

BAM Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung

Forschungsbericht 215

**Modellhafte Untersuchungen
zu Umweltschädigungen in Innenräumen
anhand des Grünen Gewölbes**

von Dr. Wolfgang Müller (Projektleiter)

Am Forschungsvorhaben beteiligte Institutionen:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC)

Staatliche Kunstsammlung Dresden – Grünes Gewölbe (GG)



Berlin 1995

Aufgaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ist technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Nachfolgeinstitution des Staatlichen Materialprüfungsamtes und der Chemisch-Technischen Reichsanstalt. Sie hat dementsprechend die Funktion einer material-technischen und chemisch-technischen Bundesanstalt.

Die BAM hat gemäß ihrem Gründungserlaß „die Entwicklung der deutschen Wirtschaft zu fördern“. Sie ist im Aufgabenverbund Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit zuständig für:

- Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich
- Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z. B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten
- Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie
- Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und Referenzverfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik
- Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadens-

vermeidung bzw. Schadensfrüherkennung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Unter der Leitlinie Sicherheit und Zuverlässigkeit in Materialtechnik und Chemie ist die BAM in folgenden Bereichen tätig:

- **Forschung und Entwicklung** auf den Gebieten des Aufgabenverbundes Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit
- **Prüfung, Analyse, Zulassung** von Stoffen, Materialien und technischen Produkten auf der Basis von Gesetzen, Verordnungen oder technischen Regeln
- **Beratung und Information** von Bundesministerien, Wirtschaftsverbänden, Industrieunternehmen und Verbraucherorganisationen sowie Mitwirkung in nationalen und internationalen Gremien und Normenausschüssen. Daneben ist sie in die internationale und technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich Meßwesen-Normung-Prüftechnik-Qualitätssicherung (MNPQ) nationale Institution für die Prüftechnik.

Mit ihren Aufgaben und Tätigkeiten verfolgt die BAM die Ziele:

- Leistungssteigerung der Wirtschaft
- Erweiterung der technisch-wissenschaftlichen Erkenntnisse
- Sicherung und Verbesserung der Lebensbedingungen.

Forschungsbericht 215

Modellhafte Untersuchungen zu Umweltschädigungen in Innenräumen anhand des Grünen Gewölbes

Am Forschungsvorhaben beteiligte Institutionen:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (BAM)

Dr. Wolfgang Müller (Projektleiter)

Dr. Detlef Kruschke

Dr. Steffi Friedrich

Dipl.-Min. Karin Adam

Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg (ISC)

Dr. Monika Pilz

Dipl.-Ing. Carola Troll

Dr. Johanna Leißner

Dr. Dieter R. Fuchs

Staatliche Kunstsammlungen Dresden – Grünes Gewölbe (GG)

Dipl.-Design. Christine Wendt (Chefrestauratorin)

Dipl.-Ing. Rainer Richter

Berichtsteil: 40 Seiten, 37 Abbildungen, 9 Tabellen
Anlagenteil: 50 Seiten, 80 Abbildungen, 29 Tabellen



Herausgegeben von

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin
Postanschrift 12200 Berlin
Telefon (030) 81 04-0
Telefax (030) 8 11 20 29

Copyright © 1995 by Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Herstellung:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Am Alten Hafen 113 - 115, 27568 Bremerhaven
Postfach 10 11 10, 27511 Bremerhaven
Telefon (0471) 4 60 93

ISSN 0938-5533
ISBN 3-89429-950-9

Zusammenfassung

Dekorativer emaillierter Kunstgegenstände des sächsischen Hofes aus der Barockzeit, die im Dresdener Grünen Gewölbe aufbewahrt werden, waren in den letzten Jahrzehnten offenbar Belastungen ausgesetzt, die zu erheblichen Schäden geführt haben.

Die im Bericht vorgestellten Arbeiten hatten die Aufdeckung von Zusammenhängen der Emailverluste mit korrosiven Umweltbedingungen zum Ziel. Ferner sollte die wissenschaftliche Basis für spätere Konservierungsmaßnahmen geschaffen werden. In der detaillierten Schadensanalyse konnte die beschleunigende Wirkung der Luftschadstoffe im Korrosionsprozeß an den Oberflächen der Emails eindeutig belegt werden. Schadgasmessungen in den Innenräumen des Grünen Gewölbes, in Ausstellungsvitrinen und Depotschränken ergaben zum Teil hohe Belastungen. Eine Recherche zur Außenluft im Dresdener Stadtgebiet wies gleichfalls ungünstige Bedingungen nach, die insbesondere in den Jahren vor 1990 durch sehr hohe SO_2 -Emissionen gekennzeichnet waren.

Anhand von nachgeschmolzenen Modellemails, die simulierten Klimata ausgesetzt wurden, konnten die Vorgänge nachvollzogen werden, die zu den sichtbaren Schäden geführt haben. Gleichzeitig wurden dabei erste Erkenntnisse für eine anzuschließende Arbeit zur Verbesserung der Bedingungen und zur Konservierung der Objekte gewonnen.

Summary

The Grünes Gewölbe Museum Dresden preserves enamel art objects of the Saxon Court of baroque period showing considerable damage presumably caused by pollution effects. The investigation which is reported here, was to detect an interrelation between loss of enamel layers and a corrosive atmosphere. A detailed analysis of the damaged parts of the art objects gave evidence of the corrosion accelerating influence of the relevant gases. Their remarkably increased concentration within the rooms and even show-cases has been found by measurements. Outdoor conditions in the city with respect to SO₂ concentration had also been unfortunate, particularly in the years before 1990.

The corrosion processes have been reproduced with climate simulations applied to model enamels which had been derived from the originals using the results of chemical analysis. In parallel the scientific base for subsequent conservation measures has been established.

Inhaltsverzeichnis

1.	Problemstellung und Projektstrategie	Seite 5
2.	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	7
2.1.	Bestandsaufnahme	7
2.1.1.	Juwelierplastik des 18. Jahrhunderts im Grünen Gewölbe	7
2.1.2.	Geschichte der Aufbewahrung und Betreuung	8
2.1.3.	Technologie der Emailplastik	9
2.1.4.	Schadensbilder	11
2.2.	Analysen an Originalmaterial	13
2.3.	Recherche der Umweltsituation (Standort Dresden)	17
2.4.	Untersuchungen zur Umweltbelastung im Grünen Gewölbe	17
2.4.1.	Methodik der Glassensoren	17
2.4.2.	Glassensor-Expositionsprogramm im Grünen Gewölbe	17
2.4.3.	Ergebnisse und Diskussion der Glassensor-Messungen	18
2.4.4.	Ergänzende Untersuchungen an Staubablagerungen	20
2.4.5.	Ergänzende Schadstoffmessungen	20
2.4.6.	Fazit der Umweltmessungen im Grünen Gewölbe	21
2.5.	Umweltsimulation zur Erfassung der Wirkungen an Modellemails	21
2.5.1.	Herstellung und Charakterisierung der Modellemails	22
2.5.1.1.	Arbeiten in der BAM	22
2.5.1.2.	Arbeiten im ISC	23
2.5.2.	Untersuchungen nach beschleunigter Bewitterung	25
2.5.2.1.	Arbeiten in der BAM	26
2.5.2.2.	Arbeiten im ISC	28
2.5.3.	Diskussion der Schadensphänomene und -mechanismen	34
2.5.4.	Vorversuche zu einem Konservierungsansatz	35
3.	Schlußfolgerungen	37
4.	Literaturverzeichnis	39
5.	Anhang	

1. Problemstellung und Projektstrategie

Umweltbelastungen durch gasförmige Schadstoffe können nicht nur im Freien sondern auch in Innenräumen wirksam werden. Materialien unterschiedlichster Art erfahren insbesondere an den Oberflächen und an zugänglichen Grenzflächen Veränderungen; die Vorgänge werden mit dem weitgefaßten Begriff Korrosion beschrieben.

Der Schluß auf einen Zusammenhang zwischen Luftschadstoffwirkungen und dem Ablauf von Korrosionsvorgängen ist naheliegend, wenn historisch hinreichend alte Gegenstände betroffen sind, deren Erscheinungsbild über Jahrhunderte unverändert war und erst in den letzten Jahrzehnten stark gelitten hat. Von Berichten aus kunstgutbewahrenden Einrichtungen sind viele alarmierende Nachrichten bekannt. Für die Fachwelt kaum überraschend, sind dabei zunehmend auch die als vergleichsweise beständig angesehenen glasartigen Materialien betroffen. Vor einem schwierigen Problem stehen die Restauratoren in den Museen bisher bei der sogenannten "Glaskrankheit", die infolge von Auslaugungsvorgängen zur Rißbildung in den Oberflächenschichten und zum Blindwerden der betroffenen Hohlglaserzeugnisse führt. [1] Die Kinetik dieses Prozesses wird durch den Einfluß saurer Gase in Kombination mit erhöhter Luftfeuchtigkeit bestimmt.

Dramatische Schadensentwicklungen sind während der letzten Jahrzehnte auch an den wertvollen Juwelierplastiken des augusteischen Barock im Dresdener Grünen Gewölbe zu beobachten. Ein Totalverlust der Kunstwerke durch die Ablösung der Emailschichten von den Goldunterlagen scheint in absehbarer Zeit unvermeidbar, wenn nicht tiefgreifende Konservierungsmaßnahmen in Angriff genommen werden. Leider gibt es für eine entsprechende Restaurierung keine befriedigende Basis; die gegenwärtig weltweit geübte Praxis in den Werkstätten ist von unzureichenden Kompromißlösungen gekennzeichnet.

Ziel des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Projektes war, die Einflüsse, die zu den Schäden im Grünen Gewölbe geführt haben, aufzuklären und den Zusammenhang zwischen Schadstoffbelastung und beschleunigtem Zerfall der Emails nachzuweisen. Voraussetzung für eine später anzuschließende Behandlung ist ferner die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und Morphologie der Materialien insbesondere in den grenzflächennahen Schichten. Entsprechende Untersuchungen hatten außerdem das Ziel, Rückschlüsse auf die abgelaufenen Mechanismen ziehen zu können und schließlich erste Überlegungen zu einer Konservierung zu ermöglichen. Die Erarbeitung einer Restaurierungsmethode konnte im begrenzten Rahmen des Vorprojekts nicht erfolgen. Angestrebt wurden jedoch Aussagen, die unmittelbar zu treffende organisatorische Veränderungen im Ausstel-

lungs- und Aufbewahrungskonzept des Grünen Gewölbes bewirken sollten.

Das Projektkonzept basiert auf den langjährigen Erfahrungen aus Forschungs- und Entwicklungsarbeiten über Probleme der Glaskorrosion. Die Ergebnisse erfolgreicher Bearbeitung von Aufgaben zur Erhaltung historischer Glasmalereien, auf die sowohl in der BAM als auch im ISC zurückgegriffen werden konnte, waren von großem Nutzen für die Anlage und Auswertung der Untersuchungen. Hinzukommende Sachverhalte (Innenraumbedingungen, Materialverbund Edelmetall/Email) erforderten meßtechnische und praktisch-experimentelle Arbeiten. In enger Abstimmung zwischen den Projektpartnern wurde die folgende Vorgehensweise erarbeitet und beschlossen.

Hauptaufgabe war die Ermittlung der Umweltsituation am Standort des Grünen Gewölbes in Dresden, in den Ausstellungs- und Depoträumen sowie in der unmittelbaren Umgebung der Kunstgegenstände in den Vitrinen und Schränken. Hierzu waren die Belastung der Außenluft in der Gegenwart sowie in der zurückverfolgbaren Vergangenheit zu recherchieren, an den entsprechenden Stellen im Grünen Gewölbe mit Hilfe bewährter Glassensormessungen (ISC) die jeweiligen Schädigungspotentiale durch Exposition über unterschiedliche Zeiträume zu erfassen und an besonders wichtigen Orten in Einzelmessungen auch die genaue Konzentration und Art der Schadstoffe zu bestimmen.

Parallel dazu war die Schadensaufnahme durchzuführen, deren Ergebnisse mit den Meßdaten zu vergleichen waren, um Wirkungszuordnungen treffen zu können. Die Charakterisierung der Schäden hatte sich sowohl am Standort der Kunstgegenstände als auch an der Materialspezifität zu orientieren (Zuordnung des Schadensmaßes zu bestimmten Farben oder Formen der Emails). Alle zugänglichen Informationen über die Herstellung der Kunstwerke, historische Emailrezepturen und spezielle Techniken waren an Hand der Literatur zu verfolgen.

Da mit einer Koordinierung von Schadensumfang und Umweltbelastungsdaten zwar die Wahrscheinlichkeit eines ursächlichen Zusammenhangs erhöht ist, eine Abhängigkeit jedoch noch nicht sicher bewiesen werden kann, waren ferner direkte Materialuntersuchungen durchzuführen. Sie konnten an abgeplatzten Emailteilen mit Hilfe von elektronenmikroskopischen und analytischen Verfahren erfolgen. Ziel war in erster Linie, die von der Glaskorrosion her bekannten alkaliverarmten Zonen (Gelschichten) als Beweis für die Wirkung wäßriger Medien an den Emailsplitttern aufzufinden. Wenn sich solchermaßen umgewandelte Schichten an den Oberflächen befinden, muß in jedem Fall ein chemischer Umwandlungsprozeß als Ursache der Schädigung angesehen werden. Vor allem können Gelschichten

entlang der Risikanten im Email als Zeichen korrosiver Vorgänge gedeutet werden. Ein "natürlicher" Zerfall infolge Materialermüdung, der seine Ursachen im Materialcharakter selbst oder in Unzulänglichkeiten des Herstellungsprozesses hätte, wäre dann auszuschließen.

In einem dritten Komplex war schließlich nachzuweisen, wie stark die Anwesenheit von Luftschadstoffen die Korrosionsvorgänge zu beschleunigen vermag, bzw. inwieweit bereits ohne Schadgase eine Zersetzung zu befürchten ist. Zweckmäßig verwendet man dabei die Simulation einer Langzeitbelastung durch Verstärken der Schadstoff- und Klimabedingungen. Da die Originalkunstwerke selbstverständlich solchen Belastungen nicht ausgesetzt werden dürfen, waren Modellemails zu erzeugen, an denen entsprechende Untersuchungen vorgenommen werden konnten.

Die Modellemailproben wurden in geometrisch einfacher Anordnung konzipiert. Sowohl die chemische Zusammensetzung der Emails als auch die der Goldunterlage waren entsprechend den Analysen der Originalmaterialien zu wählen. Eine künstliche Bewitterung der Modellemails

führt zu Schadensbildern, deren Charakteristik die dritte Argumentationslinie stützt, so daß sich zusammen mit der Umweltsituationsauswertung und den Messungen an Originalteilen sichere Schlußfolgerungen zu den Schadensursachen ergeben müssen. Gleichzeitig ist mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen eine Basis für die Bearbeitung der Problematik Konservierung gegeben. Die Prüfung von Lösungsansätzen für eine Fixierungsmittelentwicklung benötigt nun jedoch Modellproben mit tatsächlich praxisrelevanten Schadensformen, die im Zeitrahmen des Vorprojekts nicht erwartet werden konnten.

Somit war hierzu lediglich ein Vorversuch zur generellen Anwendbarkeit von Materialien auf der Basis von Siliziumverbindungen vorgesehen, der prüfen sollte, ob Ormocer-Lösungen, die sich in der Glasmalereikonserverung bewährt haben, in Risse der Emailmasse einzudringen vermögen.

Im Vorprojekt wurden Ergebnisse angestrebt, die eine Grundlage für ein anschließend zu beantragendes Konservierungsprojekt sind.

2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Im vorstehenden Kapitel wurde die Gesamtvorgehensweise ausführlich dargestellt. Zur Umsetzung dieser Projektstrategie wurde auf eine Vielzahl analytischer und methodischer Routinetechniken zurückgegriffen, deren Beschreibung im vorliegenden Bericht nur im angemessenen Umfang vorgenommen wird. Deshalb erfolgt nach kurzer Einführung der eingesetzten Verfahren ein Hinweis auf die einschlägige Fachliteratur.

Aus Gründen der besseren Lesbarkeit und um den "roten Faden" der gewählten Projektstrategie nachvollziehbar zu machen, wurde auf eine Trennung zwischen "Methodik/Experimententeil" und "Ergebnisse/ Diskussion" verzichtet. Die verschiedenen Projektbausteine werden im folgenden vielmehr in sich geschlossen dargestellt und bezüglich der Einzelbeiträge zum Gesamtprojektziel jeweils detailliert diskutiert.

Aufbauend auf diesem umfassenden Ergebnisteil kann sich dann Kapitel 3 "Schlußfolgerungen" stark gestrafft der Gesamtbewertung der wesentlichen Kernbefunde widmen.

2.1. Bestandsaufnahme

2.1.1. Juwelierplastik des 18. Jahrhunderts im Grünen Gewölbe

In den zwanziger Jahren des 18. Jahrhunderts schuf August der Starke die erste Schausammlung dekorativer Kunst in Europa. In neun aufeinander folgenden Erdgeschoßräumen im Westflügel des Residenzschlusses wurden unter anderem Stücke des 16. und 17. Jahrhunderts aus der Kunstkammer gezeigt, wie zum Beispiel vergoldete Silbergefäße, in Edelmetall gefaßte Naturalien (Meeresschnecken, Kokosnüsse, Straußeneier) und Kleinbronzen. Signifikant für das Grüne Gewölbe sind die Kunstwerke des 18. Jahrhunderts, zumeist Auftragswerke des Königs, die er speziell für die prunkvollen Räume anfertigen ließ. Diese Kleinkunstwerke sind hauptsächlich Arbeiten der Hofjuweliere wie Dinglinger und Köhler, sowie der Hofbildhauer Permoser und Heermann (*Bild 1*). Aus deren Zusammenarbeit sind so bedeutende Werke hervorgegangen wie das Goldene Kaffeeservice und die Dianaschale. Beides, die Räume und die Kunstwerke, waren aufeinander abgestimmt und steigerten sich zu einem barocken Gesamtkunstwerk.

Bei der Juwelierplastik des 18. Jahrhunderts wird mit unterschiedlichen Materialien gearbeitet. Typische Vertreter im Grünen Gewölbe sind die Monströsen, kleine Figürchen aus überdimensionalen Perlen, kombiniert mit zumeist auf Gold emaillierten plastischen Teilen, die mit

gefaßten Diamanten oder anderen Edelsteinen besetzt sind (*Bild 2*). August der Starke besaß eine Vorliebe für derartige Kleinkunstwerke. Das Grüne Gewölbe besitzt davon eine umfangreiche Kollektion. Sie standen im 18. Jahrhundert in einem eigens für sie konzipierten Raum, dem verspiegelten und ausgemalten Eckkabinett, auf geschnitzten, vergoldeten Konsolen.



Bild 1: Dromedar mit zwei Afrikanern; Holz, lackiert, Elfenbein, Gold, Email, Edelsteine, Perlen; Plastik: Balthasar Permoser; Fassung: Johann Melchior Dinglinger; Dresden 1695 bis 1700; Höhe (mit Postament) 16 cm, VI 210



Bild 2: Monströse, Galanteriewarenhändler; Gold, Silber, Email, Edelsteine; Anfang 18. Jahrh.; Höhe 13,3 cm, VI 89

Im Pretiosensaal war vor Spiegelwänden, die mit Bergkristallgefäßen und anderen Kostbarkeiten unterschiedlichster Materialien besetzt waren, das Goldene Kaffeeservice und der Hofstaat des Großmogul aufgestellt. Letzterer gilt als das Hauptwerk barocker

europäischer Juwelierkunst, geschaffen von dem Hofjuwelier Johann Melchior Dinglinger und seinen Brüdern Georg Christoph und Georg Friedrich, dem Emailleur, (Bild 3).

137 in Gold gegossene, farbig emaillierte Figuren stehen frei auf einer in drei Ebenen zum Thron hin ansteigenden Silberplatte von 114 cm x 142 cm. Das Bad der Diana (Bild 4), das im Juwelenzimmer ausgestellt war, entstand etwa zur gleichen Zeit. Es ist in Zusammenarbeit der



Bild 3: Grauer Jagdelefant aus dem Hofstaat des Großmoul; Gold, Silber, Email, Edelsteine; Johann Melchior Dinglinger, Georg Christoph Dinglinger, Georg Friedrich Dinglinger; Dresden 1701 bis 1708; VIII 204



Bild 4: Bad der Diana; orientalischer Chalzedon, Gold, Silber, Stahl, Elfenbein, Diamanten, Perlen, Email; Johann Melchior Dinglinger, Georg Friedrich Dinglinger, Balthasar Permoser; Dresden, 1704; Höhe 38 cm, VIII 305

beiden Brüdern Dinglinger (Hofjuwelier und Emailleur) und Balthasar Permoser, dem Hofbildhauer, entstanden. Er schuf die Elfenbeingruppe mit der Diana. Diese Prunkschale aus orientalischem Chalzedon ist wohl das eleganteste Werk barocker Juwelierkunst im Grünen Gewölbe.

2.1.2. Geschichte der Aufbewahrung und Betreuung

Bis 1942 waren die etwa 3000 Werke der Sammlung, davon die knappe Hälfte emailliert, in den historischen Räumen des Grünen Gewölbes ausgestellt. Die meterdicken Mauern hatten ein annähernd konstantes Klima garantiert. Während Kriegszeiten wurden die Stücke verpackt und auf die Festung Königstein gebracht. Daß bei den Transporten und den damit verbundenen Klimaschwankungen Schäden entstanden sind, wird im Journal des Grünen Gewölbes von 1851 bis 1890 berichtet [2], so zum Beispiel:

„30.06.1851,...sämtliche auf dem Königstein in Verwahrung gewesenen Kostbarkeiten des Grünen Gewölbes zurück, Schäden besonders für das Eckzimmer und einige Dinglingersche Stücke, die den sehr schlechten Futteralen zugeschrieben wurden“. oder:

„seit dem 24.2.1865 ist der Goldschmied Scharffenberg dabei, die schadhaft gewordenen Teile des Großmoguls zu reinigen und zu reparieren, zunächst Gebäude und Ornamente, die Figuren sollen im nächsten Jahr drankommen“.

Mehrfach ist die Rede von Reparaturen an Stücken aus dem Eckkabinett. Zu diesen Eintragungen ist leider nichts über die Art der Eingriffe erwähnt. Es ist aber anzunehmen, daß unter den Gesichtspunkten des Goldschmiedehandwerks "repariert" wurde. Die Kunstwerke wurden zu diesem Zweck an die entsprechenden Spezialisten – Silberschmiede, Juweliere, Uhrmacher – ausgeliehen. Seit 1910 hatte das Grüne Gewölbe eine eigene Werkstatt im Schloß mit zwei Goldschmieden. An der handwerksmäßigen Instandsetzungspraxis dürfte sich aber im Vergleich zu früheren Zeiten wenig geändert haben. So sind zum Beispiel Reinigungsmethoden wie eine Behandlung mit Kalkmilch angewandt worden, die sich nach heutigen Erkenntnissen ungünstig ausgewirkt haben dürften.

1942, während des Zweiten Weltkrieges, wurde die Sammlung wieder auf die Festung Königstein gebracht und nach Kriegsende nach Moskau transportiert. 1958 kam sie zurück. Über die Umstände der Aufbewahrung in der Sowjetunion ist nichts bekannt. Sicher ist aber, daß die langen Transporte und das häufige Ein- und Auspacken auf jeden Fall zu Spätschäden führten.

Unter Zeitdruck und Personalmangel wurde ein großer Teil der zurückgekehrten Werke ausstellungsfähig gemacht, um das Grüne Gewölbe so schnell wie möglich wieder der Öffentlichkeit präsentieren zu können.

1974 wurde die Ausstellung im Albertinum unter damaligen Bedingungen nach modernen Gesichtspunkten eingerichtet. In vier aufeinanderfolgenden Räumen wird etwa die Hälfte der Werke ausgestellt: im Grünen Raum hauptsächlich vergoldetes Silber, im Blauen Raum Elfenbein, Bernstein und Steinschnitt, im Roten Raum der augusteische Barock und im Gelben Raum der Juwelen-schatz.

Die Kunstwerke, die Gegenstand dieser Vorstudie sind, befinden sich im Roten Raum. In ihm gibt es vier Vitrintypen:

1. Großraumvitri- nen, in denen sich die großen Kabi- nettstücke befinden. Die Verglasung reicht vom Fußboden bis zur Decke, die, wie der gesamte Ausstellungsraum mit perforierten Kassetten ver- kleidet ist. Über sie ist im Luftaustausch mit der Außenluft ein Eintrag von Schadstoffen möglich.
2. Glaswürfel aus Mehrschichtenglas auf einem Stahlpostament. Sie schließen sehr dicht, so daß kaum Luftaustausch möglich ist. In diesen Vitrinen sind Pretiosen, wie Prunkschalen und Juwelier- plastik ausgestellt, die auf Einbauten aus Spanplat- ten (Sockel, die mit rotem Damast bezogen sind) stehen.
3. Große Glashauben, die in den Fußboden eingelas- sen sind. Auch hier ist kaum ein Luftzutritt möglich. In einer solchen Vitrine steht auf einem Originaltisch aus dem 18. Jahrhundert der Hofstaat des Großmogul.
4. Säulenvitrinen, die ähnlich konstruiert sind wie der voranbeschriebene Vitrintyp.

Die Ausstellung besitzt eine eigene Klimaanlage, die zwar die festen Partikel filtert, die gasförmigen aber nicht. Das Raumklima ist verhältnismäßig konstant. Die vorgege- benen Mittelwerte von 20 °C und 53 Prozent rel. F sind ein Kompromiß, der aber wegen der Materialvielfalt notwendig ist. Das Depot befand sich bis 1994 ebenfalls im Albertinum. Hier wurden unter nicht idealen Bedin- gungen (eher bautechnischer Art) die Kunstwerke teils in offenen Regalen, teils in Holzschränken, Glasschränken und Panzerschränken aufbewahrt.

Seit Anfang 1995 ist ein neues Depot im Schloß bezogen worden. In zwei Räumen werden organische und anorganische Materialien getrennt aufbewahrt, so daß eine optimale Klimatisierung möglich ist:

Depot I organische Materialien (Elfenbein, Bernstein, Holz) 19 °C – 55 Prozent rel. F

Depot II anorganische Materialien (Metall, Steinschnitt, Glas, Email) 19 °C – 45 Prozent rel. F

Wegen der meterdicken Mauern könnte es bei einem Ausfall der Klimageräte nicht zu plötzlichen Klima- schwankungen kommen.

2.1.3. Technologie der Emailplastik

Der Begriff plastisches Email, bzw. auch Körperemail leitet sich von der französischen Bezeichnung *émail en ronde-bosse* ab. Die ursprünglich zu Beginn des 14. Jahrhunderts an den französischen, bzw. burgundischen Höfen entwickelte Technik [3] bezeichnet rundplastisch gearbeitete Goldschmiedekunst, deren Oberfläche groß- flächig und ohne die trennenden Stege des Zellen- oder Grubenschmelzes emailliert ist. Der Metallträger für das Email, oft auch Rezipient genannt, besteht bei der Juwelierplastik des 18. Jahrhunderts bevorzugt aus Gold- oder auch Silberlegierungen. Die Emaillierung ist meist nicht auf die reine Technik des Körperemails beschränkt. Vielmehr wurden durch das Kombinieren verschiedener Emailliertechniken die Möglichkeiten bis zu ihren äußersten Grenzen ausgereizt, wie es als Ausdruck höchsten künstlerischen Könnens dem späten kunstkam- merlichen Verständnis im Barock entgegen kam.

Im Rahmen der Vorstudie "Grünes Gewölbe" zur Untersuchung der Schäden an der Goldemailplastik des frühen 18. Jahrhunderts wurde die vorliegende Bestands- aufnahme für diesen Bericht hauptsächlich auf Samm- lungsstücke mit Gold als Rezipienten beschränkt. Auch bei den Emailliertechniken soll der Schwerpunkt des Befundes auf die transluziden Körperemails gelegt werden, an denen die größten Schäden zu beobachten sind. Andere Emailliertechniken finden nur dann die knappe Erläuterung, soweit es zu Vergleichszwecken für diese Studie von Belang ist.

Die Herstellungstechnik des Trägers

Prinzipiell fanden für die Emails sowohl Goldträger in gegossener wie auch in getriebener Form Anwendung. Die Wahl der Herstellungstechnik wird letztendlich da- durch bestimmt, wie die gewünschte Form goldschmiede- technisch einfacher realisierbar ist. Es ist gut vorzustellen, daß Schirme, Fahnen, Draperien, Flügel wie auch größere Hohlformen und Gefäße günstiger aus getriebenem Goldblech (gemessene Stärken etwa 0,3 bis 0,5 mm) gearbeitet wurden. Dagegen lassen sich stark rundplasti- sche Formen, wie etwa ein Fuß oder ein kleines Köpfchen, eventuell leichter im Gußverfahren erstellen (vgl. *Anhang I, Bilder 1-4*). Die Anwendung der Hohlgußtechnik, z. B. durch das Wachsausschmelzver- fahren, ist ab einem Mindestmaß der Gußteile allein schon aus Gründen der Materialersparnis sinnvoll und an entsprechenden Stücken der Sammlung nachweisbar. Gegossene Träger lassen sich leicht an der unvermeidli- chen Porenbildung an der Oberfläche des Metalls identifizieren (*siehe Anhang I, Bild 5*).

