074-1081.
- Lee und Thickett 1996 Lee, L. R. und Thickett, D. *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, British Museum Occasional Paper 111, London, 1996, 14; 22.
- Morgós 1991 Morgós A. Erfahrungen bei der Stabilisierung von Naßholz mit Zucker in Ungarn, In: *Konservierung von archäologischem Nassholz mit Zucker*, Seminar der Fachgruppe Archäologie/Arbeitsgruppe Naßholzkonservierung Stade, 31. Januar-1. Februar 1991, 4-8.
- Morgós 2007 Morgós A., J. P. Zhang, A. Imazu. Lactitol conservation of the 1st c. BC extremely degraded waterlogged archaeological wooden figures and objects excavated at the tomb of one of the kings of the ancient Sishui Kingdom in China. In: *Proceedings of the 10th*

ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam 2007, 253-265.

- Potthast 1995 Potthast I. Computertomografische Untersuchungen zum Eindringverhalten von Saccharose-Lösung bei der Stabilisierung von archäologischem Naßholz. Diplomarbeit an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 1995.
- Robinet und Thickett 2003 Robinet, Laurianne und Thickett, David. A New Methodology for Accelerated Corrosion Testing. *Studies in Conservation* 48, 2003, 263-268.
- Schiweck 1996 Schiweck H. Zucker/Saccharose - seine anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften bei der Naßholzkonservierung. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Gruppe 8, Heft 2 (1996): 241-246.
- Unger, Schniewind 2001 Unger A. A. P. Schniewind, W. Unger. *Conservation of Wood Artifacts*, Springer-Verlag Heidelberg, 2001.
- Wiesner 2013 Wiesner I. Die Konservierung von Feuchtbodenfunden - Entwicklung und Forschungsbedarf. In: *Was wären wir ohne die Dinge! Zum 25jährigen Jubiläum des Studiengangs Objektrestaurierung*. Gerhard Eggert (Hrsg.), Stuttgart, 2013, 131-142.
- Wittköpper M. 1998 Wittköpper M. Der aktuelle Stand der Holzkonservierung mit Melamin / Aminoharzen am Römisch-Germanischen Zentralmuseum. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Gruppe 8, Heft 2 (1998): 277-283.
- Ziegler 2013 Ziegler J. Knallende Korke - Cellulosenitrat-Klebstoffe im Oddy-Test. Diplomarbeit an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 2012.

6. Internetquellen

<chemie>	http://www.chemie.unibas.ch/~epc/huber/PClpdfs/Kapitel-4.pdf
Hamilton 1998	http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File6.htm
<KUR_allgemein>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=default&Content=start
<KUR-Alkohol-Ether-Harz>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=AlkoholEtherHarz
<KUR_Holz>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=start
<KUR_Kauramin>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=kauramin
<KUR_PEG>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=peg
<KUR_PEG_1-stufig>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=peg-einstufig
<KUR_PEG_2-stufig>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=peg-zweistufig
<KUR_PEG_3-stufig>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=peg-dreistufig
<KUR_Silikonöl>	http://www.rgzm.de/kur/index.cfm?Layout=holz&Content=probekoe-rper&Versuchsreihe=V27&probekoe-rper=V27_038
<raman1>	http://www.raman.de/htmlDE/basics/selectDe.html
<raman2>	http://www.raman.de/htmlDE/home/spectraDe.html
<raman3>	http://www.raman.de/htmlDE/technik/fluoreDe.html
Waller 2010	Waller Christoph - Web-Version einer Unterrichtseinheit an der Universität für Angewandte Kunst, Wien. http://www.cwaller.de/fr_didaktik.htm (letztmalig aktualisiert 2010) [Stand: 02.03.2015]