Vom optischen Farbeindruck gesehen, wurden für die getriebenen und die gegossenen Teile sattgelbe und damit hochkarätige Goldlegierungen verwendet, deren Kupfer- anteile im Vergleich zu den Silberanteilen relativ niedrig anzusetzen sind. Dies kann zunächst auch durch die wenigen Metallanalysen, die jedoch nicht mehr allen

bestimmten, emaillierten Stücken zugeordnet werden können, mit Vorbehalt bestätigt werden (*siehe Kapitel 2.2.*). Derartige Goldlegierungen sind von ausreichender Härte, gut kalt verformbar und auch als Gußwerkstoffe sehr geeignet. Es wäre allerdings zu untersuchen, inwieweit umformbedingte Spannungen Einfluß auf die Haftung des Emails haben. Ansonsten sind derartige Goldlegierungen als Emailrezipient gut anwendbar, da niedrigere Kupfergehalte geringe farbliche Veränderungen des aufzuschmelzenden, transluziden Glasflusses verursachen. [5] Allerdings muß gesagt werden, daß steigender Silbergehalt auch den Ausdehnungskoeffizienten der Legierung vergrößert und dementsprechend Emails mit höherem Ausdehnungskoeffizienten fordert.

Die Oberflächenbearbeitung

Gußteile erforderten in jedem Fall eine Nachbearbeitung, um Grate und Gußkanäle zu entfernen. Feine Details wurden z. T. auch mit dem Stichel nach dem Gießen ausgeführt. Des Weiteren wurden die zu emaillierenden Oberflächen vor dem Brand oftmals strukturiert. Dafür gab es zweierlei Anlaß. Gravierte Oberflächenmuster scheinen durch transluzides Email hindurch und reflektieren das Licht in optisch sehr dekorativer Weise (*Anhang I, Bild 6*). Zweitens versprach sich der Emailleur durch eine Oberflächenstrukturierung eine bessere Haftung des Emails auf dem Träger. Letztere Absicht wird besonders deutlich, wenn der Goldgrund für opake Emails ebenfalls strukturiert wurde (*Anhang I, Bild 7*). Freilich wurde eine derartige Oberflächenbehandlung weniger sorgfältig, z. B. als einfache Scharierung, durchgeführt, da die eigentliche Struktur durch das Opakemail nicht mehr sichtbar ist.

Das Zusammenfügen der Einzelteile

Kompliziertere Formen plastischer Goldschmiedekunst wurden aus Einzelteilen, z. T. unterschiedlicher Herstellungstechniken, zusammengesetzt. Außer dem Verschweißen bieten sich hauptsächlich mechanische Verbindungstechniken, wie z. B. das kalte Verschlagen an. Bei letzteren Techniken kann die eigentliche feste Verbindung durchaus erst durch das Überschmelzen mit Email erfolgen. Lötungen im herkömmlichen Sinne sind hier nicht anwendbar, da der Schmelzbereich der Lote unter dem der Emails liegt.

Das Email

Für nachfolgende Angaben beschränken wir uns, falls nicht anderweitig vermerkt, auf die transparenten Emails, den eigentlichen Untersuchungsgegenstand dieses Projektes.

Der Werkstoff Email

Die Emails gehören zur Werkstoffgruppe der niedrigschmelzenden Gläser. Im Falle der Goldemails des frühen 18. Jahrhunderts handelt es sich, gemäß den

Elementaranalysen an Originalsplintern (*siehe Kapitel 2.2.*) um bleifreie Natrium-Silikatgläser. Übliche Brenntemperaturen für derartige Goldemails liegen bei etwa 700 bis 900 °C. Historisch gesehen handelt es sich bei den vorliegenden Emails um hochqualitative Sondergläser, für deren Herstellung spezialisierte Glasmacher sehr reine Rohstoffe nach streng geheim gehaltenen Rezepten zusammenschmolzen. Denkbar sind die Verwendung ausgesuchter, reiner Quarzsorten, die mit gereinigten Aschen saliner Pflanzen zu einer klaren Glasmasse erschmolzen wurden. Ausgehend von einer farblosen Glasschmelze homogener Zusammensetzung wurden durch Zugabe der jeweiligen farbgebenden Komponenten, meist Metalloxiden, die verschiedenen Farbemails erzeugt. Auf diese Weise lassen sich sehr einfach ähnliche physikalische Eigenschaften der unterschiedlich gefärbten Emails sicherstellen, wie es für den späteren Brand notwendig ist. Schon seit dem Hochmittelalter erfolgte die Herstellung der Emails durch den erfahrenen Glasmacher und das Pulverisieren und Brennen des Emails durch den Goldschmied nach diesem arbeitsteiligen Prinzip. Der Handel mit den unzerstoßenen Glasbrocken ist dabei leichter zu belegen als die eigentliche Herstellung. Die Literatur der Barockzeit gibt interessanterweise als einzige Stätten, die Kenntnis über die Zusammensetzung der europäischen Emails besitzen, Venedig und Dresden an. [6]

Die Emailiertechniken

Neben der reinen Technik des Körperemails fanden meist auch andere Techniken, wie die des Grubenemails und die des Maleremails kombiniert an einer oder an verschiedenen Stellen der Kunstgegenstände Anwendung. *Bild 8 (Anhang I)* zeigt beispielsweise, wie gelbes Email in Kreisformen auf gleicher Ebene mit dem umgebenden grünen Körperemail gebrannt wurde.

Das Nebeneinandersetzen verschiedener transluzider Farbemails in bestimmten, abzugrenzenden Formen findet sich bereits bei den Tiefschnittemails um 1300 verwirklicht. *Bild 9 (Anhang I)* veranschaulicht den schichtenweisen Aufbau eines opaken Maleremails über einem grünen Körperemail. Jede Schicht muß hier in einem gesonderten Brand erstellt werden. Wie viele Brände für das Aufschmelzen einer Farbe eines Körperemails nötig waren, läßt sich nicht mehr eindeutig feststellen. In Anbetracht der gemessenen Emailschichtdicken von oft nur 0,2 bis 0,5 mm und darunter wird man trotz nachbessernden Bränden die Anzahl mit nicht mehr als zwei oder drei ansetzen dürfen. Das Emailpulver muß zum Brennen auf den gut entfetteten, rundplastischen Träger mit einem organischen Klebemittel, wie Traganth oder Quittensaft, als haftende Paste aufgetragen werden. Aus Gründen höchster Transparenz sind die feinen Korngrößen von etwa 0,05 mm und darunter durch vorheriges Dekantieren zu entfernen. Durch Erhitzen des Stückes auf etwa 750 bis 900 °C für 0,5 bis 2 Minuten schmilzt das Glas auf dem Rezipienten auf. Beim Abkühlen unterhalb der Transformationstemperatur T_g des Emails beginnen

sich infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten für Glas und Gold unterschiedliche Spannungen im Verbundwerkstoff aufzubauen. Durch das schnellere Zusammenziehen des Metalls gerät die darüberliegende Emailschiicht unter Druckspannungen, wodurch in Wechselwirkung dazu innerhalb des Metalls die Druckspannungen in Zugspannungen überwechseln.

Trotz der Verwerfungsgefahr ist diese Spannungsverteilung prinzipiell erwünscht, da Email eine gegenüber der Zugfestigkeit etwa 10 bis 20fach höhere Druckfestigkeit besitzt und somit einer Reißbildung vorgebeugt wird. Dennoch dürfen bestimmte Grenzwerte nicht über- oder unterschritten werden. Diese sind von vielen Faktoren, wie etwa der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten im Verbundwerkstoff, dem Elastizitätsmodul (Duktilität) und der Krümmung des Rezipienten, der Dicke der Emailschiicht im Verhältnis zum Träger, der chemischen Zusammensetzung des Emails und der Abkühlgeschwindigkeit nach dem Brand abhängig. Zur Vorbeugung der Verwerfung wurde oft eine Konteremaillierung angewandt. Hier handelt es sich um das gleichzeitige Emaillieren auf beiden Seiten eines Trägers, so daß die auftretenden Spannungen für das Glas von dem Metall besser aufgefangen werden können. Interessanterweise ließ sich sogar für eine völlig rundplastisch gearbeitete Figur eine Konteremaillierung im Körperinneren nachweisen (*Anhang I, Bild 10*). Trotz der hier von Beginn an sehr verminderten Verwerfungsgefahr für den Hohlkörper schien der Emailleur damit auf eine eingeschränkte Wärmecontraktion des abkühlenden Rezipienten zu setzen.

2.1.4. Schadensbilder

Als Basis für die weiteren Forschungsarbeiten wurden Art und Ausmaß der Schäden an den Emails im Grünen Gewölbe mittels einer zweistufigen Schadenbestandsaufnahme erfaßt. In der ersten Stufe versucht eine statistische Erhebung an einer repräsentativen Auswahl von emaillierten Kunstobjekten einen groben Überblick über die bestehenden Schäden im umfangreichen Sammlungsbestand zu geben. Darauf aufbauend sollen im zweiten Schritt die als charakteristisch ermittelten Schadensbilder anhand von vier ausgewählten Emailpretiosen mikrofotografisch dokumentiert und beschrieben werden.

Statistische Erhebung der auftretenden Schäden im Sammlungsbestand

Zur Durchführung der statistischen Erfassung wurden 89 transluzide Farbemails an insgesamt 31 Kunstwerken untersucht. Die Aufnahme erfolgte aus Gründen der Realisierbarkeit meist vor Ort und rein visuell mit einer 2x Augenlupe als einzigem Hilfsmittel. Es wurde versucht, eine repräsentative Auswahl zu treffen, wobei als Kriterium auch die unterschiedlichen Aufbewahrungsorte (*siehe Kapitel 2.1.2.*) der Stücke in der Ausstellung sowie im Depot herangezogen wurden, an denen mögliche

Schadensquellen, wie z. B. Luftschadstoffe, auf unterschiedlichen meßtechnischen Wegen ermittelt wurden (*siehe Kapitel 2.4.*). Obwohl verstärktes Augenmerk auf besonders geschädigte Objekte gelegt wurde, umfaßt die Statistik auch besser erhaltene Stücke und schließt zu Vergleichszwecken gelegentlich auch Emails anderer Herstellungstechniken und Datierungen mit ein, wie es in der Statistik gesondert vermerkt ist (*siehe Anhang I, Tabellen I-11*).

Zur Bewertung der Schäden wurden Objekte eines Aufbewahrungsortes (Vitrine, Schrank) jeweils als Gruppe zusammengefaßt. Eine kurze Objektbeschreibung dient der Identifizierung der Stücke. Untersucht wurden alle vorgefundenen 89 transluziden Farbemails nach Fehlstellen, matter und/oder craquelierter Oberfläche. Die Bewertung des Schadensmaßes erfolgte durch ein Raster, welches die Emails in vier Schadensklassen (0 bis 100 Prozent) einteilt, je nach dem geschätzten, prozentualen Anteil des geschädigten Emails am Gesamtemail (bei den Fehlstellen), bzw. gesamten noch erhaltenen Emails (bei Oberflächenschäden). Das Raster wurde bewußt grob gehalten, um sowohl der Subjektivität der Abschätzung wie auch den untersuchungstechnologischen Grenzen Rechnung zu tragen.

Die Statistik ergibt als erste Information, daß für die Goldemails des 18. Jahrhunderts im wesentlichen sechs verschiedene Farbtöne zur Anwendung kamen. Blaue, grüne und rote Transparentemails wurden dabei gegenüber den Farben Türkis, Gelb und vor allem Violett signifikant häufiger verwendet. Ursachen dafür dürften zum Teil darin liegen, daß die Farbtöne Gelb und Violett (Komplementärfarbe) auf hochkarätigem Gold optisch weniger stark zur Geltung kommen. Im Hinblick auf die Schadensbilder lassen sich die Emails in folgende drei Gruppen einteilen: Die Gruppe I weist Emails mit charakteristisch matter Oberfläche auf und betrifft die blauen, violetten, roten und gelegentlich türkisfarbenen Töne. Im fortgeschrittenen Schadensstadium kommt es zur Reißbildung und schließlich zum Abfallen der dann oft senkrecht bis zum Träger craquelierten Emailschiicht. Bei der Gruppe II, den grünen Emails, beginnt der Schadensverlauf typischerweise mit der Craqueleebildung, wobei im Vergleich zu Gruppe I die Risse überwiegend horizontal verlaufen. Im späteren Stadium springen dünnste Emailschiichten weit ab, ohne daß sich eine matte Oberfläche ausgebildet hätte. Obwohl die türkisfarbenen Emails gelegentlich einen ähnlichen Schadensverlauf zeigen, laufen die Risse mehr vertikal als horizontal. Gruppe III umfaßt die gelben Emails und zeigt die geringste Neigung zu Oberflächenveränderungen auf. Fehlstellen sind überwiegend an exponierten bzw. mechanisch gefährdeten Stellen des Emails feststellbar.

Die Ergebnisse der Statistik lassen sich wie folgt zusammenfassen und interpretieren: Die größten Schäden an Emails hinsichtlich Häufigkeit und Ausmaß liegen bei den blauen und roten Farbtönen (Gruppe I), sowie bei den grünen Farbtönen (Gruppe II) vor. Bei der Gruppe I

scheint im Vergleich zu Gruppe II die Ausbildung weißer Auskristallisationen sowie eine Rißbildung, die mit den Materialumwandlungen an der Oberfläche im Zusammenhang stehen könnte, offensichtlich eine Rolle zu spielen. Ähnliche Schadensbilder sind in der Literatur über Emails des Spätmittelalters und der Renaissance für transluzide Glasflüsse aller Farben, insbesondere jedoch für Blau, Violett und Grün erwähnt und beschrieben worden. [7, 8, 9] Sie lassen sich auch an älteren Stücken dieser Sammlung nachweisen (siehe Anhang I, Tab. 8).

Umso eindrücklicher erscheinen die Schäden an den grünen Goldemails des 18. Jahrhunderts (Gruppe II), als daß sich bisher keine unmittelbaren historischen Vergleichsbeispiele finden ließen. Die gelben Emails (Gruppe III) erweisen sich hier, wie generell nach heutigem Kenntnisstand, als die stabilsten unter den historischen, transparenten Emails, welche meist nur mechanischen Beschädigungen unterliegen.

Mikrografische Dokumentation an vier Fallbeispielen

Die statistische Schadenserhebung erlaubt mit Vorbehalt die weitere Untersuchung der Schadensmechanismen zunächst auf diejenigen der Emails der Gruppen I und II zu beschränken. Für die mikrographische Dokumentation wurden als geeigneter Repräsentant der Gruppe I die blauen Emails gewählt und für die Gruppe II verbleiben die grünen Emails. Vergleichende mikroskopische Aufnahmen von hauptsächlich diesen beiden Farben wurden von den folgenden vier Emailpretiosen (Anhang I, Bilder 1-4) erstellt:

- Inv.Nr. VI 81 a Fahnenträger
- Inv.Nr. VI 83n Drache
- Inv.Nr. VIII 204 Schirmträger des Großmoguls, von J. M. Dinglinger
- Inv.Nr. VI 134 Aufsatz zu Diana mit dem Bäumchen (auf Ag), von J. H. Köhler

Für die Fotodokumentation wurde ein mobiles Stereomikroskop (Fa. TSO Restauro) mit angekoppeltem Fototubus und Spiegelreflexkamera (Contax RTS II) eingesetzt. Entsprechende Zusatzoptiken erlauben Vergrößerungen für das KB-Dia Format im Bereich von 1,5x bis 30x. Die Farbvergrößerungen (Anhang I, Bilder 11 bis 30) dokumentieren die Schäden an den vier emaillierten Kleinplastiken im Vergrößerungsbereich von 5x bis 100x.

Die Mikrografien *Bild 11 bis Bild 13 (Anhang I)* zeigen, daß unabhängig von der Farbe des Emails ein direkter Zusammenhang zwischen der Häufigkeit von Rissen bzw. Fehlstellen und der Trägergeometrie besteht. Obwohl das Email oft bereits durchgehend geschädigt ist, kommt es an konvexen Krümmungen des Rezipienten zu verstärkten Schäden. *Bild 13 (Anhang I)* zeigt dagegen an mehreren Stellen, wie die Entstehung der ersten Risse an Stellen der größten Krümmung provoziert wird.

Dies entspricht den theoretischen Berechnungen der Druckspannungsverteilung konvex gekrümmter Emaillierungen. Die oberflächennahen Zonen im Email geraten unter abnehmende Druckspannung und werden daher für eine Rißbildung empfindlicher. [10,11]

Die blauen Emails

Die *Bilder 14-20 (Anhang I)* zeigen die typischen Schadensformen, wie sie an den blauen Emails z. T. auch kombiniert auftreten. Erstes Kennzeichen der Beeinträchtigung ist die leicht matte Oberfläche, die im Vergleich zu ungeschädigten Emaillierungen aufgrund der diffusen Streuung von Lichtreflexen erkennbar ist (*Anhang I, Bild 20*). Im fortlaufenden Verfallsprozeß können sich auch weiße Auskristallisationen bilden (*Anhang I, Bilder 14 bis 17*). Es entstehen z. T. schmierigfeuchte Filme, von denen eine schädigende Wirkung auf die Emailmasse erwartet werden muß. [12] Beim Auftrocknen der Filme hinterbleiben auf der Emailoberfläche verstärkt weiße Ablagerungen mit mehr oder weniger scharfen Grenzlinien zu minder geschädigten Emailzonen (*Anhang I, Bilder 16, 17*). An den Randzonen des Emails zum Träger verursachen diese Filme eine grüne Kupferkorrosion der Goldlegierung (*Anhang I, Bilder 18, 20*). Feine, netzartige Craqueeles an der Oberfläche (*Anhang I, Bild 19*) oder zu senkrecht verlaufenden Sprüngen bis zum Trägermaterial werden sichtbar (*Anhang I, Bilder 16, 19*). Entsprechend verursachen diese Craqueeles fortschreitende schüsselförmige Ausbrüche an der Oberfläche bzw. das Abfallen ganzer Emailsplitter vom Rezipienten (*Anhang I, Bild 16*).

Die grünen Emails

Die *Bilder 21-30 (Anhang I)* dokumentieren die spezifischen Schäden an den grünen Emails. Als erste Stufe des Schadensprozesses entsteht ein Craquelee mit überwiegend parallelem Rißverlauf zur Emailoberfläche (*Anhang I, Bilder 21-26*). In der Folge trennt sich die Emaillierung in dünnste Emailsichten (etwa 0,05 bis 0,2 mm) auf und beginnt, sich schuppenartig abzuspreizen oder dachförmig abzustehen. Es entsteht der Verdacht, daß die craquelierte Emailsicht freierwährenden, hohen Druckspannungen nachgibt und somit Emailschuppen ineinander oder übereinander geschoben werden. Dabei zwingt das grüne Email grundsätzlich stabilen benachbarten oder darüberliegenden Emails die Rißbildung mit auf (*Anhang I, Bilder 12, 21, 23*). Grüne Emails auf Ag bilden generell noch kleinteiligere Craqueeles aus. Der höhere Ausdehnungskoeffizient von Ag gegenüber Au macht sich vermutlich hier negativ bemerkbar. Im späteren Stadium der Zerstörung springen die dünnen Emailsichten weit, bis zu einem Umkreis von 20 cm und mehr, ab.

Das Abspringen der Splitter hat in den letzten Jahren stark zugenommen und bedeutet meist den unwiderbringlichen Verlust des Emails, da die frühere Positionierung der Fragmente am Original nicht mehr gefunden werden

kann. An der grün emaillierten Fahne der Inv. Nr. VI 81a wurden an vielen Stellen grüne Kristallformationen (Cu-Salze?) entdeckt, die besondere Erwähnung verdienen. Sie lassen sich an Rissen im Goldträger (*Anhang I, Bild 27*), zwischen abstehenden Emailschichten (*Anhang I, Bild 28*) und oft in der Umgebung freigelegter, opak grüner Stellen in den trägernahen Emailzonen (*Anhang I, Bilder 29, 30*) finden. Hier wäre zu prüfen, inwieweit die Ausbildung dieser Kristalle möglicherweise Teil des Schadensmechanismus ist oder/und vielleicht aus früheren routinemäßig erfolgten Oberflächenreinigungen mit Salmiak und Schlämmkreide (*siehe Kapitel 2.1.2.*) resultiert.

2.2. Analysen am Originalmaterial

Die Dokumentation der Schadensformen im Kapitel 2.1. läßt bereits erkennen, daß Veränderungen in der Morphologie der Emailschichten erfolgten, die nur als Ergebnis chemischer Materialumwandlungen vorstellbar sind. Eine Untersuchung der Originalpretiosen zur Ermittlung dieser Veränderungen schied auf Grund des schlechten Erhaltungszustands aus, da sie auf keinen Fall den Belastungen von Transporten, Präparationen und Behandlungen während der anzuwendenden Analyseverfahren ausgesetzt werden durften. Dagegen bestand die Möglichkeit einer Untersuchung der Emailsplitter, die sich von den Gegenständen kleinteilig absprengen und mehr oder weniger sicher einzelnen Figuren zuzuordnen sind. Neben einer großen Anzahl von Splittern undefinierter Herkunft, die überwiegend aus Depot-

schränken über längere Zeiträume gesammelt worden waren, konnten 12 Proben in Form von Splittern genommen werden, die innerhalb eines Zeitraumes von nur wenigen Wochen zuvor von bestimmten Figuren abgesprungen waren (*Tabelle 1*).

Mit Ausnahme der Probe K 13, die von einem im gelben Raum ausgestellten Objekt stammt, sind alle übrigen Proben von Gegenständen entnommen, die sich in Vitrinen des roten Raumes befinden. Drei Objekte befanden sich zur Zeit der Probenahme nicht in den Vitrinen der Ausstellung, sondern in der Werkstatt bzw. im Depot. Es handelt sich um die Figuren Pauker (Inventar-Nr. VI 193), Kamelreiter (Inventar-Nr. VI 210) und Kentaurenanhänger (Inventar-Nr. VI 81i), von denen in dieser Reihenfolge die Proben EP 10, KR 11 und KA 13 genommen wurden. Die Proben wurden licht- und elektronenmikroskopisch untersucht sowie mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) [13] und der ICP-OES-Spektroskopie chemisch analysiert.

Neben der Zusammensetzung und Beschaffenheit der Emailmasse ist auch das Metallsubstrat für den Zustand eines Gegenstandes von Bedeutung. Auch hier war der analytische Zugang problematisch, da ein Eingriff in die Originale so gering wie möglich gehalten werden mußte. So wurden nur je zwei kleine Blättchen und Drähte aus abgefallenen Teilen undefinierter Herkunft sowie ein kleinster Span von einer Halskette für die Analysen verwendet (*siehe Tabelle 3, Seite sowie Anhang II.1., Bilder 5 und 6*).

Tabelle 1: Ausgewählte Originalproben; Zuordnung der abgesprungenen Splitter zu den Figuren

Probenbezeichnung	Vitrine	Figur	Farbe
GM 1	Großmogul	weißer Elefant	blau
GM 2	Großmogul	grauer Elefant	grün/blau
GM 3	Großmogul	quadratischer Schirm	grün
GM 4	Großmogul	obere Treppe, links	grün
GM 5	Großmogul	grün-weiße Trägergruppe	grün
GM 6	Großmogul	Fahnenträger, oben rechts	grün/blau
DS 7	Dinglingerschalen	ruhender Herkules	gelb/grün
DS 8	Dinglingerschalen	Medeaschale	grün/braun
KS 9	Kaffeesevice	hinterer Strauß	grün
EP 10		Pauker	blau
KR 11		Kamelreiter	blau
KA 13		Kentaurenanhänger	grün

Ergebnisse der Licht- und Elektronenmikroskopie-untersuchungen

Bereits bei geringer Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop ist auf der freien Oberfläche der Proben eine getrübe Schicht sichtbar, die sich mit einer Nadel leicht ritzen läßt (Bild 5). Bei 100facher Vergrößerung (Bild 6) erkennt man, daß es sich um eine vielfach gerissene Oberflächenschicht handelt, die im Erscheinungsbild dem einer durch Auslaugung alkaliverarmten Zone entspricht. Etwas weniger ausgeprägt lassen sich ähnliche Strukturen auch an der gegenüberliegenden Fläche, das heißt in der ursprünglich an die Metallunterlage grenzenden Schicht beobachten (siehe Anhang II.1, Bild 3).

Die elektronenmikroskopische Abbildung des Querschnitts senkrecht zur Probenoberfläche (Bild 7) läßt die etwa 5 µm breiten Zonen entlang von Bruchflächen und Rissen deutlich erkennen. An Splintern undefinierter Herkunft wurden vielfach Teile solcher ausgelaugten Zonen nachgewiesen (siehe Anhang II.1, Bild 13).

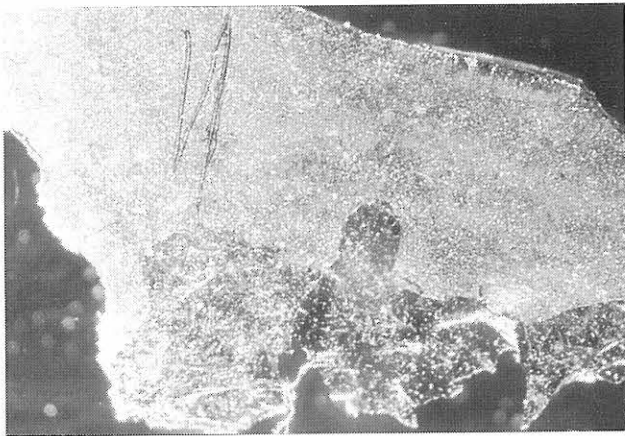


Bild 5: Lichtmikroskopische Abbildung der Probe GM 3; 25fache Vergrößerung

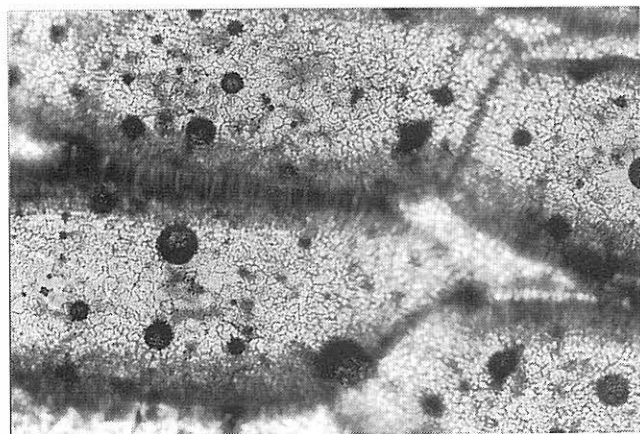


Bild 6: Lichtmikroskopische Abbildung der Probe GM 3 (Ausschnitt); 100fache Vergrößerung

Gleichzeitig bilden sich bei der Auslaugung Salze, die sich auf der Oberfläche und in den Rissen niederschlagen. In rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen (Bild 8) lassen sich nadel- und kugelförmige Kristallformen erkennen, die unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der chemischen Zusammensetzungsbestimmung (siehe nächster Abschnitt) als Sulfate und Karbonate des Kalziums und Natriums identifiziert werden konnten. Insgesamt weisen die Untersuchungen damit weitgehend umgewandelte Ober- und Grenzflächen der Emailmassen aus, die durch chemische Reaktionen mit unterschiedlichen Atmosphären bewirkt worden sind, wobei sich die Prozesse vermutlich über längere Zeiträume erstreckt haben.

Die Gelschichten, die sich entlang den Rissen ins Glas hinein ausbilden, führen infolge des gegenüber der intakten Glasmasse veränderten Raumbedarfs zu Spannungen, so daß eine Rißfortpflanzung erfolgt, die offensichtlich bereits bis zur Goldoberfläche verlaufen ist. Die Korrosion der Glasmasse entlang der Grenzfläche zum Gold konnte fortgesetzt werden. Durch die dabei

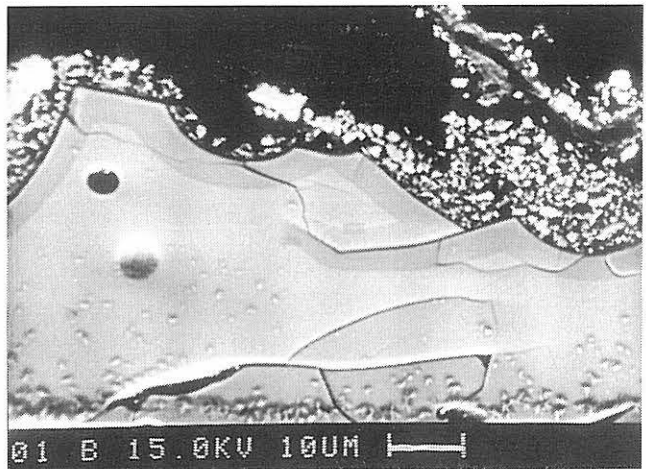


Bild 7: Elektronenmikroskopische Abbildung des Querschnitts durch einen Splitter (Probe undefinierter Herkunft); Einbettung in Epoxidharz, Anschliff und Politur mit Diamantpaste

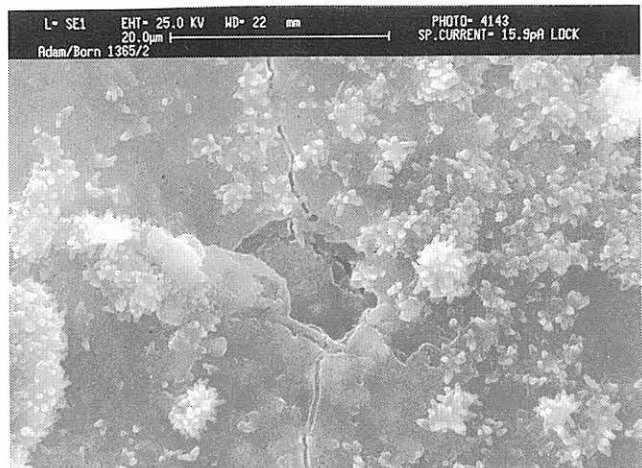


Bild 8: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Oberfläche eines Splitters (Probe GM 6) mit Ausbildung von Korrosionsproduktkristallen

auftretenden Spannungen sind die Emailschichten schließlich abgesprengt worden. Es ist anzunehmen, daß der Widerstand, den die Haftung der Emailmasse auf dem Metall der Spannung entgegengesetzt, infolge der Auslaugung von Alkalien und Erdalkalien aus der Grenzflächenzone stark verringert wird, so daß ein Absprengen letztlich das Ergebnis dieser beiden Wirkungen der Auslaugung (Spannungserzeugung und Haftverminderung) ist.