7. Anhang

7.1. Probbehölzer



Nullprobe Kiefer



Nullprobe Kiefer



Nullprobe Eiche



Alkohol-Ether-Harz / Kiefer



Alkohol-Ether-Harz / Eiche



PEG 2-stufig / Kiefer



PEG 2-stufig / Eiche



PEG 2-stufig / Eiche



Zucker / Kiefer



Zucker / Eiche



Kauramin / Kiefer



Kauramin / Kiefer



Kauramin / Eiche



PEG 1-stufig / Kiefer



PEG 1-stufig / Kiefer



PEG 1-stufig / Eiche



PEG 3-stufig / Kiefer



PEG 3-stufig / Kiefer



PEG 3-stufig / Eiche



Silikonöl / Kiefer



Silikonöl / Eiche



Silikonöl / Eiche

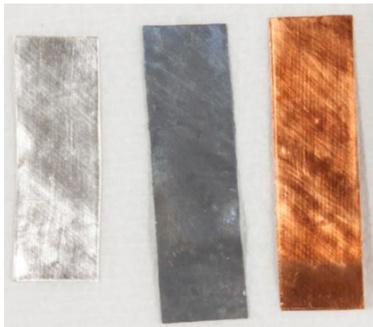


Lactitol / Eiche



Lactitol / Eiche

7.2. Metallcoupons nach 28 Tagen



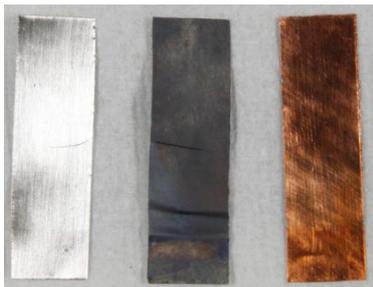
Blindprobe I



Blindprobe II



Blindprobe III



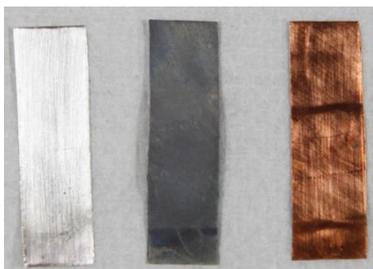
Lactitol 1



Lactitol 2



Lactitol 3