Die nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in den Rissen und nach teilweisem Ablösen der Emailschrift vermutlich auch im Zwischenraum zur Metalloberfläche gebildeten Salzkristalle haben zusätzlich verstärkende Ribbildungswirkung infolge ihres Raumbedarfs.

Ergebnisse der elementanalytischen Zusammensetzungsbestimmung (Emails)

Tabelle 2 (Seite 16) zeigt die chemischen Zusammensetzungen der analysierten Emailschriftproben. Aus mehreren historischen Rezepturen [14] [15] [16] und [17] geht hervor, daß zur Zeit der Entstehung der Dresdener Pretiosen allgemein bleioxidhaltige Emails im Gebrauch waren. Die Analysenergebnisse haben die aus den Rezepturangaben resultierende Erwartung überraschenderweise nicht bestätigt. Sämtliche 12 Proben weisen Natriumsilikatgläser mit relativ geringen Gehalten an einigen weiteren Komponenten (CaO, K₂O, Al₂O₃) aus. Sie enthalten praktisch kein Bleioxid. Als Farboxide sind erwartungsgemäß vor allem Kupfer-, Eisen- und Manganverbindungen eingesetzt worden. Auch Kobalt- und Nickeloxide spielen teilweise eine Rolle. Bemerkenswert sind auch die Gehalte an Arsenoxid.

In einem Rezeptbuch des 18. Jahrhunderts [16] wird erwähnt, daß Emailmassen auch aus Venedig importiert werden konnten. Möglicherweise wurden die vom Hofjuwelier Dinglinger benutzten Materialien auf diesem Wege erworben; dafür spricht vor allem auch der Einsatz von Soda als Flußmittel, wie er im Mittelmeerraum üblich war. In den Schriftquellen für die Emailherstellung nördlich der Alpen wird dagegen stets Pottasche angegeben,

was zu erheblich höheren Gehalten an K₂O in den Emails führen würde.

Die in den 12 Proben gefundenen Alkaligehalte von durchweg etwa 20 Masse-% bei gleichzeitig niedrigen Erdalkaliwerten, die nicht ausreichen, um die Gläser chemisch beständig zu machen, belegen die Korrosionsanfälligkeit. Bereits in der chemischen Zusammensetzung liegt somit eine Ursache für die leichte Angreifbarkeit durch Feuchtigkeit und Schadgase. Bleioxidhaltige Emails sind hinsichtlich der chemischen Beständigkeit günstiger einzuschätzen.

Ergebnisse der elementanalytischen Zusammensetzungsbestimmung (Metalle)

In den fünf Metallproben wurden jeweils drei Metalle nachgewiesen (Tabelle 3).

In der historischen Literatur [16] findet man ein Beispiel der Verwendung eines 22karätigen Goldes, legiert mit gleichen Teilen an Silber und Kupfer, so daß sich eine Zusammensetzung mit 91,5 Au, 4,25 Ag und 4,25 Cu ergibt. Die Legierung des Goldes erfolgt einmal zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit und zum anderen, um die Haftung des Emails zu verbessern. Die höheren Silbergehalte der Dresdener Proben bewirken einen dem Literaturbeispiel gegenüber deutlich erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Wenn die analysierten Proben repräsentativ für den Bestand sind – wegen der Schwierigkeiten der Probenahme ist die Repräsentanz nicht gesichert – könnte auch hier ein weiterer Grund für die Neigung zum Abplatzen zu suchen sein, da die Unterschiede in der thermischen Dehnung zwischen Glas und Metall relativ groß wären und damit notwendigerweise bereits im Herstellungsprozeß größere Spannungen entstünden (siehe Anhang II.3). Die Unterschiede innerhalb der untersuchten Proben sind bezüglich der Silbergehalte (10 bis 25 Masse-%) relativ groß; dagegen ist offenbar der Kupfergehalt weitgehend konstant, etwa 4 bis 5 Masse-% dürften unbedingt notwendig sein, um überhaupt eine Haftung der Emails zu gewährleisten.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Metallegierungsproben in Masse-%

Proben-Nr.	1	2	3	4	5
Au	70	76	75	82	85
Ag	25	19,5	20	14	10
Cu	5	4,5	5	4	4
Nr. 1:	Goldblättchen undefinierter Herkunft				
Nr. 2:	Goldblättchen undefinierter Herkunft				
Nr. 3:	Drahtteil undefinierter Herkunft				
Nr. 4:	Drahtteil undefinierter Herkunft				
Nr. 5:	Span von einer Halskette				

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Emailproben in Masse-%

Proben-Nr.	GM 1	GM 2	GM 3	GM 4	GM 5	GM 6	DS 7	DS 8	KS 9	EP 10	KR 11	KA 13
SiO ₂	67,7	61,6	65,5	63,5	62,1	57,5	67,0	67,2	61,5	60,2	69,7	61,5
Al ₂ O ₃	0,7	0,8	0,7	0,7	1,2	1,3	0,4	0,7	0,4	1,8	0,7	0,6
Na ₂ O	19,7	18,9	17,5	18,5	17,5	16,2	19,0	21,6	19,5	17,7	20,9	21,0
K ₂ O	2,6	2,9	2,4	2,5	2,6	3,3	3,4	2,7	2,5	3,5	2,2	2,3
CaO	0,8	2,6	1,3	1,4	3,3	1,6	0,5	0,6	-	0,7	0,5	1,9
MgO	-	0,5	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	0,4
SO ₃	0,7	0,7	0,3	0,3	0,7	0,7	0,5	0,9	0,5	-	0,8	0,5
Cl	1,1	0,6	0,5	0,6	0,5	0,7	1,0	0,8	0,8	-	1,3	0,7
MnO	-	0,3	-	-	0,4	1,2	-	-	-	7,0	-	0,3
Fe ₂ O ₃	0,9	3,9	3,4	3,7	1,6	15,3	0,3	0,7	4,0	2,7	0,8	3,6
CoO	0,6	-	-	-	-	-	-	0,7	-	1,1	0,1	-
NiO	0,2	0,1	-	-	0,1	-	-	-	-	1,1	0,1	-
CuO	4,2	7,8	8,2	9,3	6,0	1,7	8,4	2,7	10,6	-	2,6	7,0
As ₂ O ₃	0,6	-	-	-	-	0,4	-	1,4	-	1,3	0,6	-
P ₂ O ₅	-	0,1	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,2
Ag ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
PbO	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

2.3. Recherche der Umweltsituation

Obwohl die Daten von Schadstoffmessungen in der Dresdener Luft bis zum Jahre 1990 der Geheimhaltung unterlagen, wurden sie doch an einigen Meßstellen quantitativ erfaßt und sind heutigen Recherchen zugänglich. Ein entsprechender Auftrag wurde von der ERGO-Umweltinstitut GmbH übernommen. Die Ergebnisse der Recherche sind im Anhang II. 6. detailliert dargestellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß im Zeitraum zwischen 1970 und 1993 Ergebnisse von SO₂-Messungen an vier Standorten in der Innenstadt – davon einer in der Nähe des Albertinums – und von einem Standort im nördlichen Außenbezirk vorliegen. Hinzu kommen Meßwerte von NO, NO₂, O₃, CO und Schwebstaub aus der jüngeren Vergangenheit, wobei die Ozonmessungen teilweise bis 1986 zurückgehen, während die übrigen Gase meist nur in den letzten beiden Jahren gemessen wurden.

Die allgemein schlechte Luftqualität in der Stadt Dresden ist durch einen Vergleich mit anderen Orten belegbar. Gegenüber westdeutschen Großstädten liegen die Mittelwerte der SO₂-Emissionen um das vierfache und der Schwebstaubgehalt um das zweifache höher. Die Werte beziehen sich auf das Jahr 1991, einen Zeitpunkt, an dem bereits die deutliche Verringerung der SO₂-Belastung nach der Wende zum Tragen kam. In Extremsituationen in den Wintermonaten 1981 und 1983 wurden SO₂-Konzentrationen von 500 bis 600 µg/m³ gemessen (der zulässige Immissionswert nach der TA Luft beträgt 140 µg/m³). Damit ist eine ausgesprochen ungünstige Situation für die Aufbewahrung sensibler Kunstgüter offensichtlich a priori gegeben. Durch den Anstieg der Ozon- und Stickoxidkonzentrationen nach 1989 muß mit einem synergetischen Effekt gerechnet werden, so daß die Rückgangstendenz der SO₂-Werte keineswegs eine Beruhigung der Situation herbeiführt.

Mit der als schlecht einzuschätzenden Umweltsituation in der Stadt Dresden ist zweifellos ein hohes Schädigungspotential für die Emaillkunstgegenstände gegeben. Da die Klimaanlage im Albertinum keine Filter für Schadgase enthielt, ist anzunehmen, daß sie den Transport schädlicher Atmosphärien in die Nähe der Kunstgegenstände eher gefördert als behindert hat, so daß von vornherein mit schlechten Umgebungsbedingungen für die Pretiosen gerechnet werden mußte, selbst wenn man die konstant niedrig gehaltene Luftfeuchtigkeit in den Ausstellungsräumen als Positivum herausstellt.

2.4. Untersuchungen zur Umweltbelastung im Grünen Gewölbe

Von entscheidender Bedeutung für eine Bewertung von Luftschadstoffeinflüssen auf museal aufbewahrte Objekte ist eine möglichst werkstoffbezogene Charakterisierung

der im direkten Objektmfeld gegebenen Mikroklimata. Dem besseren Verständnis der tatsächlich ablaufenden (korrosiven) Wechselwirkungen zwischen den Werkstoffoberflächen der Kunst- und Kulturgüter und der jeweils angreifenden komplex zusammengesetzten Atmosphäre dienten in der vorliegenden Pilotstudie Vergleichsexpositionen von Modellpräparaten, welche aufgrund ihrer Materialeigenschaften eine gute Übertragbarkeit der Schadensrisiken und Schadensmechanismen erwarten lassen: Glassensoren nach VDI-Richtlinie 3955/2.

Ergänzend zu diesen, das Schädigungsrisiko summarisch erfassenden Umweltdosimetermessungen (Durchführung: ISC Würzburg) erfolgten orientierende Untersuchungen an Staubablagerungen in einer der Ausstellungsvitrinen (Durchführung: BAM Berlin) sowie exaktanalytische Schadgasmessungen an ausgewählten Meßstellen im Grünen Gewölbe (Durchführung: ISC Würzburg). Die Ergebnisse werden im folgenden gemeinsam dargestellt.

2.4.1. Methodik der Glassensoren

Glassensoren [18] sind Kalk-Kalisilicatgläser, welche es mittels einer speziellen Präparationstechnik [19] erlauben, die an ihnen aufgrund komplexer Schadenseinwirkungen ablaufenden korrosiven Wirkungen auf einfache Weise durch IR-Spektroskopie [20] zu quantifizieren. Der wesentliche Korrosionsmechanismus an diesen "Umweltdosimetergläsern" ist eine Ionenaustauschreaktion, bei welcher Alkalien und Calcium aus dem Glas "ausgelaugt" und Protonen sowie molekulares Wasser in diese strukturell veränderte Oberflächenschicht eingelagert werden. Dieser Schadensprozeß, der einen wesentlichen Schritt in der Glaskorrosion allgemein darstellt, ist damit sehr gut auf die postulierten (und in Kapitel 2.2. nachgewiesenen) Korrosionsschäden an den entsprechenden Goldemailschichten der Pretiosen des Grünen Gewölbes zu übertragen. Die anhand der Glassensor-Expositionen erhaltenen Wirkungsdaten stellen somit ein optimales Bewertungskriterium für die lokal in den Schatzkammerräumen sowie im Depot herrschenden Schadstoffwirkungsrisiken dar. Die Korrosionsdaten sind im folgenden als "ΔE-Wert" dargestellt, der die Extinktionsdifferenz einer geeigneten OH-Bande (3350 cm⁻¹) im IR-Spektrum im Vergleich zum unkorrodierten, frisch präparierten Glassensor angibt und damit ein Maß für die im Meßzeitraum am Meßort lokal gegebene Umweltbelastung ist.

2.4.2. Glassensor-Expositionsprogramm im Grünen Gewölbe

Um im engen Zeitrahmen der Pilotstudie bereits signifikante Korrosionswirkungen erfassen zu können, wurden Glassensoren des Typs M 1.0 [21] verwendet, welche als besonders sensitiv, auch bei niedrigen Luftfeuchtwerten, gelten. Diese Glaspräparate wurden für jeweils drei Monate, teilweise zusätzlich auch insgesamt zwölf Monate,

an charakteristischen Schlüsselpositionen des Grünen Gewölbes exponiert:

- an der Außenfassade des Gebäudes, in der Nähe der Luftansaugung der Raumklimatisierung
- im Luftschachtssystem der Klimaanlage, jeweils vor und hinter den eingebauten Partikelfiltern
- innerhalb der Ausstellungs- und Depoträume
- innerhalb ausgewählter Ausstellungsvitrinen bzw. Behältnisse des Depots

Zielsetzung dieser "Risikokartierung" war, neben dem prinzipiellen Nachweis schadgasverursachter Umwelteinwirkungen die Beantwortung folgender Fragen:

- Wie ist die Korrosivität der Innenraumatmosfera im Grünen Gewölbe im Vergleich zur Schadgasbelastung außerhalb des Museums zu bewerten?
- Wie effizient reduziert die Partikelfiltereinheit der Klimaanlage den Belastungspegel?
- Lassen sich systematische Aussagen zur Umwelt-situation in den verschiedenen Ausstellungsräumen treffen?
- Wie ist die Raumsituation im Depotraum einzuschätzen?
- Welche korrosiven Restbelastungen lassen sich in ausgewählten Vitrinen und Behältnissen nachweisen?
- Ist eine Abschätzung bezüglich zusätzlicher interner Emissionsquellen bzw. zum Beitrag der von außen über die Klimatisierung eingetragenen Umweltschadstoffe möglich?
- Gibt es Risikosituationen im Sammlungsbereich mit akutem Handlungsbedarf?

2.4.3. Ergebnisse und Diskussion der Glassensor-Messungen

Die exakten Meßstellen, Auslagerungszeiträume und Korrosionsergebnisse der Glassensoren sind im Anhang tabellarisch dokumentiert. In der folgenden Diskussion sind jeweils relevante Einzelbefunde zum besseren Verständnis zusätzlich graphisch dargestellt.

Die primäre Frage nach real nachweisbaren Luftschadstoffbelastungen in der Sammlung des Grünen Gewölbes läßt sich aufgrund der Glassensor-Daten sehr klar beantworten. Sowohl die Korrosionswerte in den Innenräumen (Größenordnung $\Delta E = 0.03$) als auch die Analyse der Sekundärkorrosionsprodukte auf den Sensoroberflächen (Syngenit sowie Spuren von Gips, also beides Sulfhydrat) belegen direkte Wirkungen von SO_2 -dominierten Schadstoffkonzentrationen. Berücksichtigt man die mit drei Monaten extrem kurze Expositionszeit sowie die Tatsache, daß aufgrund des Projektzeitplanes die Auslagerung nicht in die am stärksten belastete Winterheizperiode fiel, so läßt sich eine im Vergleich zu

anderen Innenraummessungen in Baudenkmalern [22] gravierende Belastungssituation feststellen.

Dieser Befund wird bestätigt durch die Vergleichsmessung vor und hinter der Partikelfiltereinheit im Luftschacht der Klimaanlage (Bild 9). Die primär vorhandene Korrosivität ($\Delta E = 0.03$) wird durch die Textiltaschenfilter nur um ein Drittel (auf $\Delta E = 0.02$) gesenkt, und diese erreichen damit bei weitem nicht den Effizienzgrad beispielsweise der auf Aktivkohle basierenden Schadstofffiltersysteme. Diese Korrosionsergebnisse aufgrund der Glassensor-Auswertung wurden nicht durch den hohen Luftumsatz an den Meßstellen im Luftschacht unangemessen verfälscht. Der direkte Vergleich mit den Sensorwerten von den durch geringere Luftbewegungen charakterisierten Wandmeßstellen in den Schauräumen des "gelben", "roten", "blauen", und "grünen" Saals belegt dies. Dort liegen die Belastungswerte auf dem gleichen, teilweise sogar auf höherem Niveau wie im Klimatisierungssystem.

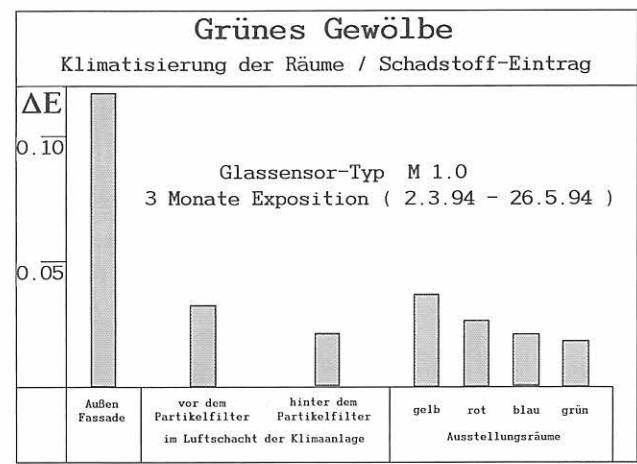


Bild 9: Glassensor-Korrosionsergebnisse der Messungen in der Klimaanlage sowie in den Räumen der Schatzkammer

Bei den Umweltbelastungen in den vier Ausstellungsräumen lassen sich systematische Unterschiede erkennen (Bild 10), die durch die Lage der Säle zueinander sowie die einseitigen Luftzufuhrverhältnisse erklärt werden können. Der Haupteingangs- und Ausgangsbereich befindet sich im "Grünen Saal", während die Luftzufuhr aus dem Klimatisierungssystem im wesentlichen vom anderen Ende der Raumflucht, vom "Gelben Saal" her erfolgt. Der dort befindliche Durchgang zu den anschließenden Sonderausstellungsräumen ist nicht permanent geöffnet, so daß zeitweise eine "Sackgassensituation" vorliegt, welche aufgrund einseitiger Belüftungsverhältnisse eine systematische Schadstoffanreicherung der Innenraumatmosfera fördern kann. Dies spiegelt sich in den Belastungsunterschieden bei den 3-Monatsmessungen, bestätigt von den 12-Monatsmessungen, wieder.

Drastische Unterschiede und alarmierend hohe korrosive Belastungen wurden bei den Untersuchungen ausgewählter Vitrinen gefunden. Bereits die 3-Monatsmessungen (Bild 11) belegen, daß beispielsweise in der

„Serpentin-Vitrine“ des Grünen Saals, insbesondere aber auch in der "Großmogul-Vitrine" im roten Raum katastrophale Mikroklimata herrschen. Im Gegensatz hierzu weisen im gleichen Raum die "Obelisk-Vitrine" sowie die "Lebensalter-Vitrine" nur sehr geringe Schadstoffeinwirkungen auf, so daß bereits aufgrund dieses Befundes belegt ist, daß in einzelnen Behältnissen die Einwirkung der extern eingetragenen Luftschadstoffe noch zusätzlich durch lokal emittierte aggressive Gase verstärkt wird. Hierauf wird in Kapitel 2.4.5. gesondert eingegangen.

Diese besorgniserregenden Objektsituationen in verschiedenen Vitrinen werden durch die zur Absicherung

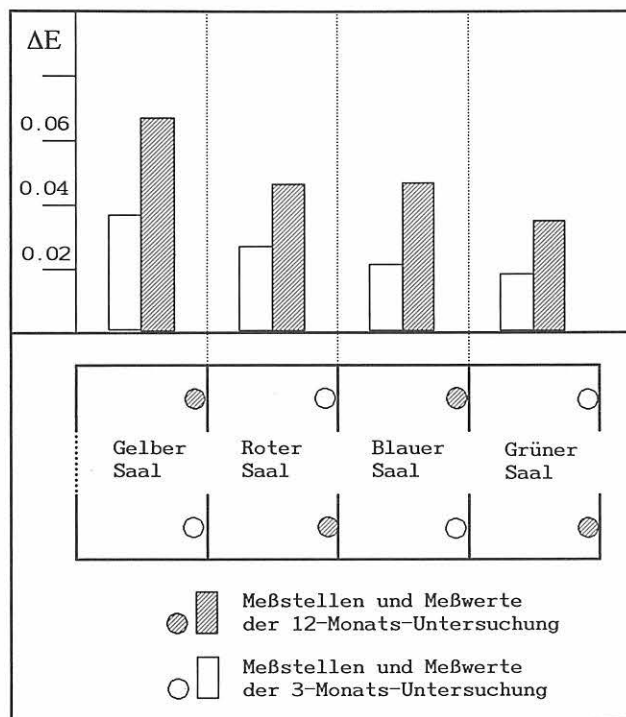


Bild 10: Meßstellenlage (Grundrißschema) sowie Korrosionsergebnisse der Glassensor-Expositionen an den Wänden der Sammlung

der 3-Monatswerte ergänzend 12 Monate exponierten Glassensoren bestätigt (Bild 12). Auch in der "Kaffezeug-Vitrine" im Roten Saal treten extreme Korrosionswirkungen auf. Dies gilt auch für die Vitrine "Dinglinger Schalen", bei welcher die Korrosionswerte mit $\Delta E > 1$ den verlässlichen Meßbereich der IR-Auswertung sogar überschreiten (daher nicht in Bild 12 enthalten). Die dagegen relativ geringfügigen Schadensbefunde an den Glassensoren in der "Lebensalter-Vitrine" bestätigen erneut, daß lokale Sondereffekte in den Behältnissen hier eine drastisch verschärfende Rolle spielen müssen. Auch im Gelben Saal liegen in der "Sophienanhänger-Vitrine", insbesondere aber auch in der "Kirschkerne-Vitrine", ungewöhnlich hohe Schadstoffschäden an den Glassensoren vor, welche durch die Belastung der Raumatmosphäre allein nicht erklärt werden können.

Neben diesen wichtigen Befunden zur Objektsituation soll an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, daß die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit und Verlässlichkeit der Glassensor-Methode hier durch die sehr gute Übereinstimmung der Einzelbefunde in den Vitrinen belegt wurden. Die jeweils drei bzw. zwei Einzelwerte wurden mit individuell hergestellten, separaten Glassensoren erzielt, dennoch liegt die Abweichung bei etwa ± 5 Prozent und damit in der gleichen Größenordnung wie die Auswertegenauigkeit.

Neben den eigentlichen Ausstellungsräumen und Vitrinen wurden auch der Depotraum sowie einige der dort befindlichen Schränke untersucht. Auch hier, wo sich zwischenzeitlich oder permanent einige der korrosionsempfindlichsten Kunstgegenstände der Sammlung (z. B. sog. "kranke Glaspokale") befanden, wurden sehr unterschiedliche Objektsituationen belegt.

Während der Depotraum selbst ($\Delta E = 0,01$) eine sehr gute Aufbewahrungssituation belegt und auch in der "Mittelvitrine (Glasfront) nur minimale Belastungen nachweis-

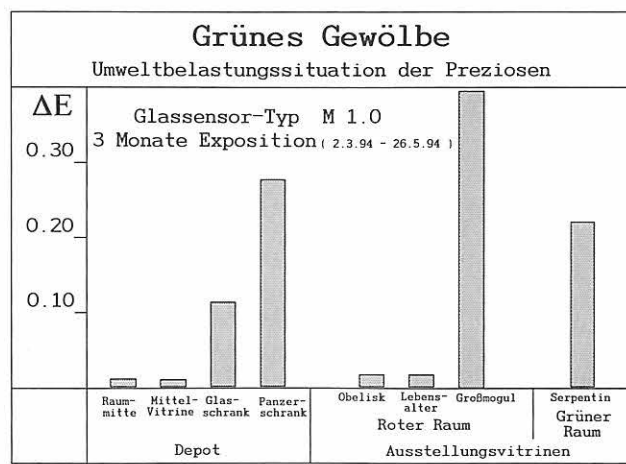


Bild 11: Korrosionsergebnisse der 3-Monats-Glassensormessungen in ausgewählten Vitrinen und Behältnissen

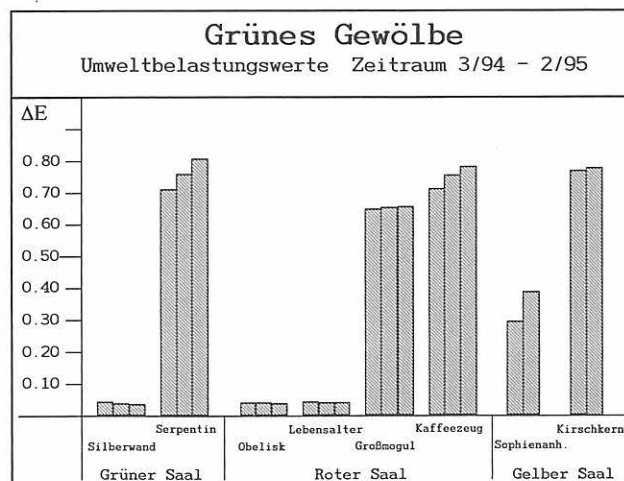


Bild 12: Korrosionsergebnisse der 12-Monats-Meßkampagne in ausgewählten Vitrinen (jeweils zwei bzw. drei Parallelmessungen mit individuellen Glassensoren)

bar waren, treten im „Glasschrank“ (Holztür, Aufbewahrungsort speziell einiger Glasbestände des Depots) sowie im Panzerschrank wieder extrem aggressive Mikroklimata auf (Bild 11). Auch im Depotbereich gilt es somit, lokal gegebene zusätzliche Emissionsquellen von Luftschadstoffen zu erkennen und auszuschließen.

2.4.4. Ergänzende Untersuchungen an Staubablagerungen

Neben der primären Schadensrelevanz der gasförmigen Luftschadstoffe kann im komplexen Korrosionsgeschehen an Werkstoffoberflächen auch partikelförmigen Immissionen ein verstärkender Einfluß zukommen. So kann über katalytische Effekte beispielsweise Ruß bei der Einstellung des lokalen SO₂/SO₃-Gleichgewichtes und damit des daraus resultierenden lokalen pH-Wertes ein korrosionsförderndes Schadenspotential zugewiesen werden.

Um auch im Hinblick auf solche Effekte eine Basisinformation zu erhalten, untersuchte die BAM, Berlin, eine Staubprobe direkt aus einer der Ausstellungsvitrinen (Obelisk-Vitrine, Roter Saal). Als Hauptbestandteile konnten Ruß sowie Rostpartikel nachgewiesen werden. In Spuren wurden außerdem gefunden: Textilfasern, Mörtelreste, Schaumglasphase, Flugasche, Mineralwolle, Gipskristalle, Pollen, Streusalzkristallite. Ein Befeuchten des Staubgemenges führte zu einem leicht sauren pH-Wert von 6.

Der Befund bestätigt den von den Objektverantwortlichen schon lange bemängelten Eintrag von Ablagerungen aus den alten Luftkanälen der Klimaanlage, welche nach der Neuinstallation der Klimatechnik nicht gesäubert wurden. Die gefundenen Partikel können die neu installierten Taschenfilter im Einsaugbereich nicht passiert haben, sondern müssen als Altablagerungen im Schachtsystem interpretiert werden.

Aufgrund der hohen Oberflächen und katalytischen Aktivität der Hauptbestandteile sind zusätzliche Schadensbeiträge durch diese früheren Immissionsprodukte nicht auszuschließen, wenn auch sicher nicht prioritär im Gesamtschadensmechanismus zu nennen.

2.4.5. Ergänzende Schadstoffmessungen

Für eine exakte Analyse und Interpretation der in den vorstehenden Kapiteln beschriebenen Dosimetermessungen mittels Glassensoren kann eine Schadgas-spezifische Luftanalyse wertvolle Beiträge liefern. Im Rahmen eines vom ISC geleiteten (EU-geförderten), parallel laufenden Forschungsvorhabens [23] war es möglich, zusätzliche Schadstoffbestimmungen durchzuführen.