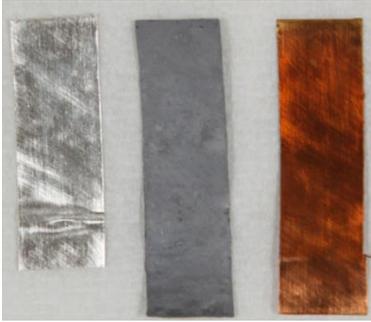
Zucker 1



Zucker 2



Zucker 3



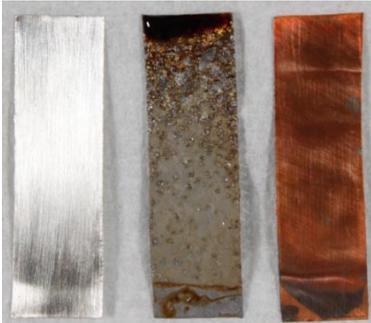
PEG 2000_1



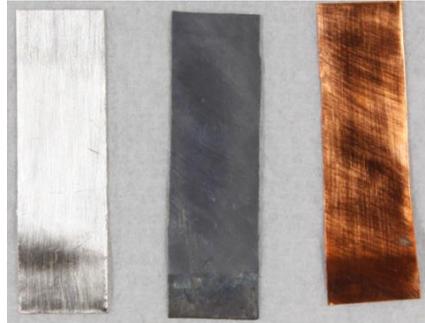
PEG 2000_2



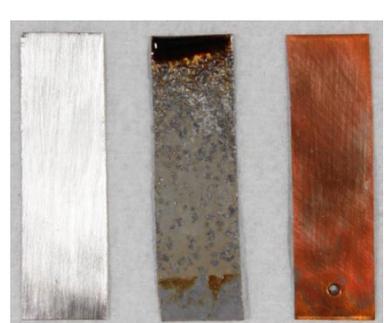
PEG 2000_3



Kauramin 1



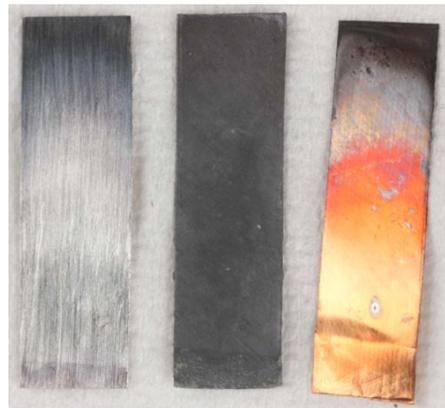
Kauramin 2



Kauramin 3



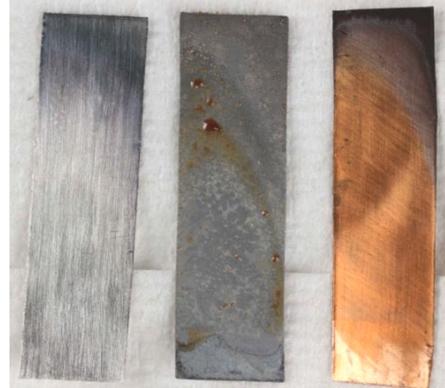
V08-001
Alkohol-Ether-Harz



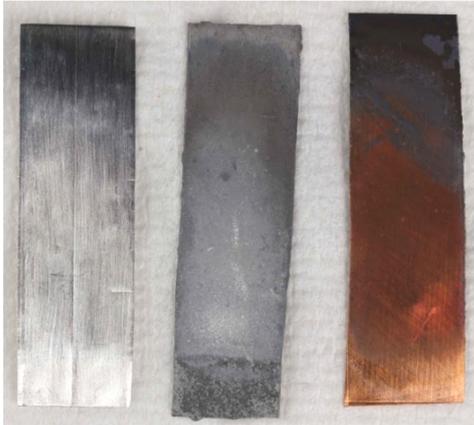
V08-002
PEG 2-stufig



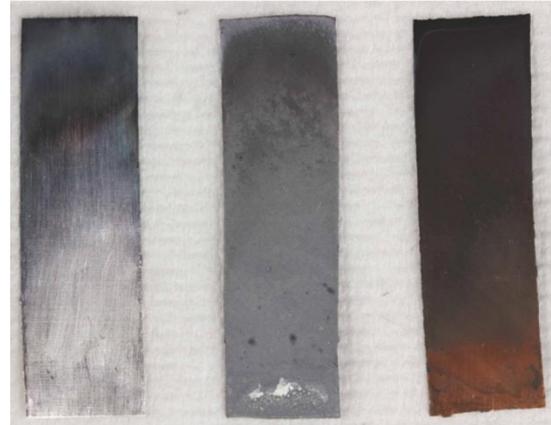
V08-004
Zucker



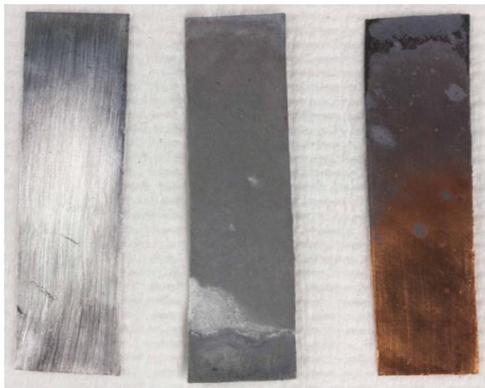
V08-008
Kauramin



V08-010
PEG 1-stufig



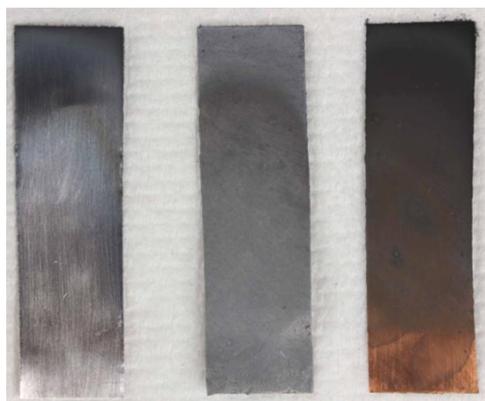
V08-013
PEG 3-stufig



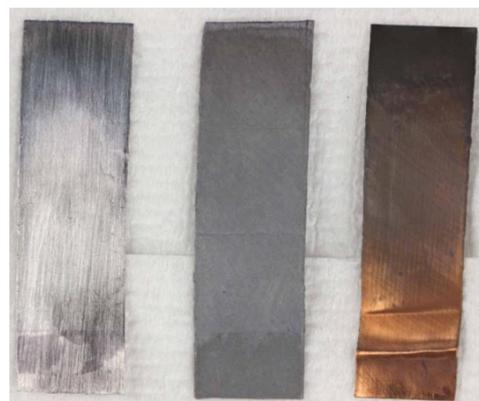
V08-017
Silikonöl



V08-Exp.01
Nullprobe



V27-001
PEG 3-stufig



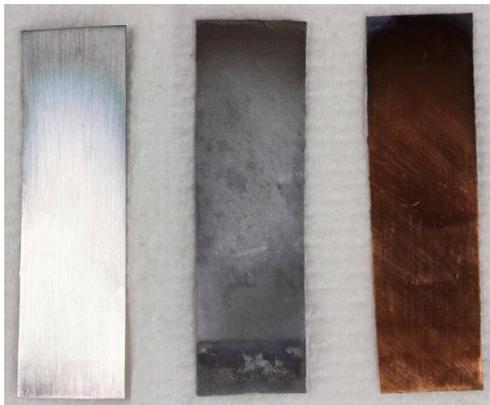
V27-002