Hierbei wurden mittels passiver, geeignete Adsorbentien enthaltender Sammelröhrchen im Zeitraum 8/94 bis 10/94 Luftproben an folgenden Meßstellen entnommen:

- in der Mittelvitrine des Depotraums, einer aufgrund der Glassensor-Befunde nur gering belasteten Vergleichssituation
- in der "Serpentin-Vitrine" im Grünen Saal, die aufgrund der Glassensor-Daten mittelstarke Belastungswerte aufwies
- im Panzerschrank im Depot, in welchem sehr hohe Korrosionsraten gefunden wurden
- in der "Großmogul-Vitrine" im Roten Saal, welche bei der 3-Monats-Exposition die maximalen Wirkungsrisiken besaß.

Kooperationspartner im bereits zitierten EU-Projekt, das Victoria & Albert Museum, London, mit photometrischen Methoden sowie der sog. Head Space-Technik auf die Schadstoffe SO₂, NO₂ sowie organische Verbindungen, insbesondere Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd und flüchtige organische Verbindungen (VOCs) analysiert. Hierfür wurden die auf festen Adsorbentien wie Tenax oder Carbosieve fixierten Luftinhaltsstoffe über einen Thermo-desorber mit Kryofokussierung freigesetzt und in einem Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer identifiziert. Die Ergebnisse sind in Bild 13 zusammengefaßt und den Glassensor-Daten gegenübergestellt.

Grünes Gewölbe							
Luftschadstoffanalysen (Meßzeitraum 8/94-10/94)							
Meßstelle	Glassensor Belastung ΔE	NO ₂ µg/m ³	SO ₂ µg/m ³	VOC ¹ µg/m ³	Essigsäure ²	Formaldehyd µg/m ³	Acetaldehyd µg/m ³
Mittelvitrine Depot	0.01	9.7	4.1	48	Spuren	10	10
Vitrine Serpentin	0.22	0.3	7.5	123	hoch	930	µl ³
Panzerschrank Depot	0.27	0.3	6.9	520	hoch	2	15
Vitrine Großmogul	0.39	2.4	10.5	76	extrem hoch	450	µl ³

¹ VOC = flüchtige organische Verbindungen ("volatile organic compounds")
² nur semiquantitativ
³ µl = unterhalb der verlässlichen Nachweisgrenze

Gr. Gew. Schadstoffe

Bild 13: Schadstoffanalysen ausgewählter Behältnisse des Grünen Gewölbes [23]

Es läßt sich eindeutig feststellen, daß zusätzlich zu den generell für Innenräume sehr hohen SO₂-Belastungen spezielle Schadensbeiträge durch Formaldehyd und Essigsäure vorliegen. Im Panzerschrank treten außerdem erstaunlich hohe VOC-Konzentrationen auf. Die bereits durch das "Frühwarnsystem" der Glassensoren nachgewiesenen Spitzenbelastungen konnten damit als durch Ausdünstungen von Vitrinen- bzw. Schrankbaumaterialien verstärkte Lokalimmissionen diagnostiziert werden.

2.4.6. Fazit der Umweltmessungen im Grünen Gewölbe

Die Ergebnisse der dargestellten Umweltmessungen belegen, daß im Untersuchungszeitraum beträchtliche von Luftschadstoffen verursachte Korrosionsbelastungen im direkten Umfeld der ausgestellten Kunstgegenstände vorlagen. Insbesondere die vergleichsweise hohen SO₂-Wirkungen an den Glassensoren sowie die in den Vitrinen bis zu 10 µg/m³ betragenden SO₂-Konzentrationen sprechen deutlich für den schädigenden Einfluß der standortbedingten, vom Außenklima eingetragenen Schadgase. Darüber hinaus liegen Folgebelastungen aufgrund eingeschleppter, partikelförmiger Schadstoffe aus dem alten Schachtsystem der Klimaanlage vor, die indirekt auf frühere Rußbelastungen der Umwelt sowie Sekundäreffekte durch Korrosion der Klimaanlage-Werkstoffe mit aggressiven Luftinhaltsstoffen (Rostbildung) zurückzuführen sind. Zusätzlich zu diesem in den Ausstellungsräumen vorliegenden Belastungsniveau konnten lokal in einzelnen Behältnissen und Vitrinen des Grünen Gewölbes Belastungsspitzen nachgewiesen werden, die akute Risikosituationen der dort exponierten Pretiosen aufzeigen. Als Ursache für diese Sonderbelastungen konnten Ausdünstungen aus Werkstoffen der Behältnisse, insbesondere von Essigsäure und Formaldehyd, bestimmt werden.

An zusätzlichen Detailinformationen zur Umweltbelastungssituation im Grünen Gewölbe wurde folgendes konstatiert:

- Entgegen der ursprünglichen Vermutung liegen die höchsten Raumbelastungen der auf einer Achse angeordneten Raumflucht nicht im stark frequentierten Ein- und Ausgangsbereich, sondern am entgegengesetzten Ende, im "Gelben Saal". Dies deutet auf eine Dominanz der über die Klimaanlage eingebrachten, "gereinigten" und konditionierten Zuluft gegenüber dem Schadstoff- und Feuchteintrag über den Haupteingang hin.
- Die Klimatisierungsanlage der Räumlichkeiten ist aufgrund der verbleibenden Schadgaskonzentrationen und korrosiven Belastungen als unbefriedigend einzuschätzen. Zusätzliche Aktivkohlefilter sind erforderlich, da die installierten Partikelfilter den Belastungspegel nur geringfügig absenken können.
- Der frühere Depotraum des Grünen Gewölbes (im Albertinum) weist nur minimale korrosive Belastungen auf, hier war der Schadstoffeintrag von außen effektiv minimiert worden.
- Die als extrem korrosiv nachgewiesenen Mikroklimata in einigen der untersuchten Vitrinen bzw. Depotbehältnissen weisen ein nicht tolerierbares Belastungsniveau für die dort exponierten Sammlungsstücke auf. Hier ist akuter Handlungsbedarf gegeben, um einen Erhalt des bereits stark geschädigten Objektbestandes zu sichern.

- Spitzenbelastungen an einzelnen Meßstellen gehen auf interne Emissionen durch ungeeignete Werkstoffe in den Behältnissen zurück. Einfache Maßnahmen zur Situationsverbesserung müssen umgehend ergriffen werden, z. B. Entfernung möglicher Emittenten (Kunststoffunterlagen, Preßplatten, ...) oder Belüftungsmaßnahmen zur Verminderung neuer Schadstoffanreicherungen.
- Die Glassensor-Methode hat sich für die komplexen Fragestellungen dieser Pilotstudie als "Frühwarnsystem" zu korrosiven Schadensrisiken sowie als materialwissenschaftliche Unterstützung mikroklimatischer Untersuchungen erneut bewährt. Sie empfiehlt sich daher auch für die Prüfung bzw. Optimierung der zukünftigen Umweltsituationen im Grünen Gewölbe.
- Im Hinblick auf die Neukonzeption der Ausstellungsbedingungen der Pretiosensammlung des Grünen Gewölbes im zukünftigen Standort "Schloß" sind die hier dargestellten Befunde als Basisinformationen zu berücksichtigen. Korrosionsrelevantes, auf eine optimale Aufbewahrungsstrategie zielendes materialwissenschaftliches Know-how muß in Zukunft stärker einbezogen werden, um Planungsfehler zu vermeiden.

2.5. Umweltsimulation zur Erfassung der Wirkungen an Modellemails

Die Beschreibung der Einzeleinflüsse, denen die Objekte in ihrer Aufbewahrungsgeschichte ausgesetzt waren, ist – wie in Kap. 2.1. gezeigt wurde – notwendigerweise lückenhaft. Ableitungen betreffs einer unterschiedlichen Belastung an den einzelnen Standorten sind über längere Zeiträume nicht möglich. Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten und in Kap. 2.4. ausführlich dargestellten mikroklimatischen Messungen erfassen die Belastung maximal eines Jahres. Aus der Kenntnis des Aufbewahrungszeitraums in den belasteten Vitrinen kann man Parallelen zwischen Schädigungsgrad und Belastungshöhe ziehen. Sie bleiben insbesondere deshalb nur Anhaltsgrößen, da lange Zeiträume der davorliegenden Aufbewahrung, Ausstellung und Auslagerung nicht exakt erfaßt sind und die Bedingungen, denen die Gegenstände während dieser Zeiten ausgesetzt waren, heute nicht mehr quantitativ beschrieben werden können. Unterschiede im Schädigungszustand den Umgebungsbedingungen über ihre gesamte Lebensdauer zuzuordnen, ist deshalb unmöglich. Damit scheidet eine logische und sichere Methode der Ursachenaufklärung für die Schädigungen aus. Es mußte nach Möglichkeiten einer indirekten Nachweisführung gesucht werden.

Auf Grund der Kenntnis über das Verhalten von Gläsern unter Belastung mit feuchter und schadstoffhaltiger Luft

kann man Rückschlüsse auf die allgemeine Umwandlung der Oberflächenstrukturen ziehen. Um die gewünschten quantitativen Zusammenhänge wenigstens in Tendenzen der Oberflächenstrukturen ziehen. Um die gewünschten quantitativen Zusammenhänge wenigstens in Tendenzen richtig zu erhalten, lassen sich grundsätzliche Modellsituationen simulieren. Denkbar wären z. B. Korrosionstiefenberechnungen auf der Basis der ermittelten chemischen Zusammensetzungen der Emails unter Annahme definierter Luftfeuchten, pH-Werte und Temperaturen auf der Basis von Literaturdaten über das Auslaugverhalten von Gläsern; ferner ließen sich auch die entstehenden Zugspannungen näherungsweise berechnen.

Mehrere Gründe wegen wurde ein anderer Weg beschritten. Einmal schien die Unsicherheit solcher Berechnungen zu groß, zum anderen wäre ein sehr hoher Rechenaufwand erforderlich gewesen und schließlich sollte vor allem eine experimentelle Basis für ein später in einem neuen Projekt anzuschließendes Konservierungskonzept gelegt werden.

Die über lange Zeiträume wirkenden Einflüsse können durch eine Bewitterung in Klimakammern bei erhöhter Luftfeuchte, Temperatur und Schadgaskonzentration in wenigen Tagen oder Wochen simuliert werden. Da die Originale der Belastung selbstverständlich nicht ausgesetzt werden dürfen, wurden geometrisch einfach dimensionierte Modellemails hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der zu schmelzenden Emailmassen wurde derjenigen zweier charakteristischer Originalproben (Kap. 2.2.) nachempfunden. Die Emailsichten wurden auf quadratische Blechproben einer Legierung aufgebracht, die ebenfalls der Analyse von Originalen entsprach, und durch anschließende Thermoschockbehandlung in schollenartig gerissener Form erhalten, so daß ähnliche Voraussetzungen wie an den historischen Objekten gegeben waren. Durch definiert veränderte Bewitterungsbedingungen ließen sich nun charakteristische Einflußfaktoren ermitteln.

2.5.1. Herstellung und Charakterisierung der Modellemails

Es war naheliegend, die Modellemails gemäß den chemischen Zusammensetzungen zu erschmelzen, die durch Analyse der Originalproben erhalten worden waren (Kap. 2.2.). Dabei sollten zwei möglichst unterschiedlich korrosionsempfindliche Emails ausgewählt werden. Deshalb wurde in Voruntersuchungen die hydrolytische Beständigkeit aller 12 analysierten Proben an nachgeschmolzenen Modellemails nach der Standardmethode [24] bestimmt (siehe Anhang II.2). Der höchste und der niedrigste Beständigkeitswert unterscheiden sich um den Faktor 8. Auf dieser Basis erfolgte die Festlegung zweier Modellemails. Um möglichst rationell zu arbeiten, wurden an der BAM und im ISC je eine Emailzusammensetzung erschmolzen und die Proben anschließend für die

unterschiedlichen Untersuchungen in den Einrichtungen ausgetauscht:

MGM 2: orientiert an Probe GM 2 (Kap. 2.2.), relativ beständiges Email, Präparation in der BAM

MDS 8: orientiert an Probe DS 8 (Kap. 2.2.), relativ unbeständiges Email, Präparation im ISC.

Als Metallsubstrat wurde eine Legierung der Zusammensetzung 75 Au/20 Ag/5 Cu gewählt und in beiden Einrichtungen zur Herstellung der Modellemailproben verwendet. Um zumindest näherungsweise einschätzen zu können, ob die Proben zur beabsichtigten Reißbildung neigen werden, wurden aus den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung nach Näherungsformeln [25] die sich voraussichtlich einstellenden Spannungen berechnet (siehe Anhang II.3.). Es ergaben sich Werte von etwa $1,3 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$. Sie liegen im oberen Bereich bekannter Zug- und Biegefestigkeiten von Gläsern, so daß man damit rechnen konnte, ohne große Mühe Schädigungen in den Modellemailproben zu erhalten.

2.5.1.1. Arbeiten in der BAM

Zur Herstellung des Modellemailpulvers MGM 2 wurden Rohstoffe technischer Reinheit verwendet. Die Berechnung der Gemenge erfolgte für die Herstellung von 50 g Glasschmelze:

Rohstoff	Einwaage (g)
SiO ₂	30,55
Al ₂ O ₃	0,4
CaCO ₃	2,32
MgSO ₄	0,53
MgO	0,08
NaCl	0,49
Na ₂ CO ₃	15,63
KNO ₃	3,12
MnO ₂	0,18
Fe ₂ O ₃	1,95
CuO	3,9

Das Gemenge wurde in einem Mischer homogenisiert und anschließend im Platintiegel im Elektroofen bei 1300 °C eine Stunde geschmolzen, auf eine Eisenplatte gegossen und im Mörser zerkleinert. Die durch Sieben gewonnene Fraktion < 63 µm wurde zur Abtrennung des Feinstkornanteils dreimal mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Das getrocknete Emailpulver war dann für den Emailvorgang bereit.

Als Metallsubstrat dienten quadratische (1,5 x 1,5 cm) Bleche von 0,5 mm Dicke. Sie wurden zunächst in Trichloräthylen entfettet, dann in einer Sodalösung 15 Minuten lang gekocht und fünfmal mit destilliertem Wasser gewaschen.

Zur Emaillierung der Goldproben wurden exakt eingewogene Mengen Emailpulver aufgebracht und mit einem Tropfen Wasser suspendiert, so daß eine gleichmäßige Verteilung garantiert war. Die Erzeugung bestimmter Schichtdicken (im eingebrannten Zustand) gelang mit folgenden, berechneten Pulvermengen:

Schichtdicke [mm]	Emailmenge [g]
0,25	0,14
0,375	0,21
0,5	0,28

Nach kurzem Trocknen an Luft und anschließendem definierten Trocknen bei 250 °C für zehn Minuten wurden die Modellemails direkt in den 850 °C heißen Ofen gesetzt und vier Minuten dort belassen. Die Parameter für eine ausreichende Verschmelzung waren in umfangreichen Voruntersuchungen ermittelt worden, für die aus Gründen der Materialersparnis Kupferblechproben verwendet wurden.

Um die Emails vorzuschädigen, wurden gezielte Abkühlraten eingesetzt. Auf diese Weise ließen sich Risse in der Emailsicht erzeugen, wobei eine Abhängigkeit von der Schichtdicke zu beobachten war. In einigen Proben wurden die Risse erst nach längerer Zeit (etwa einem Tag) sichtbar. Die angewendeten Abkühltechnologien sind im *Anhang II. 3.* zusammengestellt.

Von insgesamt 19 erzeugten Modellemailproben wurden zehn an den Projektpartner ISC für die dort durchzuführenden materialtechnischen Charakterisierungen und für einen Teil der Bewitterungsuntersuchungen weitergegeben.

2.5.1.2. Arbeiten im ISC

Parallel zu den Arbeiten beim Projektpartner BAM (Herstellung des Modellemails MGM 2) wurden im ISC entsprechende Modellpräparate angefertigt: Die Zusammensetzung des Modellemails orientierte sich an dem Analyseergebnis der Originalemailprobe DS 8 (Dinglinger Medeaschale). Das Modellemail wird im folgenden als MDS 8 bezeichnet.

Herstellung des Modellemailpulvers MDS 8

Zur Herstellung des Emailpulvers (50-g-Batch) wurden als Rohstoffe neben den Oxiden der Netzwerkbildner und der farbgebenden Komponenten die Carbonate, Sulfate,

Nitrate bzw. Chloride der Netzwerkwandler verwendet: Das Gemenge wurde in einem Platintiegel mit Deckel im Elektroofen bei 1350 °C eine Stunde geschmolzen und die Schmelze anschließend auf eine Messingplatte ausgegossen. Mit Hilfe eines Stahl- und eines Porzellanmörser wurde das blaue Glas zerkleinert und fein gemahlen. Um eine schmale Kornfraktion zu erhalten, wurde dieses Pulver zusätzlich mit destilliertem Wasser geschlämmt, über Nacht bei 100 °C getrocknet und gesiebt (Sieb: 63µm Maschenweite).

VERWENDETE ROHSTOFFE	
Verbindung	Einwaage [g]
SiO ₂	34,1
Al ₂ O ₃	0,35
CaCO ₃	0,55
NaN ₃	2,75
Na ₂ CO ₃	15,8
K ₂ CO ₃	2,0
Na ₂ SO ₄	0,8
NaCl	0,65
Fe ₂ O ₃	0,35
CuO	1,35
CoO	0,35

Herstellung der Modellpräparate

Als Substrat für das Modellemail dienten (1,5 x 1,5 x 0,05) cm³ große Goldblechproben (Goldlegierung Au/Ag/Cu: 75/20/5, Fa. Allg. Gold- und Silberscheideanstalt, Pforzheim), die durch Kochen in zehnpromzentiger Sodalösung und nachfolgendes Spülen in destilliertem Wasser entfettet wurden.

Zur Emaillierung der Goldproben wurde je nach gewünschter Schichtdicke des Emailüberzugs die entsprechende Pulvermenge (Masse = Dichte x Volumen) exakt eingewogen. Durch Suspendieren des Pulvers gelang eine gleichmäßige Belegung der Probenfläche.

Modellemail-Schichtdicke [mm]	benötigte Emailmenge [g]
0,25	0,14
0,375	0,21
0,5	0,28

Nach dem Trocknen auf der Heizplatte bei 60 °C und 200 °C erfolgte das Aufschmelzen bei 850 °C innerhalb von fünf Minuten. Vorgeschiedigte Modellemailproben ließen sich durch gezielte Abkühlbedingungen präparieren: rasches Abkühlen der Proben auf einem sehr feuchten Tuch erzeugte mikroskopische Risse in der Emailmasse. Rißfreie Emailproben konnten vor allem mit den dünnen Emailschichten (0,25 und 0,375 mm) erhalten werden. Insgesamt wurden 17 Modellproben von MDS 8 im ISC angefertigt, von denen zehn Proben an den Projektpartner BAM weitergereicht wurden. Im *Anhang III* ist ein Überblick über die Probenpräparation und den Austausch zusammengestellt.

Charakterisierung des Modellemails MDS 8

Zur Charakterisierung des Modellemailpulvers wurde die Zusammensetzung des nachgeschmolzenen Glases mit der des Originals verglichen. Die *Tabelle* zeigt die Gegenüberstellung der Analyseergebnisse: Die elementanalytische Bestimmung am Modellemail erfolgte mit Hilfe von ICP (inductive coupled plasma) und Ionenchromatographie (HF-Aufschluß, Bastius-Aufschluß).

Für das gebrauchsfertige Modellemailpulver MDS 8 wird eine Dichte von $\rho = 2,49 \text{ g/cm}^3$ (Pygrometer) und eine Glasübergangstemperatur von $t_g = 430 \text{ °C}$ (Thermogravimetrie, Aufheizrate 1 K/min (Inertgas Stickstoff)) bestimmt. Die Korngrößenanalyse (Fraunhofer-Beugung) des geschlämten Pulvers zeigt eine bimodale Verteilung im Bereich von $20 \text{ }\mu\text{m} < x < 63 \text{ }\mu\text{m}$ Korndurchmesser an.

Die Charakterisierung von Emailpräparaten im ISC umfaßt ausschließlich die Modellproben mit den Emailmassen MGM 2 und MDS 8, die im ISC in weiterführenden Untersuchungen (*siehe Kapitel 2.5.2.*) eingesetzt wurden.

Der Zustand der Modellemailproben nach ihrer Präparation wurde fotografisch dokumentiert (Stereolupe, Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop). Die Rißmuster von vorgeschädigten Modellemailmassen sind bereits bei geringer Vergrößerung deutlich zu erkennen (*Bild 14*). Je nach den im Einzelfall gewählten Abkühlbedingungen sind die durch Zug- und Druckspannung entstandenen Emailrisse wellenförmig (*oben*) oder schollenartig (*unten*) ausgebildet worden.

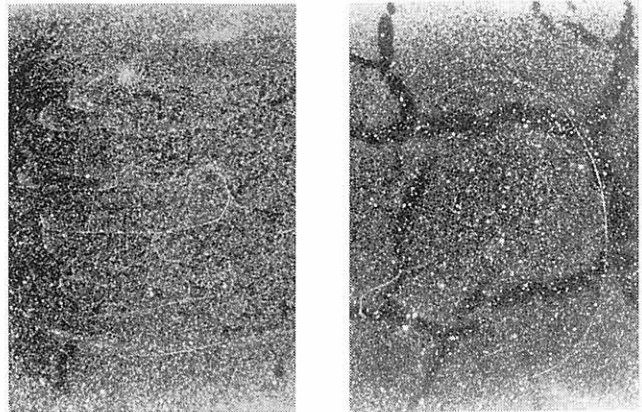


Bild 14: Probe MDS 8 / 6 B (links) und Probe MDS 8 / 4 B (rechts); sechsfache Vergrößerung

Im Anhang III sind weitere Detailaufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen zu finden.

Oberflächenrauheitsmessungen (Profilometer, Fa. Tencor, Typ: Alpha-Step 200) an den Emailmassen zeigten Schwankungen in den Schichtdicken im μm -Bereich an. Die gezielt erzeugten Emailrisse konnten jedoch auf diese Weise (Ermittlung der Rißtiefe) aus meßtechnischen Gründen nicht eindeutig dokumentiert werden: die Diamantnadel drang in den Riß ein und schob die Modellprobe mit sich.

Tabelle 4: Zusammensetzung des Modellemails MDS 8 (Angaben in Masse-%)

Komponente	Originalemail DS 8 Mikrosonde	Modellemail MDS 8 rohICP	Modellemail MDS 8 geschlämmt ICP
SiO ₂	68,2	68,0	68,5
Al ₂ O ₃	0,7	0,8	0,9
CaO	0,6	0,7	0,7
Na ₂ O	21,9	21,4	20,9
K ₂ O	2,7	3,0	2,9
SO ₃	0,9	0,8	0,8
Cl	0,8	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	0,7	0,7	0,7
CuO	2,7	2,9	2,9
CoO	0,7	0,7	0,7

Die materialwissenschaftliche Charakterisierung der Emailoberflächen erfolgte durch FT-IR-Reflexionsmessungen (FT-IR-Spektrometer der Fa. Nicolet, Typ 510 P) mit Hilfe des IR-Mikroskops an fünf punktsymmetrisch zueinander angeordneten Meßpunkten pro Modellprobe. Durch diese Meßtechnik war eine spätere Vergleichsmessung an den identischen Punkten gewährleistet, die exaktanalytische Aussagen über die jeweils vorzufindende Emailsituation ermöglicht.

2.5.2. Untersuchungen nach beschleunigter Bewitterung

Um innerhalb eines straffen Projektzeitplanes bereits verlässliche Zusatzinformationen zu Schadgasinflüssen auf die Goldemails zu erhalten, mußten Laborbewitterungsmethoden eine in-situ-Exposition der Prüflinge ersetzen. Hierbei ging es in der vorliegenden Pilotstudie primär nicht um eine möglichst "realitätsnahe" Simulation der Umwelteinwirkungen im Grünen Gewölbe, sondern im wesentlichen um folgende Fragen:

- Läßt sich durch Vergleich schadstoffarmer und schadstoffreicher Prüfklimata eine Verstärkung der Korrosionswirkungen an den Emails eindeutig nachweisen?
- Stimmen die durch Laborbewitterungsversuche erzeugten Schadensbilder qualitativ mit den Befunden an Originalobjekten überein?
- Eignen sich die so hergestellten "geschädigten" Modellemailproben als Testmaterial für die im Folgeprojekt erforderlichen Entwicklungs- und Prüfungsaufgaben zur optimalen Restaurierung und Konservierung?

Um diese grundlegenden Fragen gemeinsam durch die Verbundpartner möglichst effizient zu bearbeiten, wurden in der BAM und im ISC jeweils unterschiedliche Bewitterungstests ausgewählt. Da man bei der gegebenen Aufgabenstellung nicht auf existierende Normen zurückgreifen konnte, orientierten sich die Prüfparameter zwar an realistischen Klimadaten und Schadstoffbelastungen, es wurden jedoch im Hinblick auf einen zeitgerafften Schadensverlauf auf der Basis von Erfahrungswerten [26, 27] "verschärfte" Bedingungen festgelegt. Einen Überblick gibt *Tabelle 5*.

Auch bei den zur Charakterisierung der bewitterten Emailproben eingesetzten Analysetechniken erfolgte eine Arbeitsteilung zwischen den beiden materialwissenschaftlichen Projektpartnern: die BAM dokumentierte anhand von Mikrosondenmessungen chemische und strukturelle Veränderungen an den Emailoberflächen, das ISC widmete sich einer spektroskopischen Erfassung der Gelschichtbildung (FT-IR), ein Abgleich erfolgte durch parallelen Einsatz von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie bei beiden Arbeitsgruppen.

Neben normal präparierten Modellemailproben sowie solchen mit definierten Schadensbildern aufgrund herstellungsbedingter Mikrorißbildung wurde auch eine Probenserie mit einer Kalkmilchsuspension vorbehandelt.

Hierdurch sollte die im Grünen Gewölbe längere Zeit übliche Politurmethode bei früheren Restaurierungsmaßnahmen simuliert und auf Schädigungsrelevanz überprüft werden. Auch auf diese Sonderuntersuchungen, die innerhalb der Vorstudie jedoch nur orientierenden Charakter haben konnten, wird in den folgenden Abschnitten ebenfalls kurz eingegangen.

Tabelle 5: Zuordnung der Klimabedingungen zur beschleunigten Bewitterung

	Klima	Klimaparameter T, rF	Schadgas	Bewitterungszeit
BAM	A	T 45 °C rF 80%	–	21 d
	B	T 45 °C rF 80 %	5 ppm SO ₂ , 5 ppm NO ₂	21 d
	C	T 60 °C rF 80 %		21 d
ISC	D*	T 10 °C x 50 °C rF 30 % x 90 %		6,5 d /14,5 d
	E	T 10 °C x 50 °C rF 30 % x 90 %	2 ppm SO ₂ , 0,3 ppm NO ₂	6,5 d

* zyklische Variation innerhalb dieser Temperatur- und Feuchteintervalle

2.5.2.1. Arbeiten in der BAM

Die von beiden Partnern hergestellten Modellemails (MGM 2 und MDS 8) wurden jeweils für drei Wochen mit den Klimabedingungen A, B und C behandelt. Dabei wurden für die Bedingungen A ein Klimaschrank der Fa. Weiß, Typ SB 11-500/40 sowie für die Bedingungen B und C ein Klimaschrank der Fa. Heraeus-Vötsch, Typ VSK 300 angewandt.

Folgende Proben wurden mit den BAM-Klimabedingungen (A, B und C, siehe Tabelle 5) bewittert (Tabelle 6).

Tabelle 6: Zusammenstellung der in der BAM bewitterten Modellemailproben

Klima A ohne Schadgas	Klima B mit Schadgas	Klima C ohne Schadgas
MGM 2/17 G	MGM 2/3 G	MGM 2/ 1 G
19 G	9 G	11 G
		15 G
18 GK	5 GK	4 GK
MDS 8/16 B	MDS 8/1 B	MDS 8/3 B
17 B	5 B	7 B
15 BK	11 BK	13 BK

Die jeweils letzten Proben jeder Säule (MGM 2/18 GK, 5 GK und 4 GK sowie MDS 8/15 BK und 13 BK) erfuhren vor der Bewitterung eine Behandlung in Kalkmilch (1g CaCO₃ in 10 ml destilliertem Wasser) für eine Stunde bei Raumtemperatur, wurden anschließend mit einem Tuch abgetupft und dann dem Klimaschrank zugeführt.

Lichtmikroskopische Untersuchungen

Vor der Bewitterung im Klimaschrank wurden alle Proben unter dem Stereomikroskop betrachtet und in Aufnahmen mit geringer Vergrößerung dokumentiert. In den Beispielen (Anhang II.5, Bilder 1-4) sind die unterschiedlichen Schädigungszustände der MGM 2-Proben (schollenförmig, großflächig) und der MDS 8-Proben (kleinteilig, schuppenförmig) sichtbar. Durch die dreiwöchige Bewitterung wurde in jedem Fall eine Oberflächenveränderung in Form weißer Beläge von Korrosionsprodukten erzeugt. Bereits hierbei sind die Unterschiede zwischen den beiden Modellemails zu erkennen. Die blauen Proben (MDS 8) zeigen stärkere Veränderungen. Vor allem zeichnet sich jedoch der Unterschied zwischen schadgasfreier und schadgashaltiger Bewitterung deutlich ab (Bilder 15-18). Die mit Kalkmilch vorbehandelten Proben lassen eine noch markantere Veränderung vermuten (Anhang II.5., Bilder 5-8). Allgemein finden sich verstärkte Ablagerungen von Korrosionsprodukten entlang den Rißstrukturen. Bei starker Vergrößerung sind tafelige und nadelförmige Kristalle zu erkennen, deren Identität mit Hilfe von Elementbestimmungen zu ermitteln war.