PEG 2-stufig



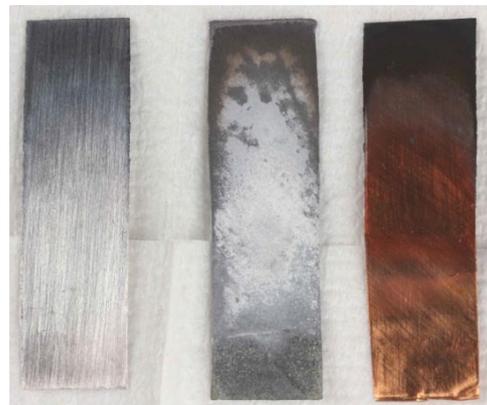
V27-003
Kauramin



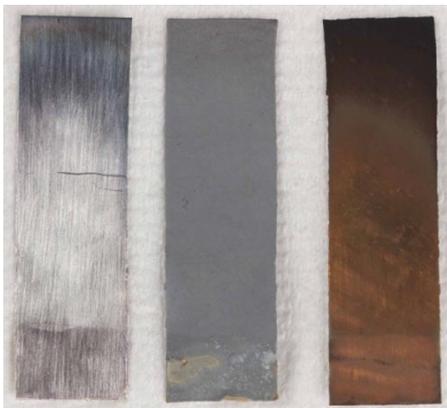
V27-004
Alkohol-Ether-Harz



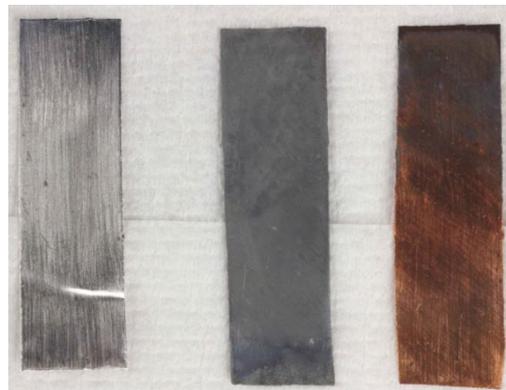
V27-005
Silikonöl



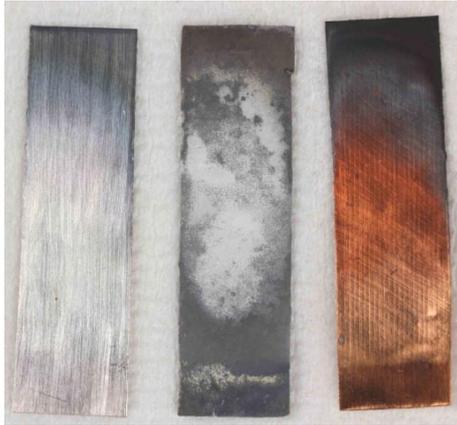
V27-006
PEG 1-stufig



V27-016
Zucker



V27-019
Lactitol

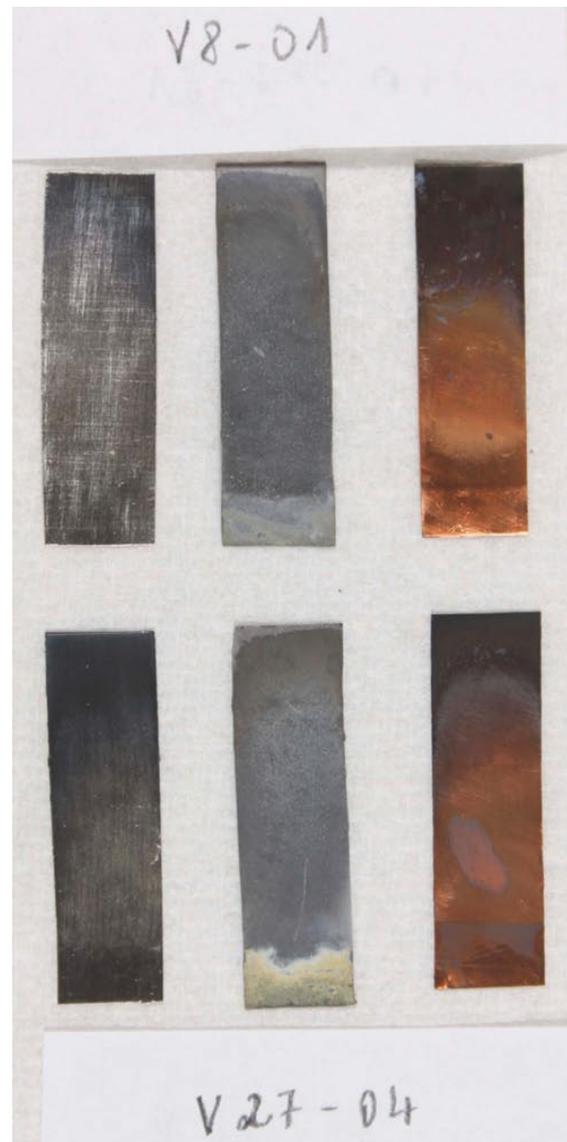


V27-017
Nullprobe

7.3. Vergleich der Metallcoupons zwischen Nadel- und Laubholzproben



Vergleich der Nullproben
(oben Nadelholz, unten Laubholz)



Vergleich der Alkohol-Ether-Harz-Methode
(oben Laubholz, unten Nadelholz)



Vergleich Silikonöl
(oben Nadelholz, unten Laubholz)



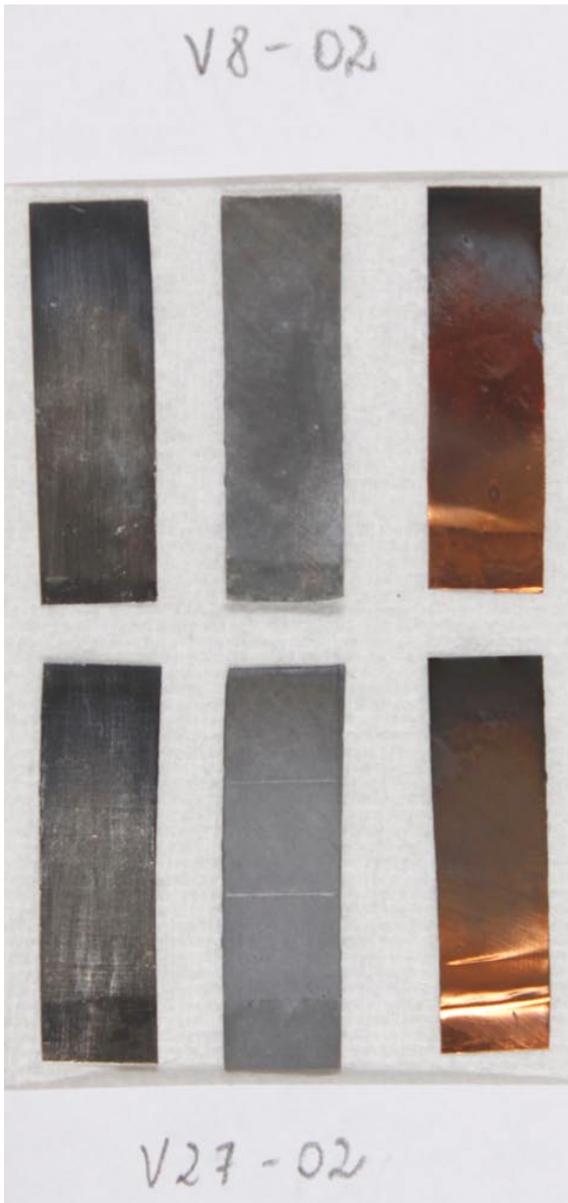
Vergleich Kauramin
(oben Nadelholz, unten Laubholz)



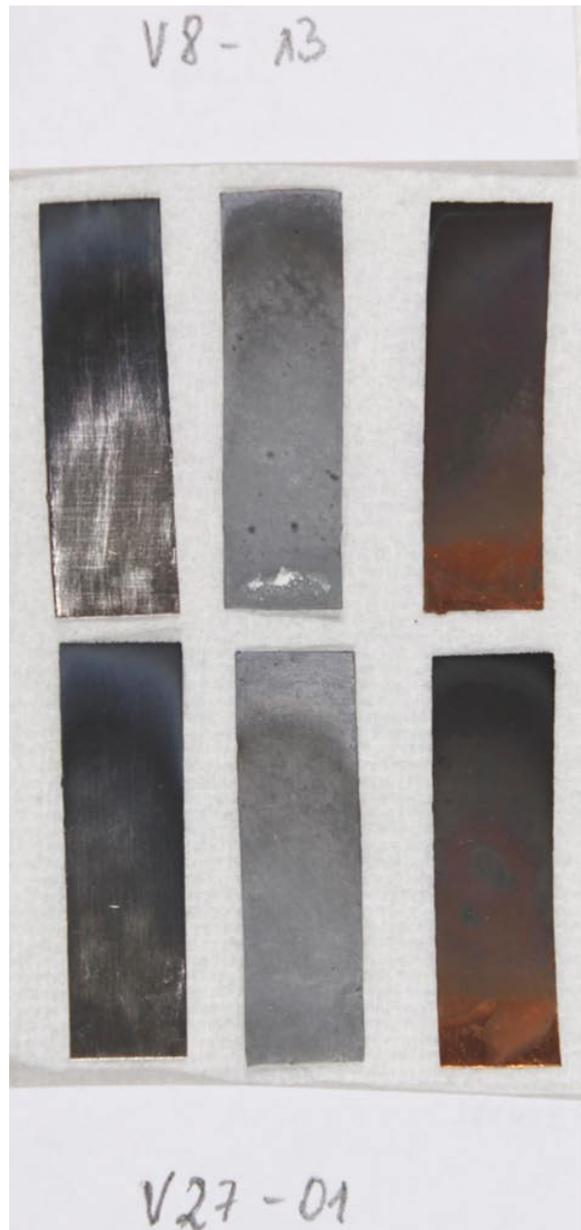
Vergleich Zucker
(oben Nadelholz, unten Laubholz)



Vergleich PEG 1-stufig
(oben Nadelholz, unten Laubholz)



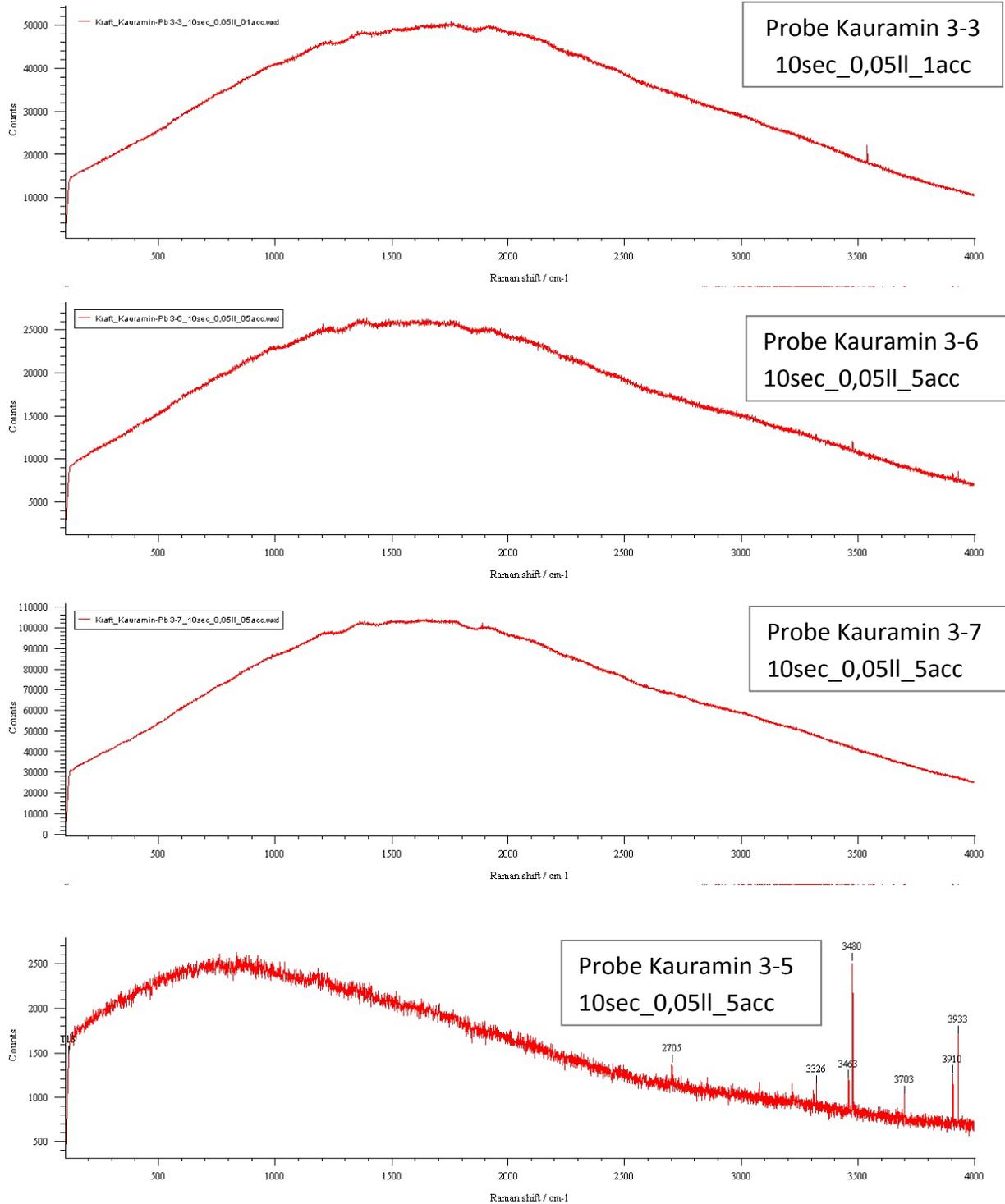
Vergleich PEG 2-stufig
(oben Nadelholz, unten Laubholz)