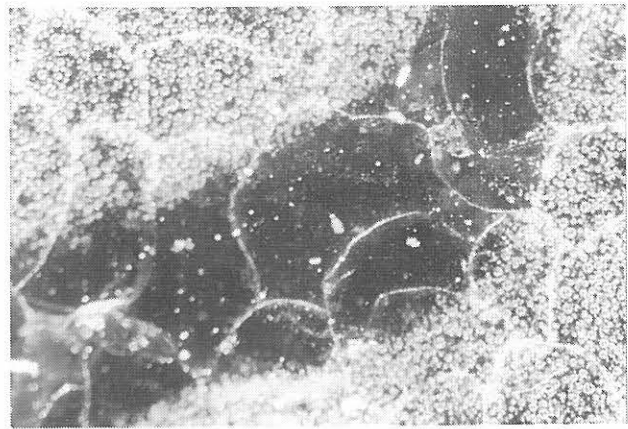


Bild 15: Probe MDS 8/16 B, nach Bewitterung mit Klima A, 50fach vergrößert

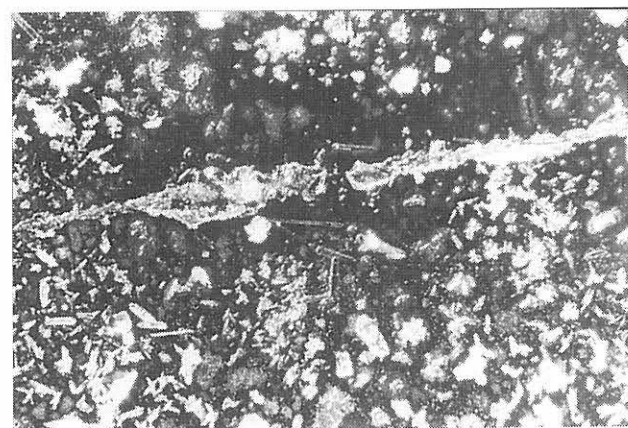


Bild 16: Probe MDS 8/1 B, nach Bewitterung mit Klima B, 50fach vergrößert

Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)

Die Elementverteilungsaufnahmen weisen die Korrosionsprodukte, die sich nach der Bewitterung bevorzugt in den Rissen ablagern, bereits bei einer Bewitterung ohne Gaszusätze (Klima A) als Natriumsulfat aus. Die im Bewitterungsversuch verwendete Luft wurde der Umgebung (Berlin-Adlershof) entnommen. Sie enthält offensichtlich SO₂ in einer Konzentration, die für die Bildung der Sulfate ausreicht. Bild 19 zeigt die Ablagerung des Natriumsulfats in einem etwas breiteren Riß der Probe MDS 8/5 B nach der Bewitterung mit dem Klima B. In diesem Fall ist die Sulfatbildung noch stärker. Im Vergleich zwischen den beiden Modellemailsorten zeigen sich grundsätzlich bei den blauen Proben (MDS 8) gegenüber den grünen (MGM 2) auf den Oberflächen deutlich mehr und größere Kristalle.

Daß bei allen Bewitterungsexperimenten an den Modellemails weder ein Ablösen der Emailsichten noch ein signifikantes Wachstum der Risse beobachtet werden konnte, zeigt die Problematik des Arbeitens mit Modellen und Klimasimulationen auf. Für die tatsächlich an den Originalen über sehr lange Zeiträume ab-

gelaufenen Prozesse sind die Bedingungen nur eingeschränkt relevant. Eine Verlängerung der Bewitterungszeiten war im Rahmen des knapp bemessenen Vorprojekts noch nicht möglich.

Die laterale Betrachtung der Oberfläche gestattet noch keine Aussage, inwieweit die Bewitterung bereits zu Auslaugungseffekten geführt hat bzw. ob die Korrosionsvorgänge auch an den Rißkanten innerhalb der Emailmasse und eventuell auch in der Grenzzone zur Metallunterlage abgelaufen sind. Deshalb wurden polierte Anschliffe in Querschnitten durch die Emailproben hergestellt. An diesen Anschliffen wurden line-scan-Messungen über die Emailsichtdicke, d. h. von der Oberfläche bis zur Grenzfläche zum Metall vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß die einzelnen Elementprofile charakteristische peaks sowohl an der Oberfläche als auch in den Rissen aufweisen (Bild 20, sowie Anhang II.6., Bilder 1-6).

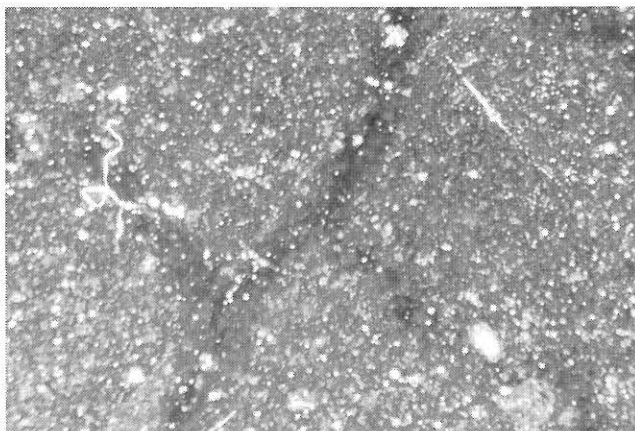


Bild 17: Probe MGM 2/19 G nach Bewitterung mit Klima A, 25fach vergrößert

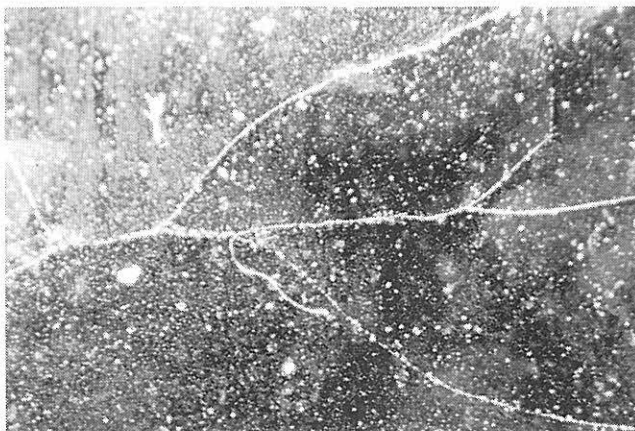
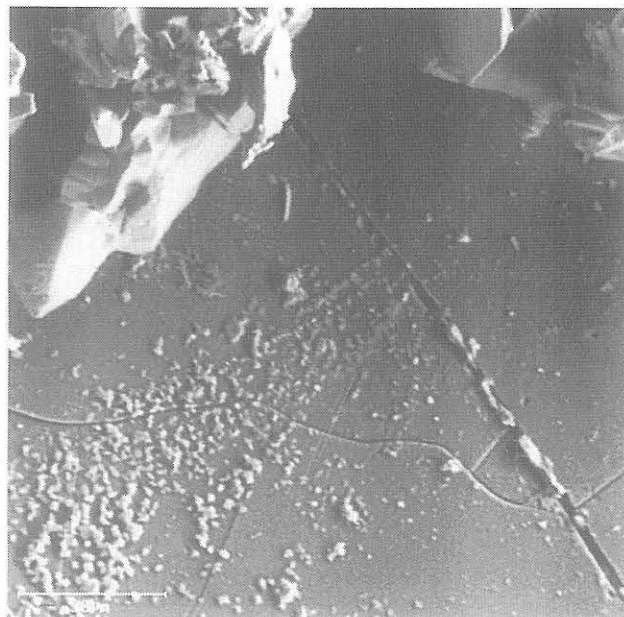
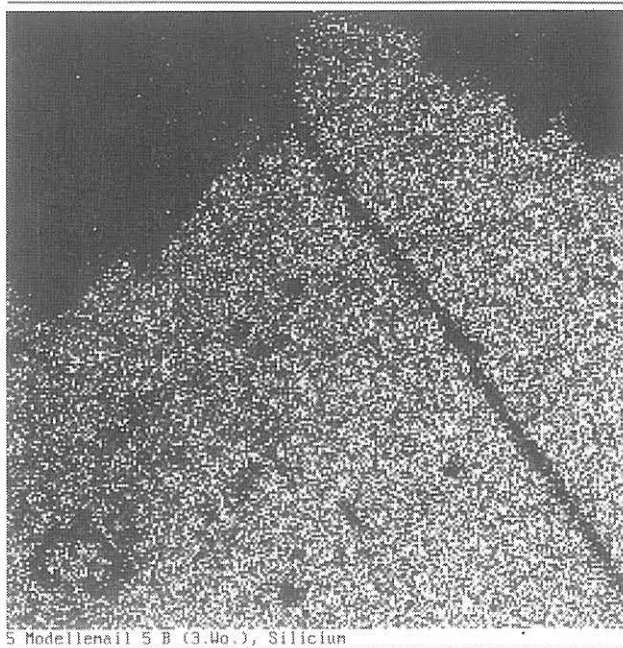


Bild 18: Probe MGM 2/3 G nach Bewitterung mit Klima B, 25fache Vergrößerung



4 Modellemail 5 B / Bewitterungszeit 3 Wochen



5 Modellemail 5 B (3.Wo.), Silicium

Bild 19: Probe MDS 8/5 B nach Bewitterung mit Klima B; oben: Abbild der Oberfläche; unten: Si-Verteilung

Die natriumverarmte Oberflächenzone (Gelschicht) wurde für Klima B (mit Schadgaszusatz) bei den MDS 8-Proben bis zu einer Auslaugtiefe von etwa 40 µm gemessen, während ohne Schadgaszusätze nur wenige µm erreicht wurden (Tabelle 7, Seite 28). Die gleiche Tendenz zeigte sich im Vergleich der im ISC angewendeten Klimabewitterung D und E. Weniger eindeutig waren die Unterschiede bei den beständigeren Modellemails MGM 2.

Im Inneren der Emailsicht erkennt man im Elementprofil (Bild 20, Seite 28) mehrere Risse, die mit Natrium- und Kalziumsalzen gefüllt sind.

Die Profilmessungen an den Querschnitten durch die Modellemailproben zeigen somit, daß auch im relativ kurzen Zeitraum unter Klimasimulationsbedingungen die

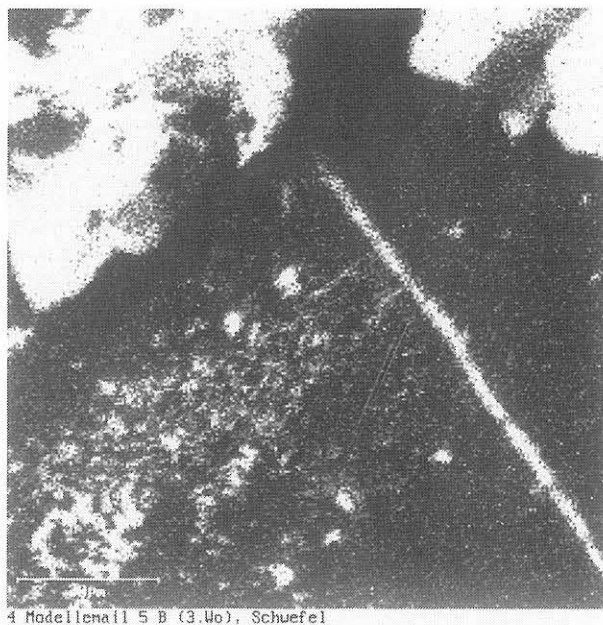
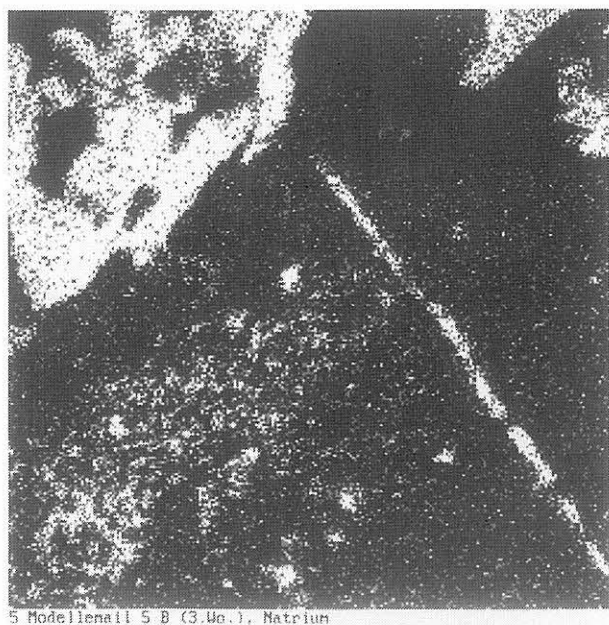


Bild 19: Probe MDS 8/5 B nach Bewitterung mit Klima B; links: Na-Verteilung; rechts: S-Verteilung

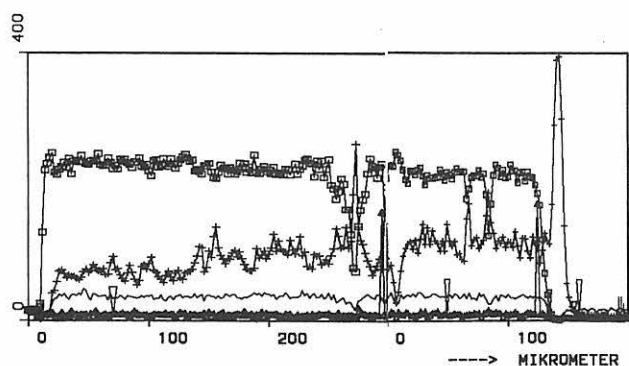


Bild 20: Profilmessung (line scan) am Querschnitt von Probe MDS 8/3 B nach Bewitterung mit Klima C; Elemente: + Na, Ca, Si, ohne Markierung K

Tabelle 7: Na-Auslaugtiefe der unterschiedlich bewitterten Emailproben

Nr.	Klima	Na Auslaugtiefe
MDS 8/16 B	Klima A	2-3 μm
MDS 8/1 B	Klima B	18-39 μm
MDS 3/3 B	Klima C	ca. 15 μm
MDS 8/4 W	Klima D	3-10 μm
MDS 8/14 W	Klima E	6-27 μm
MGM 2/19 G	Klima A	1-2 μm
MGM 2/3 G	Klima B	1-2 μm
MGM 2/1 G	Klima C	ca. 2 μm

an den Originalsplittern gefundenen Korrosionserscheinungen – ausgelaugte Grenzflächenzonen und Korrosionsprodukt-niederschläge in Form von Salzen in den Schadstellen (Rissen) – insbesondere durch die Schadgase SO_2 und NO_x verstärkt auftreten.

Im Zusammenspiel zweier Vorgänge, nämlich der Salzkristallbildung mit ihrem Raumbedarf und der Auslaugung auch entlang den Rißkanten, dürfte die Ursache für ein Rißwachstum und letztlich für den Haftverlust der Emailsicht zu suchen sein.

2.5.2.2. Arbeiten im ISC

Prüfgut

Zur Simulation der Schadensphänomene an Email wurden im ISC die beschleunigten Bewitterungstests mit einem zyklischen Temperatur- und Feuchtewechsel (12-Stunden-Zyklus) im Klimaschrank (Fa. Weiss, Typ SB1-300/40) durchgeführt. Bei der zusätzlichen Schadstoffbelastung wurden 2 ppm SO_2 (Schadgasvorgabe: zehn Prozent in synthetischer Luft) und 0,3 ppm NO_2 (Schadgasvorgabe: ein Prozent in synthetischer Luft) zur angesaugten Laborluft zudosiert.

Folgende Prüflinge wurden nach dem Probenaustausch der Projektpartner mit den ISC-Klimabedingungen (Klima D und E, siehe Tabelle 5) bewittert.

Die am stärksten vorgeschädigten Modellemailproben (d. h. Emailüberzüge mit vielen Rissen) sind vor den Bewitterungstests mit einer Calciumcarbonat-Paste eingerieben (Borstenpinsel) worden, um diese bis zum Ende der 60er Jahre in der Pflege historischer Emailarbeiten im Grünen Gewölbe ausgeübte Oberflächenbehandlung

("Politur") mit Kalkmilch zu berücksichtigen. Entsprechende Prüflinge sind in der *Tabelle* mit einem * gekennzeichnet.

Tabelle 8: Zusammenstellung der im ISC bewitterten Modellemailproben (Probennummern)

Klima D ohne Schadgas	Klima E mit Schadgas	mikroskopische Charakterisierung vor Bewitterung (= Grad der Vorschädigung)
MDS 8 / 12 B 4 B 6 B	MDS 8 / 10 B 14 B 8 B*	ohne Risse wenige Risse viele Risse
MGM2 / 12 G 7 G 2 G*	MGM2 / 10 G 8 G 6 G	ohne Risse wenige Risse viele Risse

* Ersatzproben MDS 8 / 2 B, MGM 2 / 14 G

Mit den gewählten Klimaparametern war für die Laborbewitterungstests zunächst eine einwöchige Belastungszeit vorgesehen. Während die mit der Schadgasangereicherten Atmosphäre durchgeführte (6,5 d) Bewitterung bereits eine Veränderung auf den Modellemailproben hervorrief, wurden die ohne zusätzliche Schadgasbehandlung exponierten Modellproben nach der Zwischenuntersuchung weitere 8 d (d. h. gesamte Bewitterungszeit 14,5 d) den Klimabedingungen ausgesetzt.

Fotodokumentation

Zur Erfassung der durch beschleunigte Bewitterung erzeugten Schadensbilder an den Simulationspräparaten wurde der Zustand der Emailoberflächen vor und nach der Laborbewitterung im Auflicht fotografisch dokumentiert (Stereolupe: Vergrößerung etwa. zehnfach; Lichtmikroskop: Vergrößerung etwa 25 bis 200fach; komplette Fotodokumentation, *siehe Anhang*). An vier ausgesuchten Beispielen sollen die simulierten Schadensphänomene näher beschrieben werden.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen an der Emailoberfläche zeigen nicht nur deutliche Abstufungen im Korrosionsfortschritt der unterschiedlichen Modellemailmassen (MGM 2 – grünes Email und MDS 8 – blaues Email), sondern auch der unterschiedlich bewitterten Modellemailproben gleicher Zusammensetzung an.

So weist die mit Kalkmilch polierte Probe MGM 2 / 2 G* nach der Bewitterung (6,5 d, *siehe Bild 21, links und rechts*) ohne zusätzliches Schadgas keinen nennenswerten Belag von Korrosionsprodukten auf. Bei der Handhabung bzw. dem Transport dieser bewitterten Probe ist ein Emailsplinter herausgebrochen: leider kann in diesem Zusammenhang nicht eindeutig geklärt werden, ob dieser Materialverlust auf fortschreitende Korrosion oder nur auf mechanische Erschütterung zurückzuführen ist.

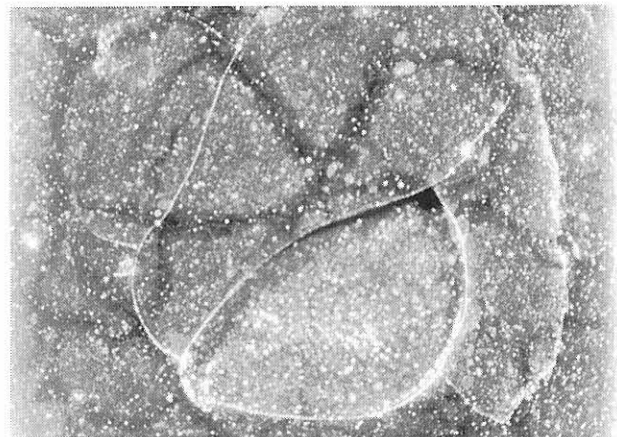
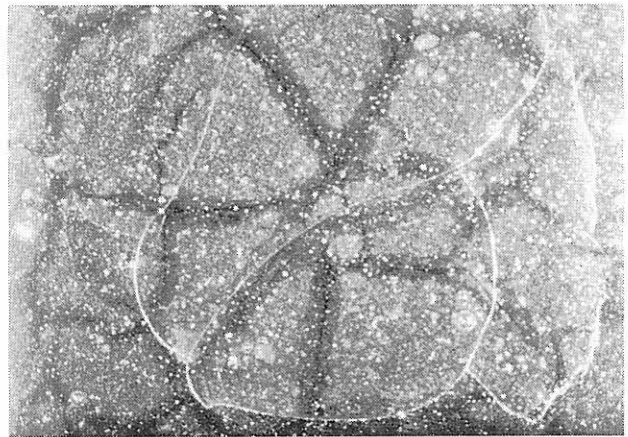


Bild 21: Probe MGM 2 / 2 G vor (oben) und nach der Bewitterung (unten; 6,5 d Klima D)*

Die Probe MDS 8/4 B zeigt dagegen bei gleichen Bewitterungsbelastungen bereits deutliche Kristalle von Korrosionsprodukten, die in der Nähe von Rißstrukturen gehäuft zu finden sind (*Bild 22, oben und unten*). Bereits diese Beobachtung läßt die Folgerung zu, daß das Modellemail MDS 8 korrosionsanfälliger ist als das Modellemail MGM 2. Die höhere Empfindlichkeit von MDS 8 gegenüber Feuchte- und Temperatureinflüssen muß in seiner chemischen Zusammensetzung begründet sein, da die Modellemails unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Der höhere Alkaligehalt auf Kosten des Calciumgehaltes scheint für den korrosionsinitiierenden Reaktionsschritt, die Auslaugung an der Oberfläche durch Ionenaustausch, ausschlaggebend zu sein. Der Siliciumgehalt sollte in diesem Fall eine untergeordnete Rolle spielen.

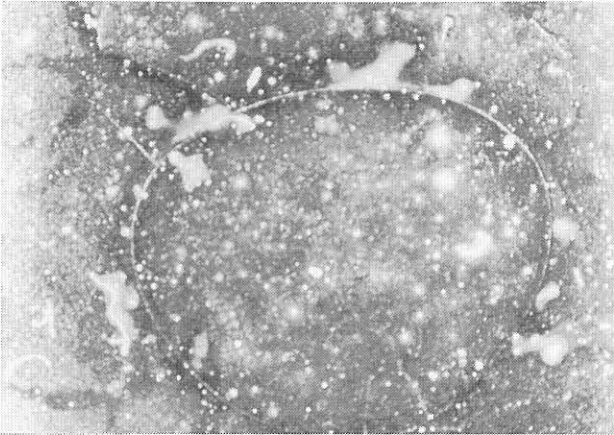
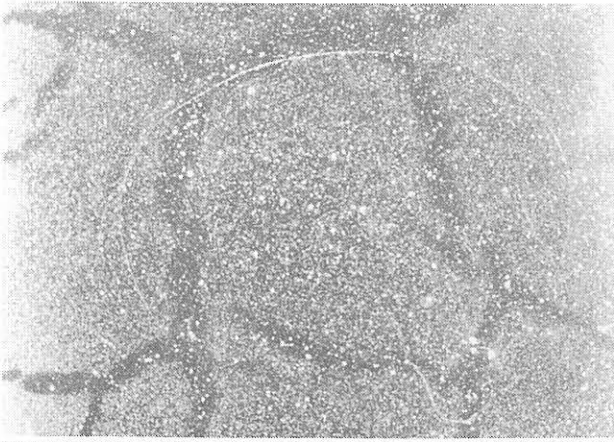


Bild 22: Probe MDS 8 / 4 B vor (oben) und nach der Bewitterung (unten; 6,5 d Klima D)

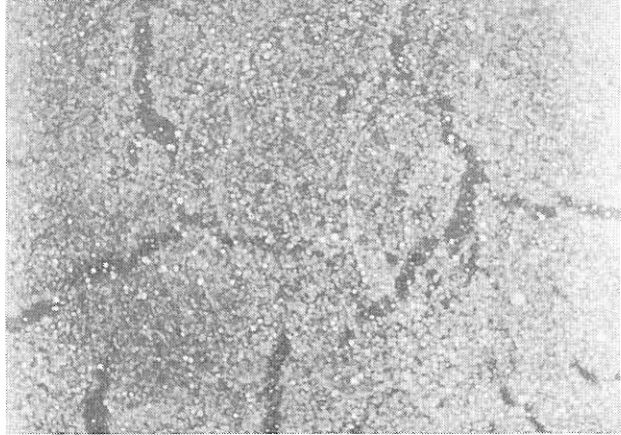
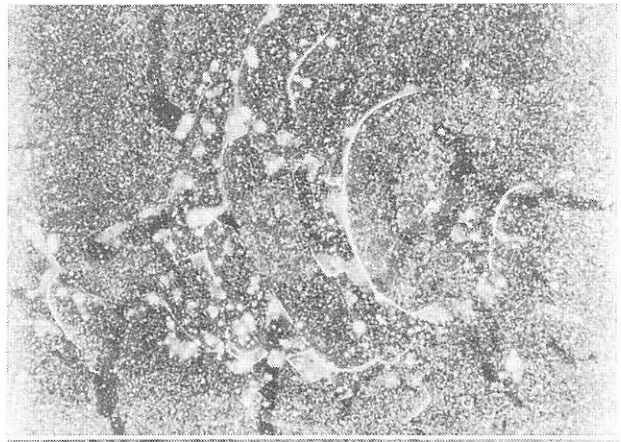


Bild 23: Probe MDS 8 / 14 B vor (oben) und nach der Bewitterung (unten; 6,5 d Klima E)

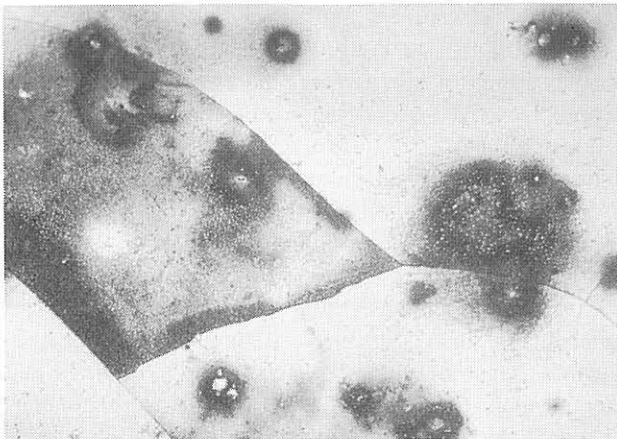


Bild 24: Probe MDS 8/14 B nach der Bewitterung (6,5 d Klima E, 100fach vergrößert)

Bei einer Bewitterung mit zusätzlichem Schadgas tritt eine verstärkte Schädigung auf: das Wachsen der Korrosionsprodukte hebt vereinzelt sogar kleine, sich lösende Schollen aus der Emailoberfläche (Probe MDS 8 / 14 B; siehe Bild 23, oben und unten, sowie Bild 24, lichtmikroskopische Aufnahme, 100fach vergrößert). Diese Beobachtung tritt verstärkt auf, wenn die Emailoberfläche vor der Exposition mit Kalkmilch poliert wurde (Probe MDS 8/8B*, Bild 25)

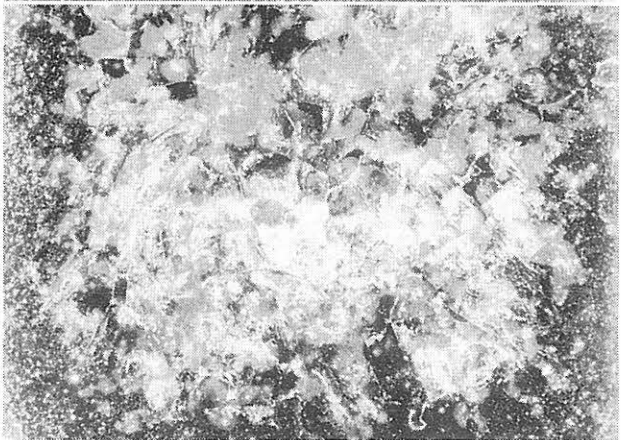
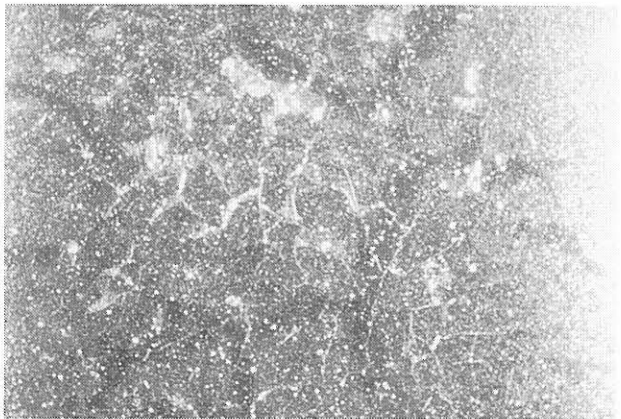


Bild 25: Probe MDS 8 / 8 B* vor (oben) und nach der Bewitterung (unten; 6,5 d Klima E)

FT-IR-Spektroskopie: Reflexionsmessung

Die Infrarot-Spektroskopie eignet sich zur Charakterisierung von Oberflächenschichten, ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse sowie zur Indikation von adsorbierten Spezies. Sie ist insbesondere die Untersuchungsmethode der Wahl, um Korrosionserscheinungen wie den Aufbau einer Kruste und den einer ausgelaugten Gelschicht zu detektieren. Die IR-Reflexionstechnik erlaubt vor allem die zerstörungsfreie Untersuchung an kompakten, nicht transparenten Präparaten. Die zusätzliche Kopplung mit einem Infrarotmikroskop bietet die Möglichkeit – selbst an ausgewählten Punkten der Emailoberfläche (Durchmesser etwa 1mm, ohne Blenden-einsätze; Auflösung bis zu 10 μm möglich), die über einen x-y-Tisch reproduzierbar angesteuert werden können – die Veränderung der Oberfläche spektroskopisch zu untersuchen.