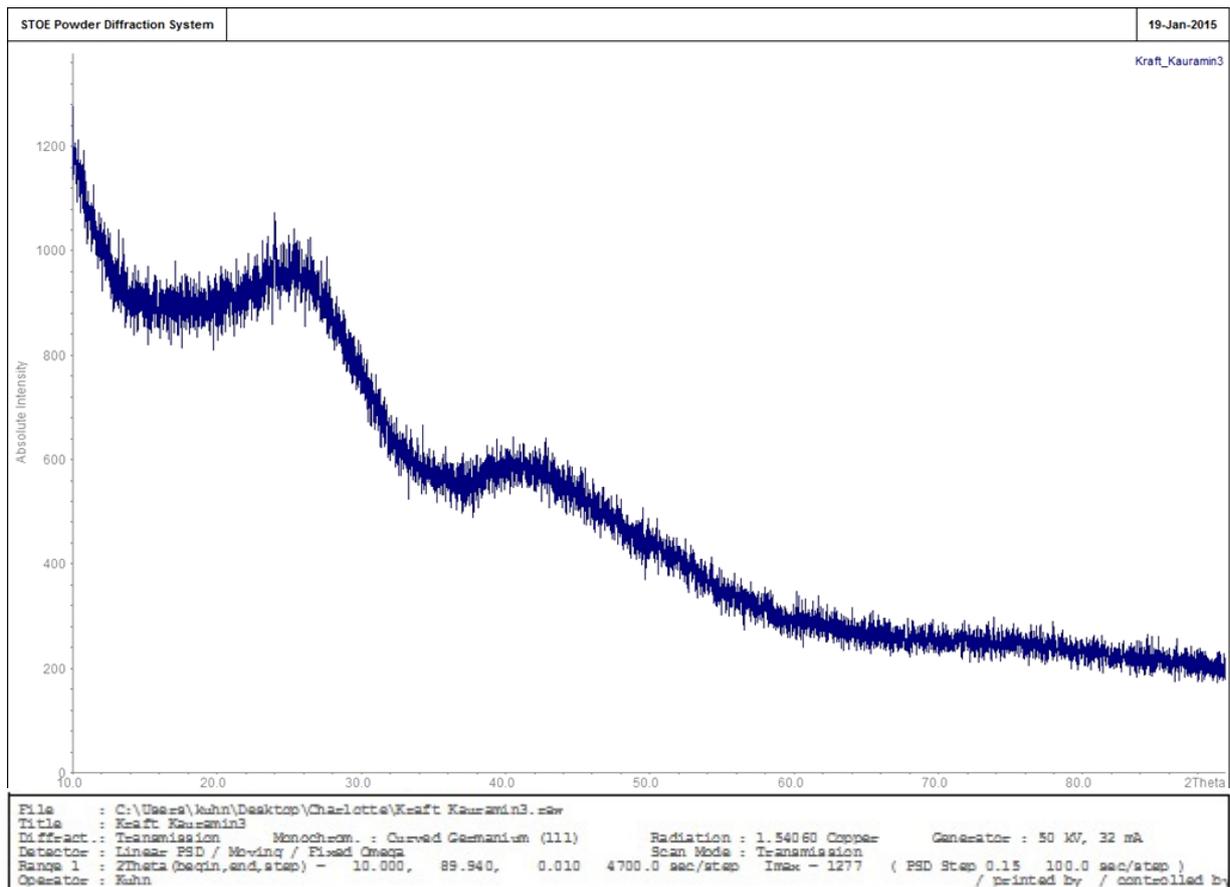
Vergleich PEG 3-stufig
(oben Nadelholz, unten Laubholz)

7.4.RAMAN-Spektren

Spektren 1-4 der Kauraminprobe 3:



7.5. Röntgendiffraktionsspektrum



7.6. Protokoll zum Oddy-Test der HTW Berlin

Die Präventive Konservierung in der Praxis
- Eine Weiterbildung zum Indikator-Test nach Oddy
12.– 13. April 2013
Hildegard Heine HTW / 2012

Durchführung des Indikator-Tests nach Oddy an der HTW Berlin

Equipment und Hilfsmittel (Bezugsquellen vgl. Equipment)

- Reagenzgläser (25x150mm, 55ml, aus Borosilikatglas, z.B. Duran®-Gläser, Fa. Schott)
- Getestete, emissionsarme Silikonstopfen (z.B. Versilic Stop EU Serial, 21/27/30mm; um Verunreinigungen, z.B. die Absorption von Schadgasen zu vermeiden, sollten diese am besten in einem Gefäß aus inertem Material, wie z.B. Glas aufbewahrt werden)
- Kleine Reagenzgläser (0,8ml)

- Bleifolie (99,9% , 0,1mm stark)
- Kupferfolie (99,9% , 0,127mm stark)
- Silberfolie (99,9% , 0,127mm stark)
- Spectrosol® (Aceton für die Laboranalyse)
- Filterpapier/Papiertücher aus 100% Alphazellulose, nicht fusseleind
- 3 Petrischalen mit Deckel
- 3 kleine Bechergläser
- 3 kleine Uhrengläser
- Skalpell mit spitzer Klinge (z.B. Nr. 11)
- Reißnadel o.ä.
- Bleischere
- 3 Glasfaserstifte Ø 10mm
- Atemschutzmaske
- Spritze/Messpipette aus Plastik/Glas
- 3 Pinzetten (spitz mit Zähnen, 18/10 Stahl)
- Verschließbare PE-Tütchen (jeweils eine für das Testmaterial und eine für das Referenzmaterial)
- Wasserfeste Folienstifte
- Fototafeln (s.u., vorgefertigt, zur Evaluierung der Metallplättchen und Dokumentation der Ergebnisse, versehen mit Feldern für Kontroll- und Test-Kupons, Probennummern, Testzeitraum, Datum und Initialen der den Test durchführenden Mitarbeiter)
- Laborkittel
- Kamera (wenn möglich Setup für Aufnahmen unter definierten Bedingungen)
- Büroklammern (zum Anheften der PE-Beutel an die Testprotokolle)
- Einmal-Handschuhe (die keine Rückstände auf den Metallfolien hinterlassen, z.B. Unigloves®, soft nitril blue, latexfrei, puderfrei, nicht steril, Artikel-Nr. 8040-374)

Vorbereitung zum Test

1. Sauberkeit ist für die Testaussage essentiell. Während der Vorbereitung und auch der späteren Auswertung sollten Laborkittel und Handschuhe getragen werden. Gereinigte Werkzeuge, Metallfolien und Plättchen dürfen nicht mit bloßen Händen angefasst werden.
2. Alle Testutensilien (Skalpelle, Pinzetten, Uhrengläser, Petrischalen) müssen vor der Benutzung mit warmem Wasser und Seife gereinigt, dann mit deionisiertem Wasser nachgespült und anschließend mit Ethanol ausgewischt werden.
3. Benutzte Reagenzgläser werden am schnellsten und effektivsten in einer Laborspülmaschine gereinigt. Wenn diese Möglichkeit nicht besteht, können sie über Nacht in 2% Decon N (bei starker Verschmutzung auch in 5% oder aber 20% Salpetersäure) eingelegt werden. Am Folgetag werden sie dann mit Hilfe einer Reagenzglasbürste nachgereinigt und müssen dann drei Mal abgespült werden (1x Wasser, 2x deionisiertes Wasser). Anschließend werden sie kopfüber in einem Reagenzglasständer stehend, im Ofen bei 100-120°C getrocknet.
4. Die Testmaterialien/ Referenzmaterialien werden auf 2g bzw. 2x2cm abgemessen/ zurechtgeschnitten. Sollten 2g/2x2cm des Materials keinen Platz im Reagenzglas finden, wird so viel/ein so großes Stück wie möglich vom Testmaterial verwendet. Von der Regel abweichende Größe bzw. Gewicht des Probenkörpers müssen im Testprotokoll vermerkt werden. Flüssige Materialien sollten nach der jeweiligen Gebrauchsangabe auf ein Deckglas (2x2cm) aufgetragen werden und je nach Verarbeitungshinweis ausreichend ablüften bevor sie getestet werden.
5. Testmaterial und Referenzmaterial kommen in verschiedene PE-Tüten. Darauf werden mit einem Folienstift Probennummer, Materialbezeichnung, die Angabe Test- oder Referenzmaterial, Testzeitraum, Probengröße/-gewicht, Datum und die Initialen der den Test durchführenden Mitarbeiter vermerkt. Die Tüte mit dem Testmaterial wird mit einer Büroklammer am zugehörigen Testprotokoll befestigt. Die Tüten mit den Referenzmaterialien werden an einem anderen Ort sicher aufbewahrt.

Durchführung des Tests

1. Den Ofen auf 60°C vorheizen (Temperatur eventuell mittels Thermometer kontrollieren)
2. Probennummer mit einem Foliestift (rot oder blau, lassen sich am leichtesten später wieder wegreinigen) auf das jeweilige Reagenzglas schreiben.
3. Die beschrifteten Reagenzgläser in einen Reagenzglasständer stellen.
4. Die Kupons (35 x 10mm) mit Präpariernadel oder Skalpell auf den Metallfolien anreißen.
5. Folien unter der Abzugshaube und mit Atemschutzmaske auf einer glatten, rückstandsfreien Unterlage mit dem Glasfaserstift reinigen, um eventuell vorhandene Oxidschichten und Verunreinigungen zu entfernen. Für jede Folie einen separaten Glasfaserstift benutzen und Unterlage nach jedem Metall austauschen bzw. zwischenreinigen. Der Reinigungsvorgang sollte einmal in Längs- und einmal in Querrichtung erfolgen.
6. Metallfolien nacheinander mit der Metallschere in 35x10mm große Kupons schneiden. Die Schere dazwischen immer mit Aceton abreiben.
7. 3 Bechergläser (je eines für Kupfer, Silber, Blei) mit ca. 10ml Aceton (Spectrosol) füllen und die Kupons mittels einer Pinzette (je eine für Kupfer, Silber, Blei) einzeln darin schwenken.
8. Kupons zwischen Filterpapierlagen trocknen.
9. Kupons in den Petrischalen (je eine für Kupfer, Silber, Blei) sammeln und diese mit dem dazugehörigen Deckel verschließen.
10. Stopfen mittels scharfem(!) Skalpell mit drei parallelen 5mm tiefen und 10mm langen Einschnitten versehen.
11. Stopfen zusammendrücken und Kupons mit Pinzette vorsichtig in die Einschnitte stecken. Dabei wieder für jedes Metall eine eigene Pinzette verwenden. Der Bleikupon sollte immer in der Mitte platziert werden!
12. Das kleine Reagenzglas mit 0,5 ml bi-destilliertem Wasser füllen (zum Abmessen des Wassers eine Spritze bzw. Einweg- oder Glaspipette benutzen).
13. Kontrollen: in je ein Reagenzglas ohne Testmaterial ein kleines, mit destilliertem Wasser gefülltes Reagenzglas einführen und mit einem mit Metallkupons präparierten Silikonstopfen, fest verschließen (Stopfen dabei in die Öffnung hinein drehen!).
14. Proben: Zuerst Testmaterial in ein entsprechend nummeriertes Reagenzglas einführen, dann das mit destilliertem Wasser gefüllte kleine Reagenzglas schieben (eventuell unter zur Hilfenahme einer Pinzette) und dann mit einem mit Metallkupons präparierten

Silikonstopfen fest verschließen. Die Metallplättchen im Stopfen dürfen sich weder gegenseitig noch die Glaswand berühren!

15. Reagenzglasstände mit Proben für 28 Tage bei 60°C in den Ofen stellen. Dabei Stopfen beschweren (z.B. mit Backstein, Metallplatte o.ä.) oder auf eine andere Weise sichern, damit sie sich während des Tests nicht lockern oder lösen.