Durch die Anwendung der IR-Reflexionstechnik werden die Schwingungsspektren von silicatischen Materialien (wie z. B. Glas, Email) bis fast in das ferne Infrarot erfaßt: somit werden alle relevanten Si-O-Valenz- und -Deformationsschwingungen detektiert. Mit ihrer Hilfe kann die Beurteilung des Korrosionsfortschritts (Bildung einer Gelschicht, Entstehung von Korrosionsprodukten) erfolgen, jedoch nur qualitativ oder semi-quantitativ. Bei Messungen im Reflexionsmodus tritt die IR-Strahlung nur etwa 500 μm tief in die Materie ein, d. h., eine Veränderung der Emailoberfläche wird nur in diesem Bereich erfaßt.

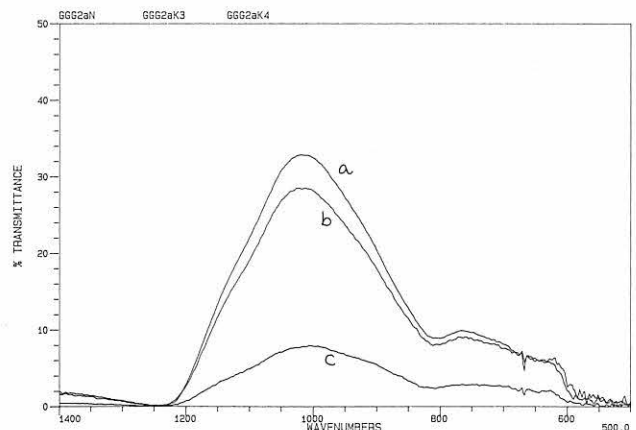
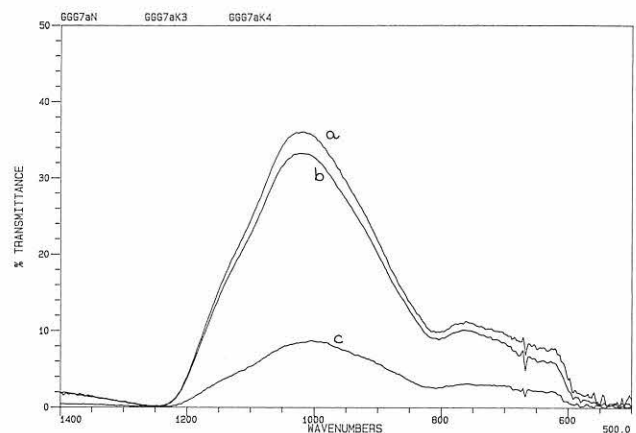
Zur Charakterisierung der an den Modellemails simulierten Schäden mittels der FT-IR-Reflexionsspektroskopie (FT-IRRS) wurden an den Testpräparaten vor und nach den Expositionszeiträumen (6,5 d in Klima D bzw. E/14,5 d in Klima D) an fünf definierten Punkten mit Hilfe des IR-Mikroskops Reflexionsmessungen durchgeführt. Die vollständigen Meßreihen sind im Anhang wiedergegeben. Während die absolute Intensität der Peaks stark von der Oberflächenrauigkeit abhängt, bleiben die Lagen der Peaks und die Peakhöhen relativ zueinander innerhalb einer Probe unverändert.

Unbewitterte Modellemailoberflächen zeigen eine breite IR-Bande bei 1020 cm^{-1} (MGM 2) bzw. zwei aufgelöste IR-Banden bei 1065 und 1000 cm^{-1} (MDS 8: höherer Alkaligehalt), die der asymmetrischen Si-O-Si-Schwingungsbande des silicatischen Netzwerkes und der Si-O-Valenzschwingung von nichtverbrückenden Sauerstoffatomen zugeordnet werden kann. Diese durch Alkali- und Erdalkalitionen verursachten Trennstellen im Si-O-Si-Gerüst sind Angriffspunkte für die bei Bewitterung einwirkenden Schadstoffe. Im folgenden wird exemplarisch die Veränderung der nach der Bewitterung gemessenen IR-Spektren an jeweils einem Meßpunkt diskutiert.

Beim Vergleich der IR-Reflexionsmessungen vor und nach der künstlichen Bewitterung ohne Schadgasat-

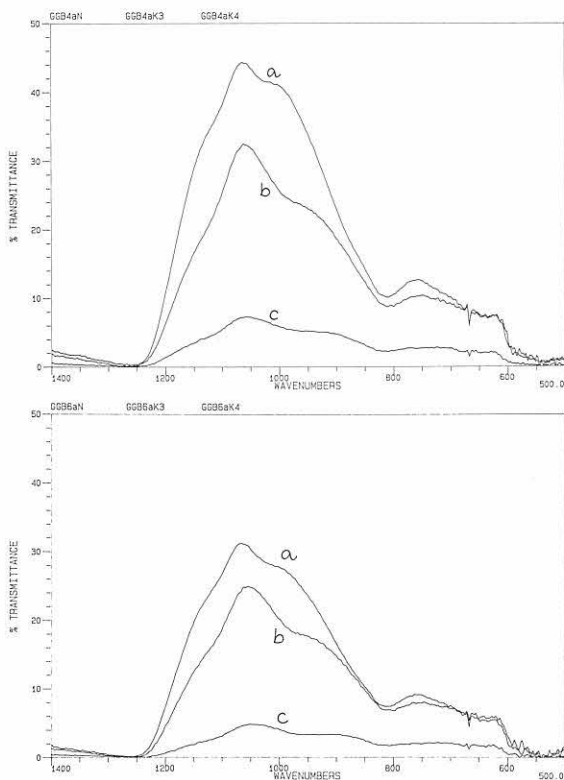
mosphäre (6,5 d Exposition im Klima D, siehe Tabelle 5) kann (5,5 d Exposition im Klima D, siehe Tabelle 5) eindeutig festgestellt werden, daß die grünen Emailmassen MGM 2 sich unempfindlich auf die gewählten Klimabedingungen im vorgegebenen Zeitraum zeigen, da keine IR-spektroskopischen Veränderungen zu registrieren sind (Bilder 26, 27, Proben MGM 2/7 G und 2 G*). Eine vorherige Kalkmilchbehandlung bewirkt ebenfalls keine registrierbare Veränderung der Emailoberfläche.

Die blaue Emailmasse MDS 8 dagegen wird bereits durch die kurzzeitige Einwirkung von Klima D geschädigt: Die deutliche Abnahme der (Si-O)-Valenzbande im Bereich von 900 bis 1000 cm^{-1} ist auf Auslaugung der Emailoberfläche zurückzuführen.

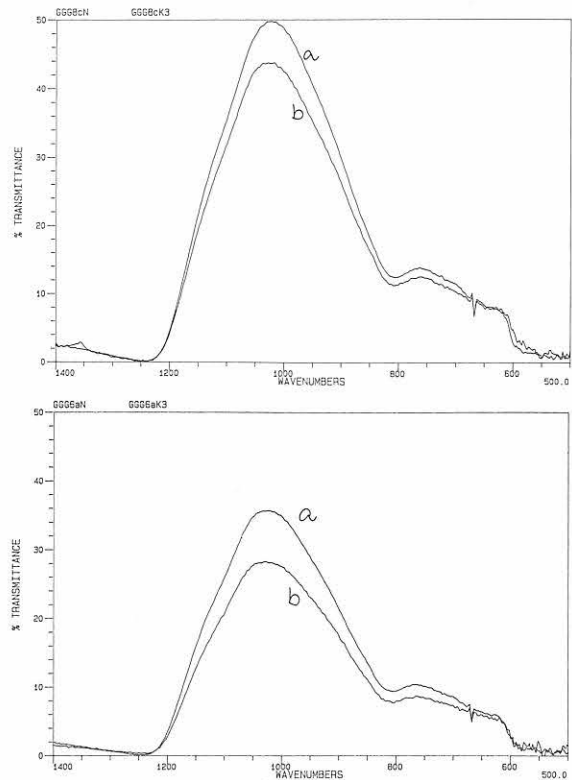


Bilder 26 und 27: Proben MGM 2/7 G (oben) und MGM 2/2 G* (unten) in Reflexion
a: unbewittert b: 6,5 d, Klima D c: 14,5 d, Klima D

Vor allem die Alkaliionen werden aus der Oberflächenschicht herausgelöst, das silicatische Netzwerk orientiert sich durch Einlagerung von Wasser um; eine an Alkali verarmte Schicht, die sogenannte Gelschicht, entsteht. Dieser Vorgang geht auch mit einer Verschiebung der Absorptionsbande nach kleineren Wellenzahlen einher [28, 29]. Der Shift beträgt beim Modellemail MDS 8 etwa 60 bis 70 cm^{-1} (Bilder 28, 29; Proben MDS 8/4 B und 6 B). Auch hier scheint die Kalkmilchbehandlung die Korrosion nicht zu verstärken (Probe MDS 8/B 6*).



Bilder 28 und 29: Proben MDS 8/4 B (oben) und MDS 8/6 B* (unten) in Reflexion; a: unbewittert; b: 6,5 d, Klima D; c: 14,5 d, Klima D

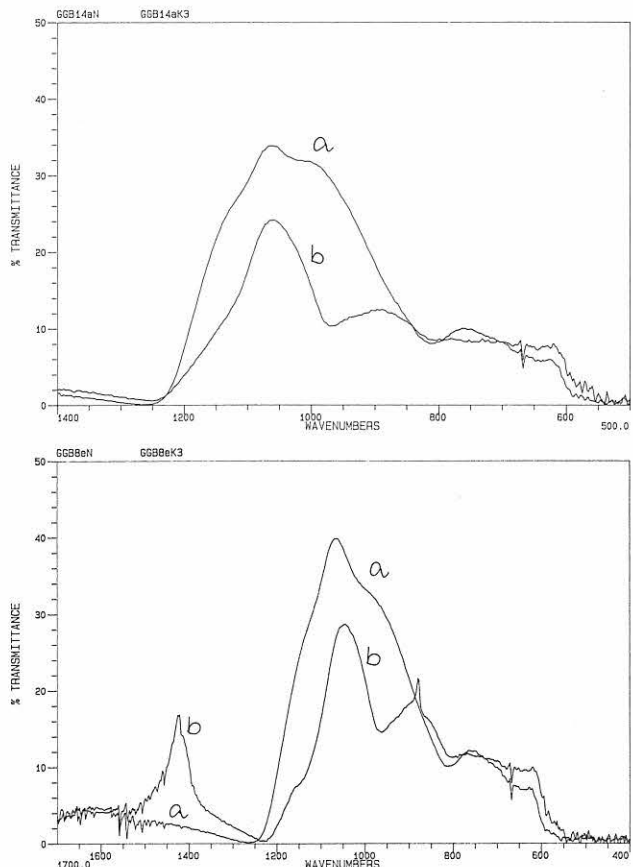


Bilder 30 und 31: Proben MGM 2/8 G (oben) und MGM 2/6 G* (unten) in Reflexion; a: unbewittert; b: 6,5 d, Klima E

Bei einer beschleunigten Bewitterung der Testpräparate mit Schadgasatmosphäre im vergleichbaren Zeitraum (6,5 d Exposition im Klima E, siehe Tabelle 5) zeigen sich die MGM 2-Modellemailproben ebenfalls sehr widerstandsfähig; in den IR-Reflexionsspektren ist keine Trennung der breiten Absorptionsbande in zwei Peaks zu beobachten, was auf einen Peakshift der (Si-O)Bande infolge Ionenaustausch und Auslaugung hindeuten würde (Bilder 30, 31; Proben MGM 2/ 8 G und 6 G*).

Die MDS 8-Modellproben sind jedoch im Klima E im Vergleich zu Klima D deutlich stärker korrodiert, denn die Abnahme der Absorption im Bereich um 900 cm^{-1} ist mit einem sehr großen Peakstift nach kleineren Wellenzahlen (etwa 100 cm^{-1}) verbunden (Bilder 32 und 33; Proben MDS 8/14 B und 8 B*).

Die zunehmende Oberflächenrauigkeit durch den Korrosionsfortschritt bewirkt eine sinkende Reflektivität (besonders bei Probe MDS 8 /8 B): ein Teil der IR-Strahlungsintensität geht selbst bei den gewählten Meßpunkten durch Streuverluste an der morphologisch inhomogenen – da stark korrodierten – Emailoberfläche verloren. Dieses führt auch zu einer Verschiebung der Peakhöhen relativ zueinander beim Vergleich der fünf Meßpunkte (siehe Meßreihe der Probe MDS 8/8 B im Anhang). Die zusätzlich im Spektrum (Bild 33) auftretenden Peaks bei 1450 und 870 cm^{-1} könnten auf kristalline Verbindungen der dichten Korrosionskruste (eventuell Natriumcarbonat) hindeuten.



Bilder 32 und 33: Proben MDS 8/14 B (oben) und MDS 8/8 B* (unten) in Reflexion;

a: unbewittert b: 6,5 d, Klima E

Die hier diskutierten Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Emailmassen und den Einflüssen der Bewitterungsbedingungen mit bzw. ohne Schadgasangereicherte Atmosphäre auf die Simulationspräparate sind mit den optischen Beurteilungen konform.

Eine Verlängerung der Expositionszeit der Modellemailproben im Klima D um weitere 8 d (entspricht einer Bewitterungszeit von insgesamt 14,5 d) zeigt deutlich, daß ohne zusätzliche Schadgasdosierung die Schädigung der Emails offensichtlich hinausgezögert wird. Erst mit zunehmender Bewitterungsdauer zeigen auch die Modelle-mails MGM 2 durch sinkende Absorptionen die "rauhe" Oberfläche infolge von Korrosionsvorgängen an. Allerdings kann hier keine eindeutige Zuordnung der sehr breiten Absorptionsbande getroffen werden. Es deutet sich ein Peakshift nach kleineren Wellenzahlen (um etwa 15 cm^{-1}) an. Vermutlich sind hier noch längere Bewitterungszeiträume zu wählen, wie mit konstanten Klimaparametern beim Projektpartner BAM realisiert.

Zusammenfassend konnte mit den detailliert diskutierten IR-Reflexionsmessungen an den Simulationspräparaten eindeutig gezeigt werden, daß sich die Emailmassen nicht nur in ihrer Korrosionssensitivität gegenüber den beschleunigten Bewitterungstests (den simulierten Umweltbedingungen) unterscheiden, sondern daß auch Schadgase einen entscheidenden Einfluß auf den Schädigungsgrad und damit auf den Korrosionsfortschritt nehmen.

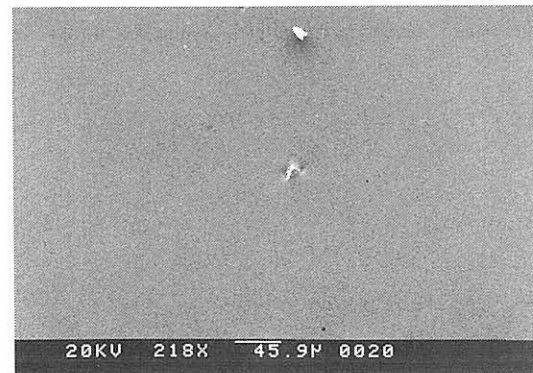
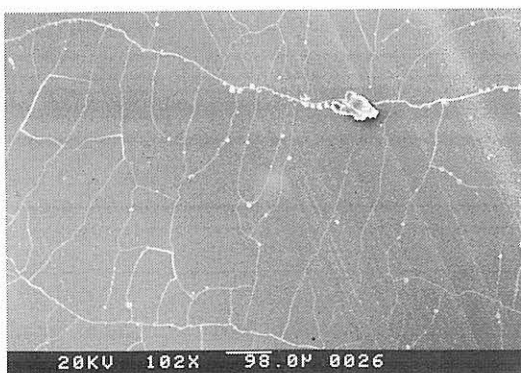
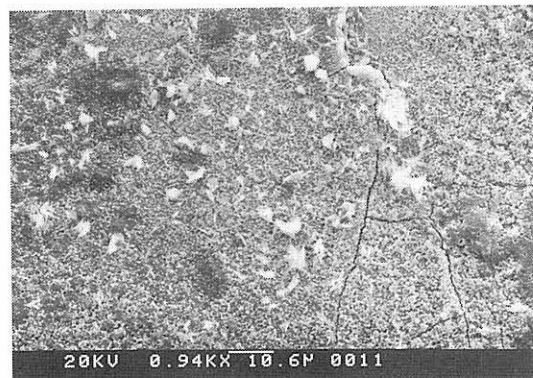
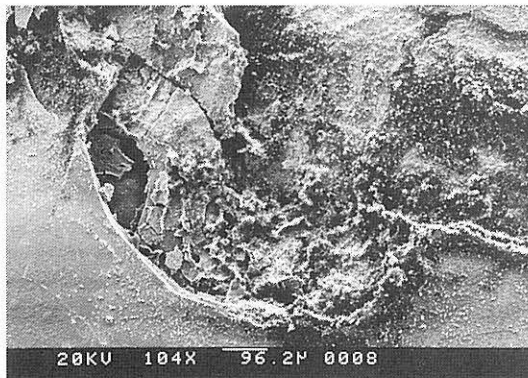
Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop ergibt sich die Möglichkeit, die Beschaffenheit einer Probenoberfläche im ganzen oder den Aufbau eines Präparates im Querschnitt/Anschliff im Mikromaßstab zu dokumentieren. Da diese Untersuchungsmethode im ISC eine Goldbesputterung der Probe erfordert (optimale Elektronenrückstrahlung), ist sie nicht zerstörungsfrei. Damit diente die Rasterelektronenmikroskopie im ISC im Rahmen des vorliegenden Projektes nicht als Routine-methode: Es wurde nur die (nach Bewitterung durch die mit Schadgasen angereicherte Testatmosphäre E) am stärksten geschädigte Modellemailprobe MDS 8 / 8 B* im REM untersucht.

Die *Bilder 34 bis 36* zeigen eindrucksvoll die durch beschleunigte zyklische Bewitterung mit Schadgas erzeugten typischen Schadensphänomene im Vergleich zu einer intakten, nicht geschädigten Modellemailoberfläche MDS 8 (*Bild 37*, Probe aus Vorversuchen zur Emaillierung):

- Stellen, an denen Emailsplinter infolge fortschreitender Korrosion herausgeplatzt sind (*Bild 34*)
- Flächen mit dichtem Belag von kristallinen Korrosionsprodukten (*Bild 35*)
- Reißnetz der Gelschicht an Stellen, an denen zuvor die Korrosionskruste entfernt worden ist (*Bild 36*).

Weitere REM-Aufnahmen, die diese Schadensbilder vielfältig illustrieren, sind in Anhang III zusammengestellt.



Bilder 34 bis 37

2.5.3. Diskussion der Schadensphänomene und -mechanismen

Angesichts der Charakteristika und des großen Schadensmaßes konnte bereits mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Ursachen der Emailverluste geschlossen werden. Die im Projektzeitraum erhaltenen Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen haben die Vermutung bestätigt, daß durch umweltbelastende Schadstoffe, die sich auch in die Innenräume hinein auswirken, eine entscheidende Beschleunigung der Korrosionsprozesse in Kauf genommen werden muß. Dabei können anhand dieser Ergebnisse die Ursachen nunmehr sehr viel differenzierter angegeben werden. Wie nicht anders zu erwarten war, sind mehrere Faktoren von Einfluß, wobei nicht immer mit Sicherheit auf die Hauptwirkung geschlossen werden kann. Drei Grundursachen bzw. Voraussetzungen für die abgelaufenen Prozesse, die zu den Schäden geführt haben, sind von ausschlaggebender Bedeutung:

1. Die Materialien, aus denen die Kunstgegenstände bestehen, sowie insbesondere auch ihre Kombination zum Materialverbund Glas/Metall bieten nicht die Gewähr, daß dem korrosiven Angriff ein großer Widerstand entgegengesetzt wird. Die chemische Zusammensetzung der Emails ist so beschaffen, daß Reaktionen mit wäßrigen Medien, insbesondere solchen, die vom neutralen pH-Wert merklich abweichen, relativ leicht ablaufen können. Hinzu kommt, daß durch den großen Unterschied zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten der Emailmasse und dem des Metallrezipienten a priori Spannungen in den Materialien vorliegen.
2. Die von der Klimaanlage nicht zurückgehaltenen, sondern bei der Luftumwälzung eher noch verstärkt in die Ausstellungsräume transportierten Schadgase aus der Außenluft liegen in so hoher Konzentration vor, daß selbst bei den relativ geringen Luftfeuchtigkeiten ein chemischer Angriff an den Emailoberflächen und den sich ausbildenden Rißkantenflächen innerhalb historisch kurzer Zeiten zu merklichen Reaktionszonen (Gelschichten) führt. In einzelnen Vitrinen und Depotschränken kommen spezifische, aus Behältermaterialien emittierte Schadstoffe (Formaldehyd, Essigsäure, VOC) mit ihren Wirkungen hinzu; den dramatischen Schadensanstieg allein auf ihren Einfluß zurückzuführen wäre jedoch sicher falsch, da auch in einwandfreien Vitrinen, d. h. in solchen ohne diese zusätzliche Belastung durchaus vergleichbar starke Emailschädigungen beobachtet wurden.
3. Die im Laufe der Aufbewahrungsgeschichte vorgenommenen Reinigungs- und Restaurierungseingriffe sowie zeitweilig durch Transporte und Auslagerungen gegenüber den jetzigen Bedingungen deutlich stärkeren Feuchtigkeitsbelastungen dürften ebenfalls zur Umwandlung an den Oberflächen und Grenzflächen des Emails beigetragen haben. Vor allem die Reinigungspraxis unter Verwendung einer Kalkmilchsus-

pension muß bei der Auflistung der Schadensursachen in Rechnung gestellt werden.

Der Ablauf aller Prozesse, die letztlich den jetzigen schlechten Erhaltungszustand der Pretiosen zur Folge haben, ist vielschichtig und wird sich infolge der verschiedenen Einflußfaktoren nicht quantitativ beschreiben lassen. Die grundlegenden Wirkungsmechanismen können jedoch auf Grund der Meßergebnisse sowie auf der Basis des heutigen Wissens über die Glaskorrosion in großen Zügen beschrieben werden.

Bald nach der Herstellung werden die Emails infolge der vermutlich zumindest in den Wintermonaten relativ feuchten Aufbewahrungsbedingungen eine Auslaugung der Alkalien und Erdalkalien in dünner Oberflächenschicht erfahren haben. Bei diesem überwiegend als Ionenaustausch ablaufenden Vorgang gelangen Wassermoleküle in die oberste Schicht des Emails hinein, während sich die Salze der herausgelaugten Kalzium- und Natriumionen als trüber Belag absetzen und der Oberfläche ihren Glanz nehmen. Eine feuchte und gegebenenfalls zur Unterstützung des Effektes mit Kalkmilch durchgeführte Reinigung bewirkt zwar eine kurzfristige optische Verbesserung, setzt aber gleichzeitig weitere Prozesse in Gang, von denen der im folgenden beschriebene besonders folgenschwere Langzeitwirkungen hat. Die von vornherein in der Emailoberfläche stets vorhandenen feinsten Risse nehmen Wasser auf und absorbieren es an den Rißkanten, so daß hier eine längere Einwirkzeit als an der Oberfläche gegeben ist und ein Korrosionsprozeß am Rißgrund einsetzt, der letztlich zum Rißwachstum führt, das durch zwei weitere Faktoren begünstigt wird: durch die ohnehin im Email vorhandenen Spannungen und durch das Wachsen von Salzkristallen in den Rissen, die mit ihrem Volumenbedarf ebenfalls die Rißkanten auseinanderdrücken. Wenn nicht nur die aus dem Glas austretenden Ionen zur Kristallbildung führen, sondern durch ein Polieren mit Kalkmilch weiteres Material in die Risse getrieben wird, kann die Wirkung nur verstärkt werden. Dennoch scheint die Emailmasse der Belastung mit feuchter Luft und sogar der gelegentlich direkten Wasserbehandlung einen ausreichenden Widerstand entgegengesetzt zu haben, so daß die Korrosionsvorgänge in den Rissen über lange Zeit in Mikrobereichen verblieben sind.

Stark beschleunigt wurden die Vorgänge offensichtlich erst, als die Medien in den Rissen infolge hoher SO_2 - und NO_x -Werte deutlich saurer zu werden begannen. Wahrscheinlich ist auch die synergetische Wirkung weiterer Gase, letztlich auch die der in mehreren Vitrinen gemessenen Materialemissionen wirksam geworden. Wie aus den Erscheinungsbildern hervorgeht, hat sich das Rißwachstum an vielen Stellen bis zur Metalloberfläche hin fortgesetzt. Damit wird ein entscheidendes Stadium im Korrosionsablauf erreicht: die gegen einen chemischen Angriff sensible Grenzflächenschicht (Email/Metall) ist für das wäßrige, saure Medium zugänglich geworden. Der weitere Fortschritt in der Materialum-

wandlung scheint nun entlang dieser Grenzfläche zu verlaufen, da infolge der nicht gleichmäßig über die gesamte Fläche ausgebildeten Haftung sowie der besonders hohen Spannungen, die sich durch die resultierende Gelschicht weiter deutlich erhöhen (veränderter Volumenbedarf gegenüber dem intakten Email), hier die schwächste Stelle im Material gegeben ist.

Für den Gesamtvorgang läßt sich ein exponentieller Verlauf annehmen, wobei die Zeit bis zum Erreichen des steilen Anstiegs der Prozeßgeschwindigkeit wesentlich von den Bedingungen Luftfeuchte und pH-Wert (Schadgaskonzentration) abhängt. Aus der Vorstellung der Mechanismen geht hervor, daß auch alle bisher nicht sichtbar geschädigten Gegenstände und insbesondere die Partien von teilweise bereits betroffenen Figuren die ersten Stadien der Vorgänge durchlaufen haben, so daß es nur eine Frage der Zeit ist, wann die Schäden zutage treten. Ganz entscheidend wird dieser Zeitpunkt von den Bedingungen abhängig sein, denen die Kunstgegenstände zukünftig ausgesetzt sind.

Die einmal vollzogenen chemischen Umwandlungen an den Oberflächen, in den Rissen und in den Grenzflächen, wo auch bereits bei den noch intakt scheinenden Emailsichten teilweise Ablösungen von der Metallfläche vermutet werden müssen, sind in keinem Fall rückgängig zu machen. Über das Ausmaß der Bildung von Gelschichten können nur Vermutungen angestellt werden. Sehr wahrscheinlich ist, daß sie sich zumindest überall dort, wo Risse im Email bereits unter dem Lichtmikroskop sichtbar sind, mehr oder weniger ausgedehnt befinden, so daß jede Veränderung im Umgebungsmilieu zum Absprennen der Emails führen kann. Hierzu zählt nicht nur eine weitere Belastung mit Schadgasen. Schwankungen in der Luftfeuchte würden den Wassergehalt der Gelschichten beeinflussen und damit das Rißwachstum ebenso beschleunigen können wie mechanische Erschütterungen oder größere Tem-

peraturdifferenzen. Durch die abgelaufenen und noch ablaufenden Korrosionsprozesse sind die Emailsichten in einen Zustand geraten, der einerseits Maßnahmen zur Erhaltung erfordert, andererseits aber auch dazu zwingt, alle Schritte in Richtung einer Konservierung der gegenwärtigen Beschaffenheit genau zu überlegen und nur mit größter Vorsicht anzugehen.

2.5.4. Vorversuche zu einem Konservierungsansatz

Aufgrund des Wertes der Kunstobjekte, hier im speziellen die historischen Emailarbeiten aus Beständen des Grünen Gewölbes, die figürlichen Goldemails des 17./18. Jahrhunderts, müssen Untersuchungsrisiken beim Entwickeln neuer Konservierungsmaßnahmen für die Originalsubstanz möglichst ausgeschaltet werden. Deshalb sind erste experimentelle Arbeiten an Simulationspräparaten durchzuführen, die den geschädigten Originalemails so weit wie möglich angepaßt sein sollten.

Mit den in diesem Projekt entwickelten Modellemailproben war eine erste Basis vorhanden, in Vorversuchen einige im ISC für den Bereich Glaskonservierung entwickelte Konservierungs- und Konsolidierungsmaterialien im Hinblick auf ihre prinzipielle Eignung zur Emailsicherung zu prüfen.

In diesen Vorversuchen wurden drei vorgeschädigte Modellemailproben MGM 2 (nicht rißfreie Emailsichten; zwei nicht bewitterte Proben a, b, eine bewitterte (BAM) Probe c) mit der ORMOCER®-Glasbeschichtung [30] bzw. mit dem anorganischen Fixierungsmaterial SZA (Silicium-Zirkonium-Alkoxid) [31] per Pinselapplikation beschichtet (Tabelle 9).