Auswertung der Testergebnisse

1. Reagenzglasstände mit den Proben aus dem Ofen nehmen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
2. Auswertung mit den Kontrollen beginne. Äußere Betrachtung des Reagenzglases, Beobachtungen eventuell notieren
 - berühren sich die Kupons, hat sich Kondenswasser auf ihnen gebildet, oder berühren sie die Glaswand?
 - hat sich die Probe in ihrer Konsistenz oder Farbe verändert, wenn ja wie?
 - noch Wasser vorhanden oder ist das Röhrchen vielleicht leer?
3. Kupons vorsichtig mit einer Pinzette aus dem Stopfen lösen und, bis auf den Bereich der sich im Stopfen befand, makroskopisch untersuchen (nur in Zweifelsfällen auch mikroskopisch)
4. Beobachtungen (Farbveränderung, Korrosion, Formveränderung, Geruch etc.) im Protokoll festhalten.
5. Wenn einer der Kontrollkupons Veränderungen zeigt, die über die hinausgehen, die im Testprotokoll unter 'Erläuterungen zur Auswertung' aufgeführt sind ist der Test ungültig! Der Testaufbau und die verwendeten Materialien müssen überprüft und der Test wiederholt werden. Dabei muss größter Wert auf Sauberkeit gelegt werden.
6. Fortfahren mit der Auswertung der Proben mit der Wiederholung der Punkte 3-5.
7. Kupons auf die vorgefertigte Fotovorlage legen, beidseitig im Vergleich mit den Kontrollkupons auf Veränderungen hin untersuchen und, wie unter Punkt 4 beschrieben, Beobachtungen im Testprotokoll festhalten. Es ist die Seite maßgeblich, die am meisten Veränderungen aufweist!
8. Proben evaluieren und entweder als P = Permanent = Material uneingeschränkt nutzbar, als T = Temporär = kleine farbliche Veränderungen = kurzzeitig (> 6 Monate) nutzbar oder aber als U = Ungeeignet = Oberfläche stark korrodiert = für Dauerausstellungen oder Lagerung unbrauchbar, einstufen. Das Ergebnis ebenfalls im Testprotokoll festhalten.

9. Falls gewünscht Probenkupons gemeinsam mit der Kontrolle fotografieren und/oder jeden Kupons für sich unter dem Mikroskop fotografieren (6,4fache Vergrößerung reicht aus), um die Ergebnisse auch bildlich zu dokumentieren.
10. Kontroll- und die Testprotokolle sowie die zu den Materialien vorliegende Informationen (Technische bzw. Sicherheitsdatenblätter) sowohl elektronisch speichern, als auch ausdrucken und in Ordnern zusammenfassen. Proben und benutzte Kupons umweltgerecht entsorgen und Referenzmaterialien in ihren PE-Tüten an das jeweilige Testprotokoll anheften bzw. und in einem Ordner sammeln, oder aber die Referenzmaterialien in einer extra Kiste sammeln.

8. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-3, 5, 7, 9, 10, 15-17, 20

Beatrice Kraft

Tab. 1-3; Anhang

Abb. 4 http://www.rgzm.de/kur/images/allg_holz/kauramin_full_1.jpg

Abb. 6 <http://de.wikipedia.org/wiki/Saccharose#mediaviewer/File:Saccharose2.svg>

Abb. 8 <http://de.wikipedia.org/wiki/Lactitol#mediaviewer/File:Lactitol.svg>

Abb. 11, 12 Markus Wittköpper (RGZM Mainz, Museum für Antike Schifffahrt)

Abb. 13 Schuchmann H. P., H. Schuchmann. *Lebensmittelverfahrenstechnik: Rohstoffe, Prozesse, Produkte*, Wiley-VCH, Weinheim 2005, Abb. 2.4.

Abb. 14 Robinet, Laurianne und Thickett, David. A New Methodology for Accelerated Corrosion Testing. *Studies in Conservation* 48, 2003, 267, Abb. 2.

Abb. 18 Margarete Eska

Abb. 19 Charlotte Kuhn

9. Liste der verwendeten Materialien

Produktname	Material	Hersteller	Bezug
Bel nature Baumwollwatte	100% Baumwolle	Paul Hartmann AG	-
Bleicoupons	Bleiblech 0,25 mm dick Pb>99,9%	Merck Millipore KGaA	-
DURAN®- Reagenzglas	Reagenzglas 50 ml Rand gerade 25 x 150 mm DURAN® Borosilikatglas 3.3	Duran Group	Carl Roth GmbH+Co. KG
Kupfercoupons	Kupfer-Blech 0,1 mm dick Cu>99,9%	-	Carl Roth GmbH+Co. KG
Laborbedarf an Gläsern, Reinigungsutensilien und dergleichen	-	-	Werkstattbestand
Mucosol® 1%ig angewendet	alkalischer Schnellreiniger (pH = 11,7)	Merz Hygiene GmbH	-
Salpetersäure 10%ig angewendet	verdünnt aus 65% HNO ₃	-	Carl Roth GmbH+Co. KG
Silbercoupons	Silber Blech 0,1 mm dick Ag>99,9%	-	Carl Roth GmbH+Co. KG
Tinovetin® Jun HC 1%ig angewendet	Tensid, nichtionisch, auf Basis von ethoxylierten aliphatischen Alkoholen	-	Kremer Pigmente GmbH+Co. KG
Versilic®- Stopfen	Stopfen aus Silikongummi 21 x 27 x 30 mm Typ 27D nach DIN 12871	Saint Gobain Performance Plastics France	VWR International GmbH