Tabelle 9: Vorversuche zu einem Konservierungsansatz: Probenpräparation (nicht optimiert)

Modellemail MGM 2- Probe -	Konservierungsmaterial	Pinselapplikation
a	ORMOCER®-Glasbeschichtung (1:10 Gew.-% in Essigester)	zweimaliger Auftrag 5 min Zwischentrocknen
b	Silicium-Zirkonium-Alkoxid	zweimaliger Auftrag 60 min Zwischentrocknen
c	halb: siehe a a	siehe a
(bewittert)	halb: siehe b	siehe b

Der Versuch, an Anschliffen im Querschnitt zur beschichteten Oberfläche die in Risse eingedrungenen Beschichtungsmaterialien nachzuweisen, scheiterte bisher an präparationstechnischen Schwierigkeiten, so daß noch keine Aussage zur Wirksamkeit gemacht werden kann. In den breiteren Rissen im Email sind im elektronenmikroskopischen Bild zwar Füllungen sichtbar, es besteht jedoch der Verdacht, daß es sich um die bei der Präparation angewendeten Einbettmaterialien mit Schleifkorneinschlüssen handeln kann. Ferner ist nicht auszuschließen,

daß die schmaleren und offensichtlich leeren Risse vor den Anschliffoperationen Beschichtungsmaterial enthalten haben, das dann beim Schleifvorgang herausgedrängt worden ist. Hier wird im anschließenden Konservierungsprojekt eine Methode zu entwickeln sein, um an der ungeschliffenen Bruchfläche zu verwertbaren Aufnahmen zu kommen und den Nachweis zu erbringen, daß die Materialien in Risse einzudringen vermögen und wie die besten Bedingungen dafür sind.

3. Schlußfolgerungen

Im Ergebniskapitel 2. sind bereits die aus den verschiedenen Projektbausteinen erzielten Einzelbefunde detailliert interpretiert und hinsichtlich der Gesamtprojektzielsetzung bewertet worden. Die folgenden Schlußfolgerungen stellen damit nur eine komprimierte Wiederholung der wesentlichsten Ergebnisse dar.

1. Luftschadstoffe wurden sowohl aufgrund der Umweltbelastungsuntersuchungen im Grünen Gewölbe als auch aufgrund der Simulationsexperiente an Modellemails als eindeutig schädigungsrelevant bezüglich der gefährdeten Emailapplikationen nachgewiesen.
2. Zusätzlich zu den standortbedingten Gesamtimmisionsbelastungen treten an einzelnen Sammlungsteilen Risiken durch lokale Schadstoffemissionen auf, die neben direkten Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen an den Emails insbesondere auch eine Verbesserung der passiven Objektsituation (Klimatisierungs- und Expositionsbedingungen) dringend erforderlich machen.
3. Die Analyse der Korrosionsmechanismen belegt eine hohe Schadensrelevanz der Luftschadstoffeinwirkungen in Kombination mit mechanischen Vorschädigungen sowie, in einigen Fällen, auch in Kombination mit Folgeeinwirkungen früherer Restaurierungsmaßnahmen.

Neben diesen materialwissenschaftlich nun belegten Basisaspekten zu Umweltschädigungen in den musealen Innenräumen des Grünen Gewölbes, und speziell an den transluzenten Goldemails der Pretiosensammlung, stellen die Befunde der hiermit abgeschlossenen Vorstudie auch eine Basis für darauf aufbauende, langfristige Sicherungsmaßnahmen dar. Hier sind als ausbaufähige Ergebnisse zu nennen:

1. Eine Simulation der an den Originalobjekten gegebenen Schädigungen durch Modellemails und Laborbewitterungsmethoden scheint dahingehend möglich, daß ausreichend reproduzierbares Probenmaterial für die Optimierung und praxisrelevante Prüfung von geeigneten Konservierungsmaterialien bereitgestellt werden kann.
2. Die ersten schadensphänomenologischen Untersuchungen ergaben bereits ein gutes Basisverständnis zur Natur und zum Ausmaß der unterschiedlichen Schadensmechanismen und damit eine solide Ausgangsbasis für nun erforderliche quantitative Betrachtungen der geschädigten Oberflächenbereiche. Nur so kann eine ausreichende Abstimmung der in Zukunft gegebenenfalls bereitstehenden, optimierten Konservierungsmaterialien auf die lokal jeweils erforderliche und materialwissenschaftlich vertretbare Spezialmaßnahme erfolgen.

3. Alle erarbeiteten Befunde belegen, daß nach derzeitigem Stand des Wissens eine befriedigende und konservatorisch vertretbare Sicherung der gefährdeten Pretiosen mit verfügbaren Techniken und Stoffsystemen nicht möglich ist. Eine aktive Konsolidierung der destabilisierten Emailapplikationen und eine langfristige drastische Verlangsamung der korrosiven Umweltwechselwirkungen durch passivierenden Oberflächenschutz erfordern für diesen Spezialfall der Restaurierungstechnik neue Lösungsansätze und Materialverbesserungen.
4. Aufgrund der in vielen Aspekten mit der Problematik der Glasrestaurierung übereinstimmenden Oberflächenverhältnisse, Materialvarianten und chemischen Reaktionsabläufe bei den Emails erscheint ein analoger Lösungsansatz, z. B. mittels anorganisch-organischer Hybridpolymere (ORMOCER®e) als Festigungsmittel am vielversprechendsten. Hierbei könnte man bei den Entwicklungsarbeiten auf breite Vorkenntnisse bei den Projektbearbeitern aufbauen, so daß die stets mit hohem experimentellen und synthesebedingten Aufwand behaftete Entwicklung einer für Goldemails maßgeschneiderten Produktspezialität auf qualitativ hohem Niveau einsteigen könnte und damit auch in (Anbetracht der Schädigungssituation der Objekte) vertretbaren Projektzeiträumen umsetzbare Lösungsansätze für Pilotanwendungen erzielen dürfte.

Das verbesserte Verständnis der Umweltbelastungssituation in den Innenräumen sowie in Vitrinen und Behältnissen der Sammlung läßt darüber hinaus nun eine fundierte Ausstellungs- und Depotstrategieentwicklung zu, bei welcher folgende Aspekte als vorrangig anzusehen sind:

1. Das Gesamtklimatisierungssystem der zukünftigen Räumlichkeiten des Grünen Gewölbes im Schloß muß sich deutlich von den bisherigen Verhältnissen im Albertinum unterscheiden. Eine Kopplung von Partikelfiltern mit Gasfiltern (Aktivkohle) sowie eine sorgfältig konzipierte Luftzufuhr im Objektfeld müssen die in der Dresdener Innenstadt gegebene Gesamtimmisionsbelastung in Bezug auf die Restbelastungen in den Ausstellungs- und Depoträumen stärker reduzieren.
2. Die Konzeption der Ausstellungsvitrinen muß stärker als bisher auch die Belange der Schadstoffreduzierung berücksichtigen. Baumaterialien mit Risiken der Ausdünstung schädlicher Stoffe sind auszuschließen.
3. Beide vorstehend genannten Hauptaufgaben sind nicht nur durch spezielle Klima- und Schadstoffuntersuchungen zu begleiten und zu optimieren, sondern auch durch Verwendung eines auf die gesamte Korrosionseinwirkung reagierenden, materialspezifischen "Frühwarnsystems" abzusichern. Die Glassensor-Methode hat sich hierfür in der Vorstudie bewährt und sollte systematisch bei der Neugestaltung, aber auch

anschließend im "Normalbetrieb" des Grünen Gewölbes zur Risikokontrolle eingesetzt werden.

4. In Spezialfällen sollten zusätzliche Sicherungen zur Vermeidung von Schadstoffrisiken entwickelt, auf Eignung geprüft und eingesetzt werden. Hier sind "Opfermaterialien" denkbar, die im Falle plötzlicher Schadstoffspitzenwerte als "Fänger" aktiv werden und somit die Einwirkungen auf die Originalobjekte vermindern. Auch diese Thematik erfordert weitere Entwicklungsarbeiten.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Ergebnissen und Schlußfolgerungen der Vorstudie damit eine fundiertere

Ausgangsbasis für ein nun systematisches Pilotvorhaben, das die materialwissenschaftlichen Voraussetzungen zum Erhalt der durch Umweltschädigungen stark gefährdeten Kunstgegenstände schafft.

Ein solches anzustrebendes und für die vielen vergleichbaren Problemstellungen auch auf internationaler Ebene beispielhaftes Pilotprojekt zur Pretiosenkonservierung in musealen Innenräumen stellt nicht nur eine Voraussetzung für den langfristigen Erhalt des einzigartigen und mit dem Standort Dresden eng verbundenen Gesamtkunstwerk der Schatzkammer des Augusteischen Barocks dar, sondern würde weitreichende, neue Impulse auch für zahlreiche andere Museumsbestände geben.

4. Literatur

- [1] Ulitzka, S.; Schädigung von museal aufbewahrten Gläsern durch die "Glaskrankheit" und Abhilfemaßnahmen. Abschlußbericht Forschungsvorhaben S. 188 der Stiftung Industrieforschung. Universität Erlangen-Nürnberg, 1992
- [2] Journalbuch des Grünen Gewölbes, Dresden 1851-1890
- [3] Eikermann, R.; Franko-flämische Emailplastik des Spätmittelalters. Phi. Diss., München 1984
- [4] Wolters, J.; Der Gold- und Silberschmied, Stuttgart 1992, 45
- [5] Carpenter, W.; Metals suitable for enameling, Glass on Metal Vol. 5, Nr. 6, Newport 1986, 82
- [6] Dossie, R.; The Handmaid to the Arts, London 1764, 239
- [7] Smith, R., Carlson, J., Newman, R.; An investigation into the deterioration of painted Limoges enamel plaques c. 1470-1530, Studies in Conservation 32 (1987), 102-113
- [8] Eveno, M., Fromageot, D., Kusko, B., Lahanier, C.; Étude de l'alteration d'une plaque émaillée attribuée a la production de Limoges, 9.ter ICOM Kongreß, Dresden 1990, 18-23
- [9] Perez y Jorba, M., Rommeluere, M., Mazerolles, L.; Étude de la détérioration d'une plaque d'émail peint de Limoges, Studies in Conservation 38 (1993), 206-212
- [10] Petzold, A., Pöschmann, H.; Email und Emailiertechnik, Leipzig 1986, 66-67
- [11] Carpenter, W.; Physical and mechanical properties of enamel and enamel coatings-part II, Glass on Metal Vol. 3, Nr. 5, Newport 1984, 57-58
- [12] Newton, R., Davison, S.; Conservation of glass, London 1989, 136
- [13] Weisweiler, W., Neff, R.; Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse natriumhaltiger Gläser. Mik-rochimica Acta, Sppl. 8, 475-492
- [14] Kunckel, J.; Ars Vitriaria Experimentalis 1785 (1679) 145-146, 167
- [15] Diderot; Encyklopedie "Email", Paris 1765, 553-545
- [16] de Montamy, A.; Kurze Beschreibung der Kunst auf Email zu malen, Leipzig 1767, 1-8
- [17] Le Pileur d'Apligny; Richtige und vollständige Beschreibung aller Farbmaterialien, Augsburg 1781, 314-336
- [18] VDI-Richtlinie 3955/2: Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe, Exposition von Glassensoren. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band I, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1993
- [19] Fuchs, D. R., Römich, H., Tur, P. und Leißner, J.; Konservierung historischer Glasfenster - Internationale Untersuchungen neuer Methoden, Teil 1, Bericht UFOPLAN-Nr. 108 07 005/03, 1991
- [20] Fuchs, D. R., Römich, H. and Schmidt, H.; Glassensors: Assessment of complex corrosive stresses in conservation research. Materials Issues in Art and Archaeology II; Eds.: Pamela B. Vandiver, James Druzik, George S. Wheeler: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 185 (1991), 239-251
- [21] Fuchs, D. R.; Potassium-lime-silicate glasses - dosimeter materials for environmental monitoring tasks. XVII International Congress on Glass, Beijing, China, October 9-14, 1995 (to be published)
- [22] Fuchs, D. R. and Leißner, J.; Environmental monitoring using glass sensors: relevant features for small-scale mapping at monuments, Proc. 3rd International Conference on Non Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art, Viterbo, Vo. II (1992) 975-988
- [23] Leißner, J.; Assessment and monitoring the environment of cultural property. European Cultural Heritage Newsletter on Research Vol. 7 (1993) 58-61
- [24] DIN ISO 719 12.89 Glas; Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98°C; Prüfverfahren und Klasseneinteilung
- [25] Scholze, H.; Glas - Natur, Struktur, Eigenschaften; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1977,
- [26] Fuchs, D. R., Patzelt, H. und Tünker, G.; Immissionschutz für historische Glasfenster - Internationale Untersuchungen neuer Methoden. Forschungsbericht UFOPLAN 106 08 005/02, 1987

- [27] Fuchs, D. R., Römich, H., Tur, P. und Leißner, J.; Konservierung historischer Glasfenster - Internationale Untersuchungen neuer Methoden. Forschungsbericht UFOPLAN 108 07 005/03, 1991
- [28] Hench, L.L., Newton, R.G. and Bernstein, S.; Use of infrared reflection spectroscopy in analysis of durability of medieval glasses, with some comments on conservation procedures. *Glass Technology* 20, 144-148, 1979
- [29] Clark, D. E., Ethridge, E.C., Dilmore, M.F. and Hench, L.L.; Quantitative analysis of corroded glass using infrared frequency shifts. *Glass Technology* 18, 121-124, 1977
- [30] Pilz, M., Römich, H. and Fuchs, D. R.; Protective coatings based on ORMOCER[®] (Stained Glass Windows and Bronze Statues), Proceedings of XIII. Congress: Surface Treatments: Cleaning, Stabilization and Coatings, Copenhagen 7-11 September 1994, 1993-201
- [31] Römich, H., Pilz, M. and Fuchs, D. R.; A new material for glass conservation: perspectives for ceramics heritage, 8th CIMTEC World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, June 29 - July 4, 1994 (in print)

5. Anhang

	Seite
Anhang I (Grünes Gewölbe)	
I.1. Statistische Schadenserhebung	3
I.2. Fotografische Schadensdokumentation	10
Anhang II (BAM)	
II.1. Licht- und elektronenmikroskopische Dokumentation einiger Originalproben	16
II.2. Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit von nachgeschmolzenen Emails der analysierten Originalproben	17
II.3. Bestimmung der thermischen Dehnung von nachgeschmolzenen Emails der analysierten Originalproben mit anschließender näherungsweise Spannungsberechnung	18
II.4. Herstellungsbedingungen zur Erzeugung von Schädigungen an Modellemailproben (MGM 2)	19
II.5. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben	20
II.6. Line-scan-Messungen am Querschnitt durch die Modellemailproben nach der Bewitterung mit unterschiedlichen Klimata	22
II.7. Recherche zur Schadstoffbelastung der Luft im Zentrum der Stadt Dresden im Zeitraum von 1970 bis 1993	25
Anhang III (ISC)	
III.1. Glassensorergebnisse	40
III.2. Präparation der Modellemailproben (MDS 8)	43
III.3. Überblick über Probenaustausch	44
III.4. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben vor Bewitterung	45
III.5. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben nach Bewitterung	47
III.6. FT-IR-Reflexionsmessungen	59
III.7. Rasterelektronenmikroskopische Dokumentation der Schadensphänomene an Modellemailproben	50

I. 1. Statistische Schadenserhebung (Tabellen 1-11)

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: <i>Roter Raum</i> Vitrine: <i>Großmogul</i> Tabelle Nr.: <i>1</i> Datum: <i>16.2.95</i>																		
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
<i>weißer Elefant VII 204</i>	o	+++	o										+	o	o			
<i>grauer Elefant VIII 204</i>	o	+++	o				o	+++	o	++	o	++						
<i>Schirmträger mit blauem Schirm VIII 204</i>	++	++	o															
<i>Schirmträger mit grünem Schirm VIII 204</i>													+	o	o			
<i>Schirmträger mit geschloss. Schirm (siehe Photo, Anhang) VIII 204</i>				o	o	o												
<i>Gruppe mit violetter Schirm VIII 204</i>																+	+++	o (violett)
<i>2 Flehren mit Tragebohle VIII 204 * auf Ag</i>				++	+++	+++												
<i>Grüner, recht- eckiger Baldachin VIII 204</i>													o	o	o			
<i>Rote Sänfte mit Baldachin VIII 204</i>							o	o	o									

* Angabe nur falls kein Körperemail auf Gold (Au)

Legende:

prozentual geschädigtes Email:

- o ca. 0-25%
- + ca. 25-50%
- ++ ca. 50-75%
- +++ ca. 75-100%

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: Roter Raum Vitrine: Lebensalter Tabelle Nr.: 2 Datum: 16.2.95																		
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
Mittelsstück der drei Lebensalter J.M. G.C. Dinglinger Dresden, 1728 VIII 379	o	+	o				o	o	o	o	o	++						
Raum: Roter Raum Vitrine: Obeliskus Tabelle Nr.: 3 Datum: 16.2.95																		
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
Großer Obeliskus J.M. Dinglinger Dresden, um 1722 VIII 350	+	+++	+	+	o	+	o	o	o	+	o	+						

* Angabe nur falls kein Körperemail auf Gold (Au)

Legende:

prozentual geschädigtes Email:

- o ca. 0-25%
- + ca. 25-50%
- ++ ca. 50-75%
- +++ ca. 75-100%

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: <i>Roter Raum</i> Vitrine: <i>Köhler u. Döring</i> Tabelle Nr.: 4 Datum: 2.3.95																		
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
Hubertusuhr v. J.H. Köhler Dresden, nach 1720 VI 2	o	++	o	o	o	o	o	++	o	o	o	+	o	o	o			
Uhr mit Berg- steiner, J.H. Köhler Dresden, Anf. 18. Jhr VI 101							+	o	o	+	o	+++	+	o	+	o	o	++ (dunkelblau)
Drachenuhr G. Döring Dresden, Anf. 18. Jhr. VI 5 * auf Ag	o	+++	o	+	++	o							+	o	o	+	+++	+
Raum: <i>Roter Raum</i> Vitrine: <i>Dinglingerschalen</i> Tabelle Nr.: 5 Datum: 2.3.95																		
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
Wappenstein-Jugend- pokal J.M. u. G. Dinglinger Dresden, um 1712 IV 72	+	+	o	o	o	o	+	o	o	o	o	o						
Drachenschale mit Herkules J.H. Dinglinger Dresden, Anf. 18. Jhr VI 93	o	+++	o	+	o	+	o	+++	+	+	o	+	+	o	o			
Schale mit ruhend. Herkules J.H. Dinglinger Dresden, 1713 VIII 302	o	+++	o				o	+++	+	o	o	+						

* Angabe nur falls kein Körperemail auf Gold (Au)

Legende:

prozentual geschädigtes Email:

o ca. 0-25%
+ ca. 25-50%
++ ca. 50-75%
+++ ca. 75-100%

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: Roter Raum Vitrine: Dinglingerpraktiken Tabelle Nr.: 6 Datum: 16.2.95																		
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
Reitender Mohr als Trompeter J.H. Dinglinger Dresden, Ende 17./Jht VI 197	o	+++	o				o	o	o	o	o	o						
Reitender Mohr als Trommler J.H. Dinglinger Dresden, Ende 17./Jht VI 193	+	++	o				++	o	o	+	o	o						
Flakon J.H. Dinglinger Dresden, Ende 17./Jht VI 8 L	o	o	o				o	o	o									

Legende:

prozentual geschädigtes Email:

- o ca. 0-25%
- + ca. 25-50%
- ++ ca. 50-75%
- +++ ca. 75-100%

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: Grüner Raum Vitrine: Serpentin Tabelle Nr.: 7 Datum: 16.2.95																						
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																					
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:						
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse				
Deckel des Serpentinkreuzes Augsburg, Aufh. 17. Jh. V 385 *Grubenemail (Ag)	0	+++	0							+	0	0	0	0	0	0	0	0	(violett)			
ii																			0	++	++	(dunkelblau)
Fuß zu c.g. V 385 *Grubenemail (Ag)	0	+++	0							0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(violett)
ii																			0	0	0	(farbig)
Raum: Grüner Raum Vitrine: Mittelalter Tabelle Nr.: 8 Datum: 16.3.95																						
Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																					
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:						
Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse				
Kleines Bergkristallbechlein, 14. Jh. V 203 *Tiefschnittemail (Ag)	+	0	+++							0	+++	0										
Großes Bergkristallbechlein, 14. Jh. (Hochw.) V 234 *Tiefschnittemail (Ag)	0	+++	+++				0	+++	++													
Großes Trinkhorn mit hockendem Mann 15. Jh. V 333 *Tiefschnittemail (Ag)	+++	+++	0							+++	+++	0							++	0	0	(violett)

* Angabe nur falls kein Körperemail auf Gold (Au)

Legende:

prozentual geschädigtes Email:

0 ca. 0-25%
+ ca. 25-50%
++ ca. 50-75%
+++ ca. 75-100%

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: Depot Schrank: Panzerschrank Tabelle Nr.: 9 Datum: 10.3.95

Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
	Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt
Schweizer mit Hund VI 112	+	++	o				o	+++	++	+	+++	o						
kleine Pyramide VI 58	o	o	o	+	o	o				o	o	o	o	o	o			
Amme VI 81 e	o	o	o				+	+++	o	o	o	o				o	o	o (wielett)
Fahrenträger VI 81 a	+	+	o							+	o	+	+	o	o			
Samsen mit dem Löwen VI 107	o	++	o							o	o	o	o	o	o			

* Angabe nur falls kein Körperemail auf Gold (Au)

Legende: prozentual geschädigtes Email: o ca. 0-25%
 + ca. 25-50%
 ++ ca. 50-75%
 +++ ca. 75-100%

Statistische Erhebung der auftretenden Emailschäden im Sammlungsbestand

Raum: Depot Schrank: Holzschrank Tabelle Nr.: 10 Datum: 17.3.95

Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																		
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:			
	Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse
Drache VI 83 n											++	o	++						

Raum: Depot Schrank: Stahl/Glasschrank (alt) Tabelle Nr.: 11 Datum: 17.3.95

Objekt Inv.nr.	Schäden am Email der Farbe:																	
	Blau			Türkis			Rot			Grün			Gelb			Sonstige:		
	Emailtechnik*	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt	Risse	fehlt	matt
Diana mit dem Bäumchen VI 134 * auf Silber (Ag)	++	++	++							+	o	+++						

* Angabe nur falls kein Körperemail auf Gold (Au)

Legende: prozentual geschädigtes Email:

o	ca. 0-25%
+	ca. 25-50%
++	ca. 50-75%
+++	ca. 75-100%

I. 2. Fotografische Schadensdokumentation (Bilder 1-30)



Bild 1



Bild 3

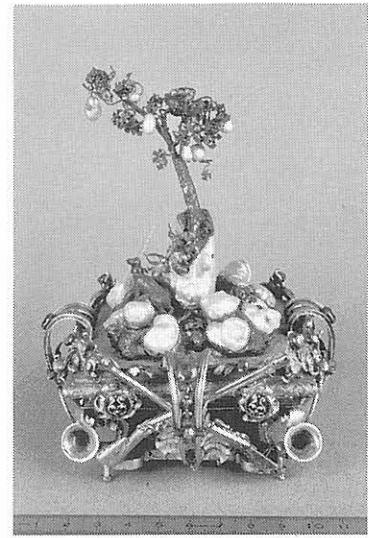


Bild 4



Bild 2:
Drache, VI 83n, Gesamtansicht, Höhe 6,7 cm (mit Postament)

Bild 1:
Fahnenträger V 181a Gesamtansicht, frontal, Höhe 15,2 cm

Bild 3:
Schirmträger des Moguls VIII 204, Gesamtansicht, frontal,
Höhe 14,9

Bild 4:
Diana mit dem Bäumchen VI 134, Gesamtansicht des Aufsatzes,
Höhe 14,2 cm



Bild 5: Drache VI 83n, Gußporen unterhalb der rechten
Rachenseite; 40fache Vergrößerung

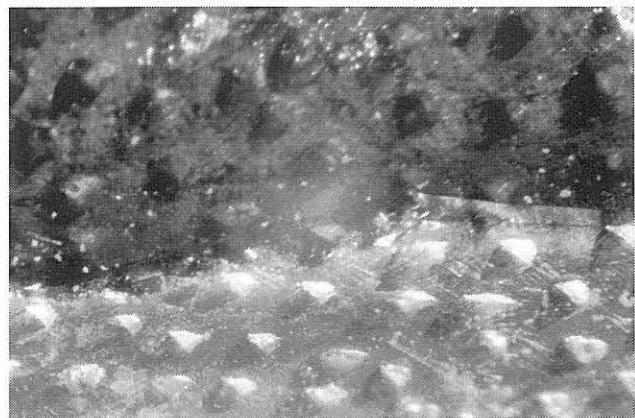


Bild 6: Fahnenträger VI 81a, unterer Abschnitt der Fahne
(frontal); Mit dem Stichel glanzgeschnittene Strukturierung des
Goldträgers; 32fache Vergrößerung



Bild 7: Schirmträger des Moguls VIII 204, Kopfansicht (frontal); Scharierung des Rezipienten zur Hafterhöhung des Emails; 18fache Vergrößerung

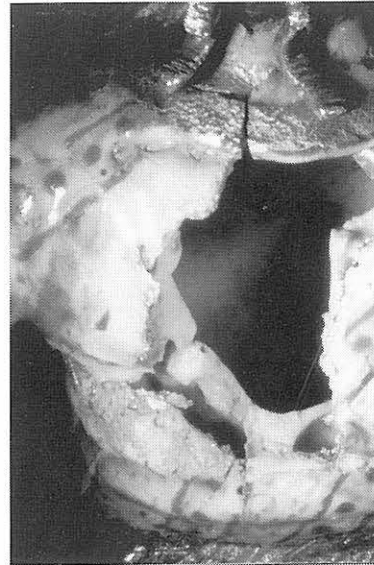


Bild 10: Schirmträger des Moguls VIII 204, Beschädigung in der Rückenpartie; opak-türkisfarbenes Konteremail auf der Innenseite des Hohlkörpers; 11fache Vergrößerung



Bild 8: Drache VI 83n, Schwanzansatz oberseitig; grünes Körperemail auf gleicher Ebene mit gelbem Email gebrannt; 13fache Vergrößerung

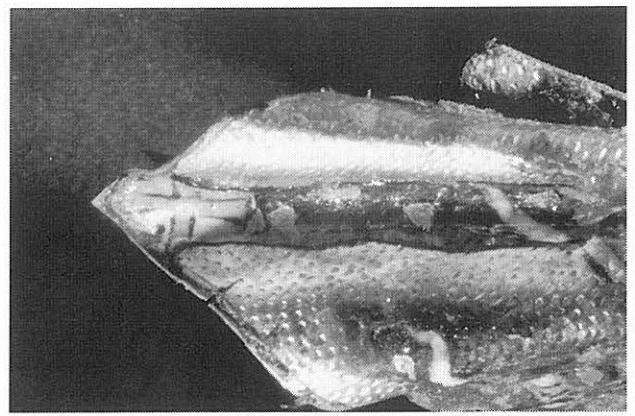


Bild 11: Fahnenträger VI 81a, unterer vorderseitiger Abschnitt der Fahne, verstärkte Emailverluste am konvex gekrümmten Goldträger; fünffache Vergrößerung



Bild 9: Fahnenträger VI 81a, Wappen auf der Fahnerrückseite; Querschnitt des Maleremails in mehreren Schichten: Au-Träger/transluzides, grünes Grundemail/opak-weißes Maleremail/opak-polychrome Lasuren; 56fache Vergrößerung

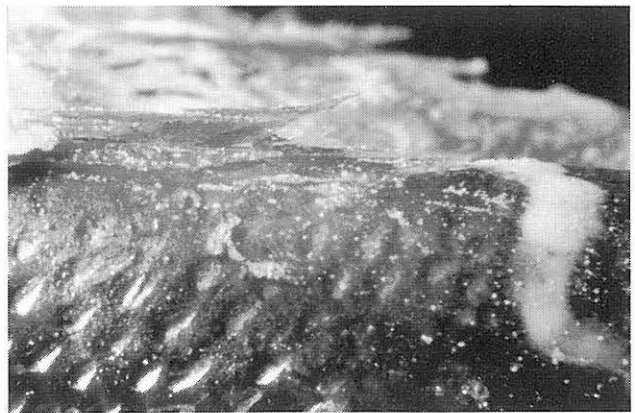


Bild 12: ... wie Bild 11, jedoch vergrößerte Seitenansicht; 22fache Vergrößerung

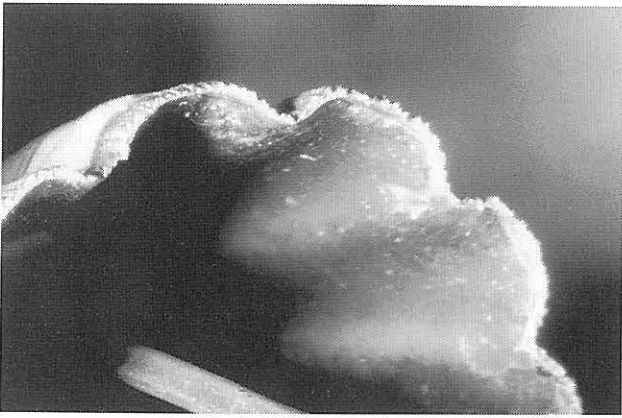


Bild 13: Schirmträger des Moguls VII 204, Schirminnenseite; Emailabplatzungen bzw. Sprungbildung an konvexen Wölbungen; 11fache Vergrößerung

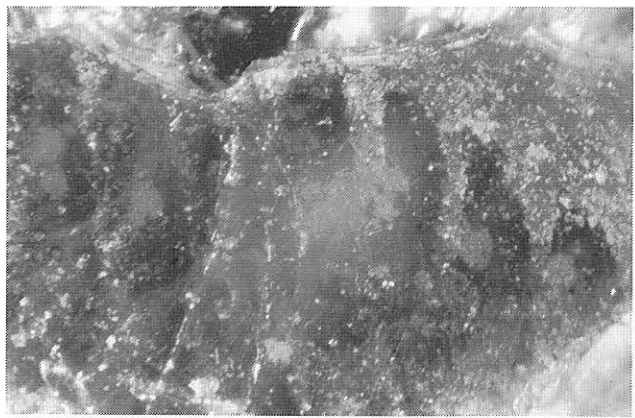


Bild 16: Fahnenträger VI 81a, Draperie des mittleren Sockels (linke Seite); weiße Auskristallisationen und senkrechter Rißverlauf; An der Oberkante ist das Email bis zum Träger verlorengegangen. 43fache Vergrößerung

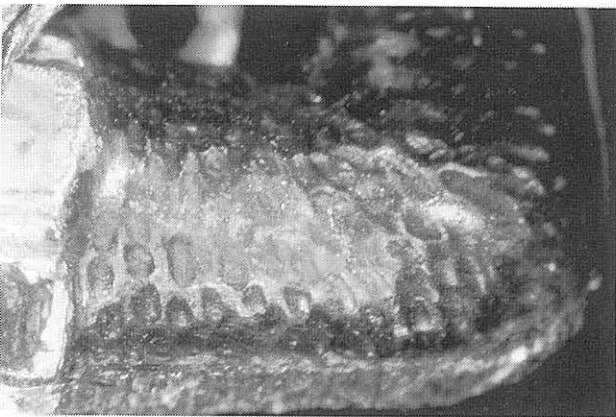


Bild 14: Fahnenträger VI 81a, linker Arm rückseitig; matte Stelle am blauen Email mit weißen Auskristallisationen; 20fache Vergrößerung

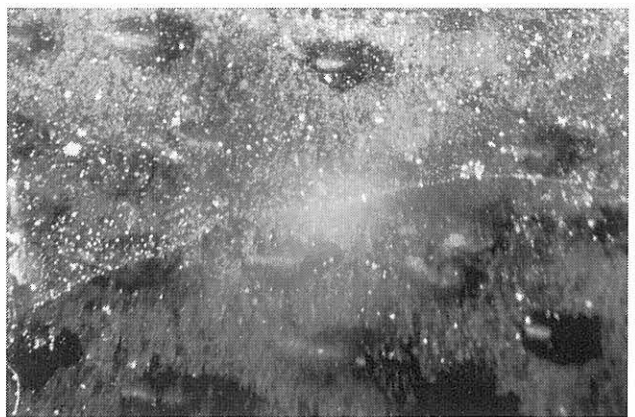


Bild 17: Fahnenträger VI 81a, emailierte Hohlkehle des Sockels unterhalb des rechten Fußes, Grenzfläche zwischen Oberfläche mit und ohne Auskristallisationen (kein Riß!); 32fache Vergrößerung

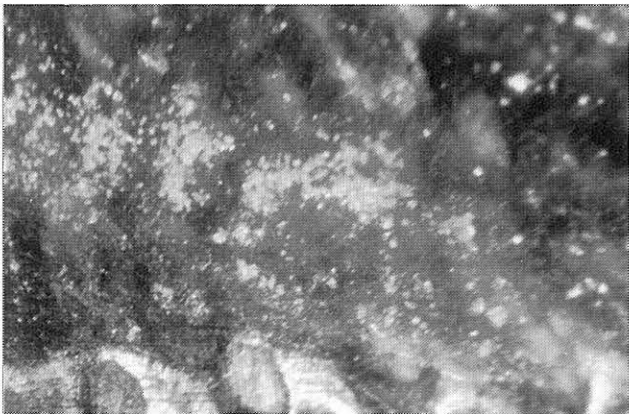


Bild 15: ...wie Bild 14, jedoch 61fache Vergrößerung

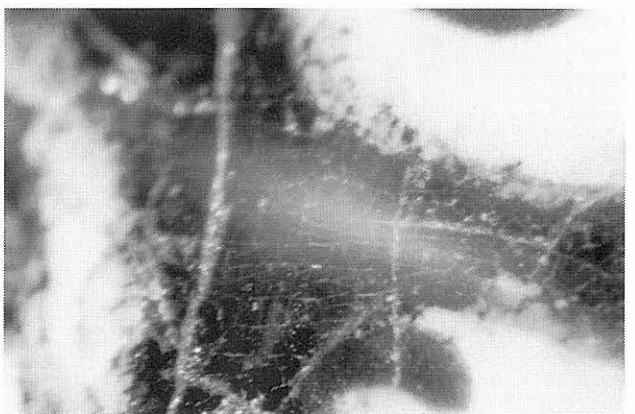


Bild 19: wie Bild 18, jedoch stärkerer Ausschnitt; Ausbildung eines netzartigen Oberflächen craquelées; 56fache Vergrößerung



Bild 18

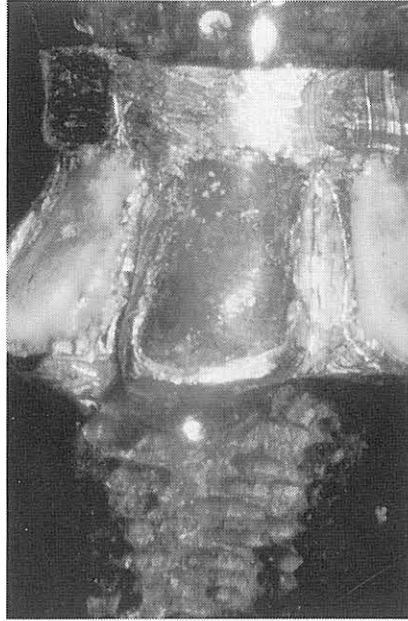


Bild 20

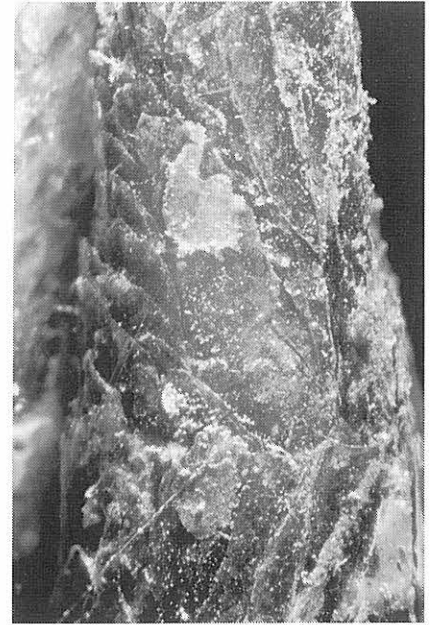


Bild 21

Bild 18:

Diana mit Bäumchen VI 134, maleremalliertes Medaillon auf der Frontseite (links); Die Auslaugung der Emailoberfläche führt zu Volumenschwund und Rissen sowie zur Korrosion des Au-Trägers im Randbereich. 11fache Vergrößerung

Bild 20:

Fahnenräger VI 81a, Stulpe des linken Stiefels; matte Oberfläche des blauen Emails im Vergleich zu dem hydrolytisch beständigeren, grünen Email; 20fache Vergrößerung

Bild 21:

Fahnenräger VI 81a, rechte Falte der Fahne (rückseitig); charakteristische dünnschichtige Schuppung des grünen Emails (mit Goldbemalung); Diese Stelle wurde vor einigen Jahren mit Acrylharz Paraloid B 72 gefestigt. 20fache Vergrößerung



Bild 22: Drache VI 83n,, linker Vorderfuß; Abspreizen der grünen Emailschuppen; 18fache Vergrößerung



Bild 23: Drache VI 83n, Halsoberseite (rechts); Die Schichten-trennung erfolgt auch quer durch das benachbarte gelbe Email. 23fache Vergrößerung



Bild 24: Drache VI 83n, Schwanzansatz (rechts); Das Email steht weit vom Träger ab. 25fache

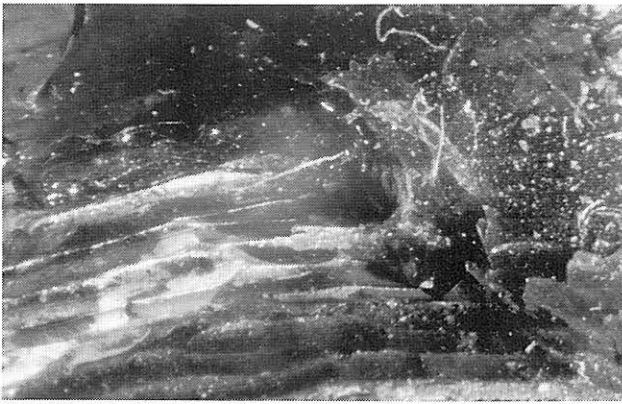


Bild 25: Diana mit Bäumchen VI 134, Wiese unterhalb des Hundes; sehr dünne Schichtentrennung des grünen Emails auf dem Ag-Träger; 22fache Vergrößerung

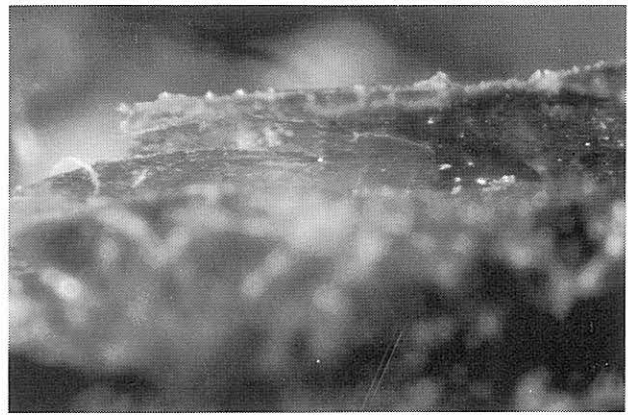


Bild 28: Fahnenträger VI 81a, oberer Abschnitt der Fahne (rückseitig); grüne Kristalle zwischen zwei Schichten des grünen Emails; 58fache Vergrößerung

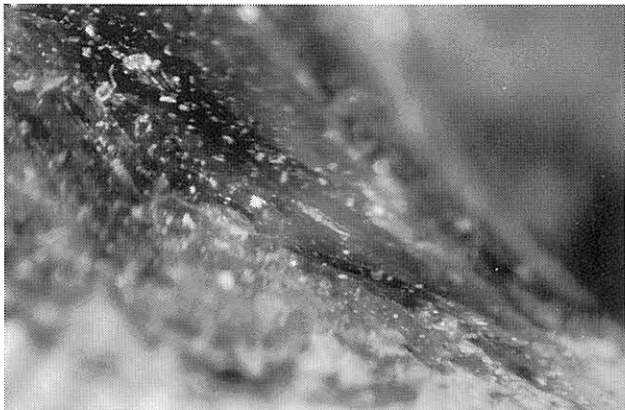


Bild 26: Diana mit Bäumchen; Wiese der rechten Seite des Aufsatzes; mehrstufiges Abblättern des grünen Emails auf Ag; 41fache Vergrößerung



Bild 29: Fahnenträger VI 81a, oberer Fahnenbereich (rückseitig) in Nähe der Fahnenstange; Grüne Kristalle wachsen in unmittelbarer Umgebung von opak-grünen Stellen des an nähernd bis zum Au-Träger ausgebrochenen grünen Emails; 54fache Vergrößerung



Bild 27: Fahnenträger VI 81a, Fahnenspitze (vorderseitig); Grüne Kristalle wachsen aus dem Riß, welcher in den Träger des Emails reicht. 16fache Vergrößerung



Bild 30: ...wie Bild 29, jedoch 100fach vergrößert

Anhang II (BAM)

- II. 1. Licht- und elektronenmikroskopische Dokumentation einiger Originalproben
- II. 2. Bestimmung der hydrologischen Beständigkeit von nachgeschmolzenen Emails der analysierten Originalproben
- II. 3. Bestimmung der thermischen Dehnung von nachgeschmolzenen Emails der analysierten Originalproben mit anschließender näherungsweise Spannungsberechnung
- II. 4. Herstellungsbedingungen zur Erzeugung von Schädigungen an Modellemailproben (MGM 2)
- II. 5. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben
- II. 6. Line-scan-Messungen am Querschnitt durch die Modellemailproben nach der Bewitterung mit unterschiedlichen Klimata
- II. 7. Recherche zur Schadstoffbelastung der Luft im Zentrum der Stadt Dresden im Zeitraum von 1970 bis 1993

II.1 Licht- und Elektronenmikroskopische Dokumentation einiger Originalproben

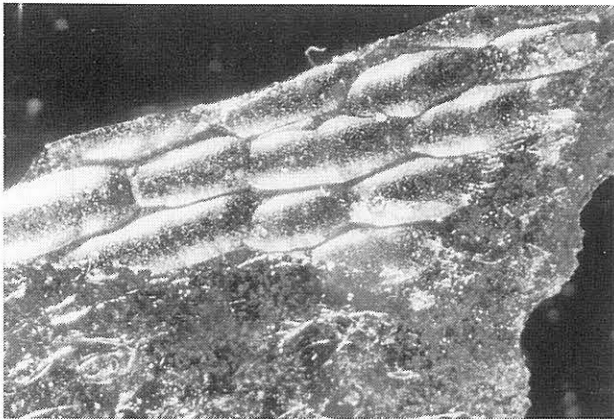


Bild 1: Lichtmikroskopische Abbildung der Probe GM 3 mit Negativdruck der Riffelung der Goldoberfläche; 25fach vergrößert

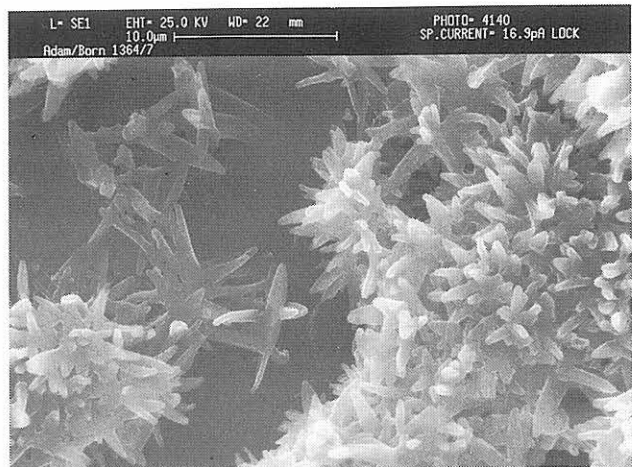


Bild 4: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von Gipskristallen (Probe GM 6)

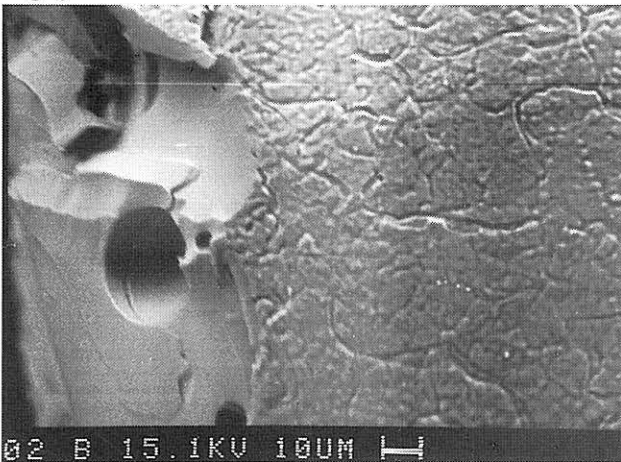


Bild 2: Elektronenmikroskopische Abbildung der Grenzfläche zur Goldoberfläche; Ausbildung einer rißhaltigen Gelschicht (Probe GM 3)



Bild 5: Lichtmikroskopische Abbildung eines Goldblättchens undefinierter Herkunft; siehe Tabelle 3, Nr. 1; 25fach vergrößert

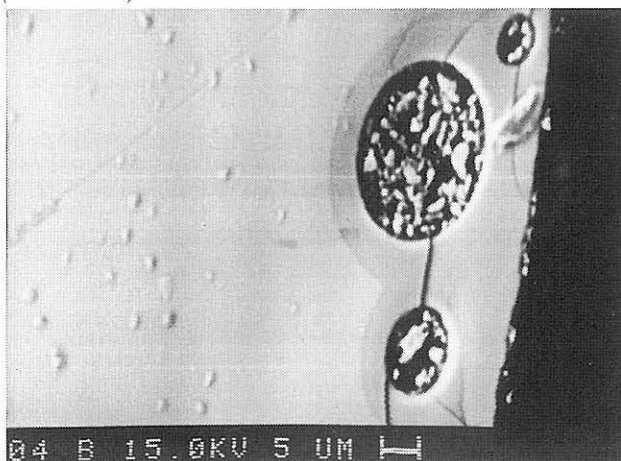


Bild 3: Elektronenmikroskopische Abbildung des Querschnitts durch einen Splitter; (Probe undefinierter Herkunft); Gelschichtbildung von Blasen ausgehend

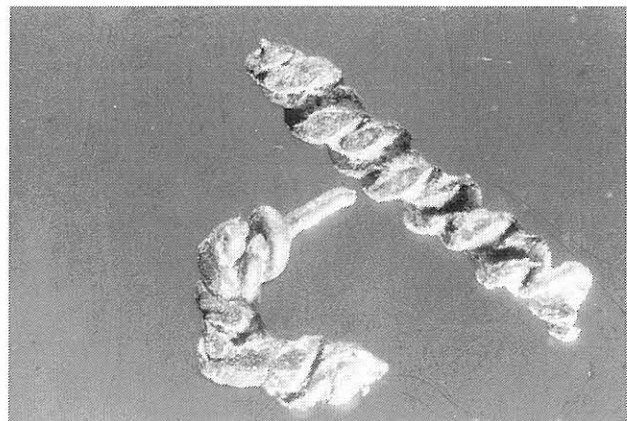


Bild 6: Lichtmikroskopische Abbildung eines Drahtteils aus Gold, undefinierte Herkunft; siehe Tabelle 3, Nr. 3; 25fach vergrößert

II. 2. Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit von nachgeschmolzenen Emails der analysierten Originalproben

Für eine erste Beurteilung des Korrosionsverhaltens und zur Festlegung der zwei auszuwählenden Modellemails für die Klimasimulationsversuche wurde an nachgeschmolzenen Modellemails, deren chemische Zusammensetzung von Analyseergebnissen der Proben GM 1 bis KA 13 (*Tabelle 2*) entsprach, die Wasserbeständigkeit nach DIN ISO 719 [24] bestimmt. Die im folgenden angeführten Meßwerte V in ml stellen den Verbrauch an 0,01 n HCl dar und damit näherungsweise ein Äquivalent für die ausgelaugte Alkalimenge. Je höher der V-Wert, desto unbeständiger ist die untersuchte Emailmasse.

Probe	MGM 1	MGM 2	MGM 3	MGM 4	MGM 5	MGM 6	MDS 7	MDS 8	MDS 9	MKA 10	MKR 11	MKA 13
v (ml)	4,9	1,4	5,4	4,6	7,0	1,2	4,4	11,4	6,8	4,5	11,9	2,9

II. 3. Bestimmung der thermischen Dehnung von nachgeschmolzenen Emails der analysierten Originalproben mit anschließender näherungsweise Spannungsberechnung

Messung des Ausdehnungskoeffizienten

Zur Beurteilung der beim Emailliervorgang entstehenden Spannungen wurden die Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Goldlegierung (75 Au/20 Ag/5 Cu) und der einiger nachgeschmolzener Emails mit einem Dilatometer nach DIN 52328 gemessen. Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, daß die untersuchten Emails (MGM 2, MDS 7, MDS 8 und MKA 13) nicht allzusehr voneinander abweichende Ausdehnungskoeffizienten haben. Die Werte liegen zwischen $10,4 - 10,9 \cdot 10^{-6}/K$. Sehr groß ist aber die Differenz zur Goldlegierung ($\alpha_{20-400 \text{ Gold}} = 17,2 \cdot 10^{-6}/K$).

Gemessene Ausdehnungskoeffizienten und T_G -Werte:

	MGM 2	MDS 7	MDS 8	MKA 13
$\alpha_{20-400} \cdot 10^6/K$	10,4	10,4	10,9	10,7
T_G (°C)	473	430	460	462

Beim Aufschmelzen auf die Goldlegierung treten beim Abkühlen infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten Spannungen im Email auf. Zur Abschätzung dieser Spannung S wird von Scholze [25] die folgende Gleichung angegeben:

$$S = \frac{\Delta\alpha\Delta TE}{2(1-\mu)}$$

α = Ausdehnungskoeffizient; T = Temperatur; E = Dehnungsmodul; μ = Poissonsche Zahl

Die Temperaturdifferenz ergibt sich aus der Raumtemperatur und den gemessenen T_G -Werten (siehe Tabelle). E und μ lassen sich nach Scholze [25] berechnen. Für die Gläser GM 2 und DS 8 wurden folgende Werte ermittelt:

	GM2	DS8
$\Delta\alpha$ (1/K)	$6,79 \cdot 10^{-6}$	$6,21 \cdot 10^{-6}$
ΔT (K)	453	440
E (N/m ²)	$6,7 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^{10}$
μ –	0,209	0,278
S (N/m ²)	$1,30 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^8$

II. 4. Herstellungsbedingungen zur Erzeugung von Schädigungen an Modellemailproben (MGM 2)

Nr.	Emailschicht dicke (mm)	Abkühlbedingungen	Rißnetz
1 G	0,5	auf heißer Keramikunterlage unter einen Lüfter gehalten	ja
2 G	0,5	auf heißer Keramikunterlage unter einen Lüfter gehalten	ja
2 G	0,5	auf kalte Kupferplatte gelegt	ja
4 G	0,5	auf kalte Kupferplatte gelegt	ja
5 G	0,5	auf kalte Kupferplatte gelegt	ja
6 G	0,5	auf kalte Kupferplatte gelegt	ja
7 G	0,5	auf kalte Kupferplatte gelegt	ja
8 G	0,5	auf kalte Kupferplatte gelegt	ja
9 G	0,25	auf kalte Keramikunterlage gelegt	nein
10 G	0,25	auf kalte Keramikunterlage gelegt	nein
11 G	0,375	mit heißer Keramikunterlage im 300 °C heißen Temperofen abkühlen lassen	ja
12 G	0,375	mit heißer Keramikunterlage im 300 °C heißen Temperofen abkühlen lassen	nein
13 G	0,5	mit heißer Keramikunterlage im 300 °C heißen Temperofen abkühlen lassen Reserveprobe	ja
14 G	0,5	mit heißer Keramikunterlage im 300 °C heißen Temperofen abkühlen lassen Reserveprobe	ja
15 G	0,375	auf kalte Keramikunterlage gelegt	ja
16 G	0,375	auf kalte Keramikunterlage gelegt	ja
17 G	0,5	auf heißer Keramikunterlage unter einen Lüfter gehalten	ja
18 G	0,5	auf heißer Keramikunterlage unter einen Lüfter gehalten	ja
19 G	0,5	auf heißer Keramikunterlage unter einen Lüfter gehalten	ja

II. 5. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemails

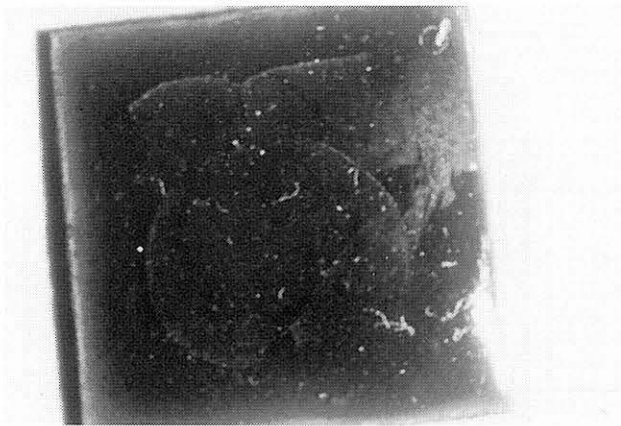


Bild 1: Probe MGM 2/3 G vor der Bewitterung, sechsfach vergrößert

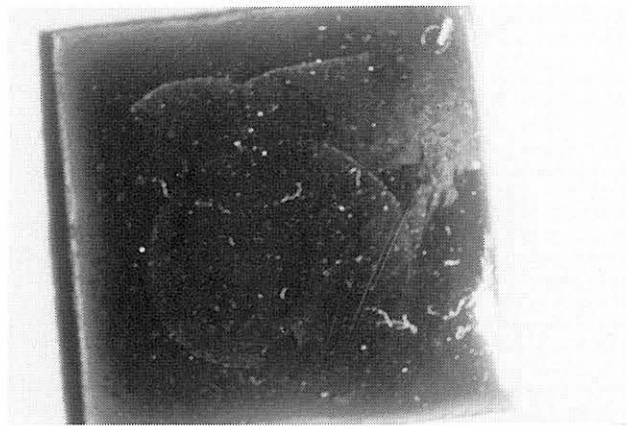


Bild 4: Probe MDS 8/15 BK, kalkmilchbehandelt, vor der Bewitterung, sechsfach vergrößert

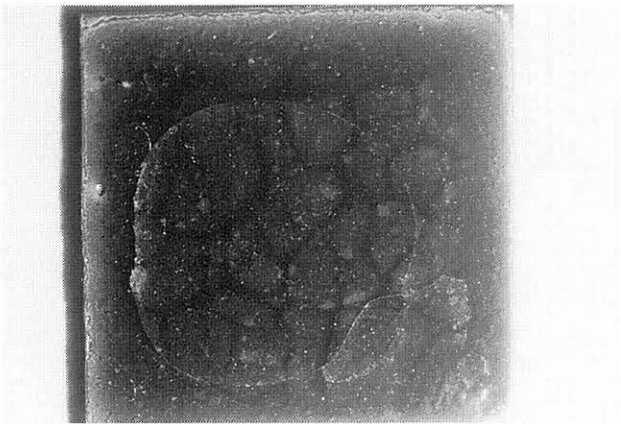


Bild 2: Probe MGM 2/5 GK, kalkmilchbehandelt, vor der Bewitterung; sechsfach vergrößert

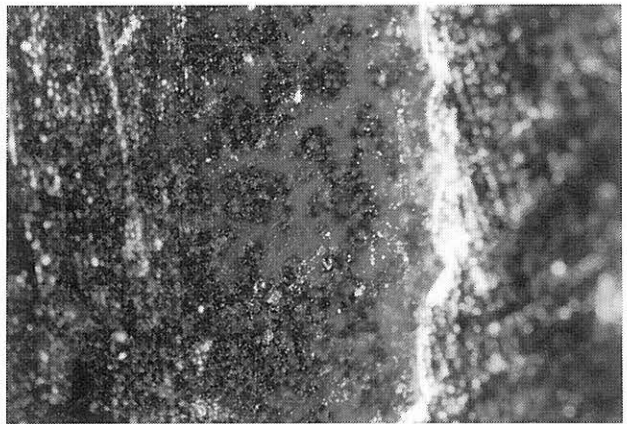


Bild 5: Probe MGM 2/18 GK, kalkmilchbehandelt, nach Bewitterung mit Klima A, 50fach vergrößert

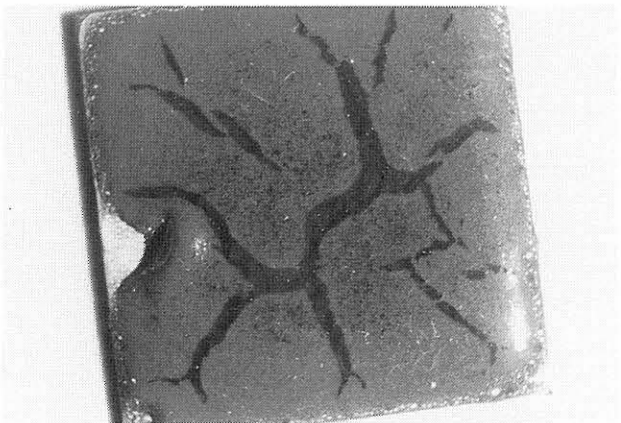


Bild 3: Probe MDS 8/16 B vor der Bewitterung, sechsfach vergrößert

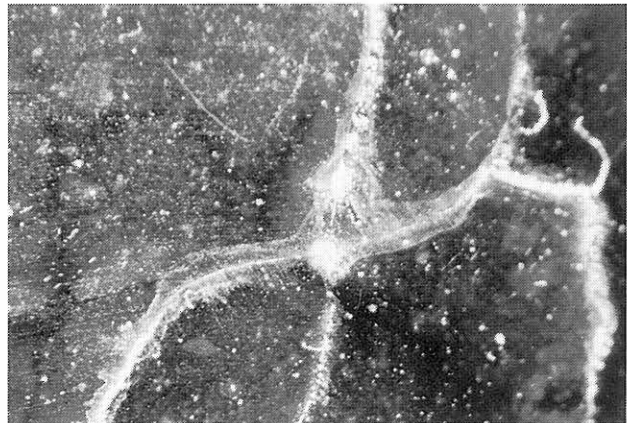


Bild 6: Probe MGM 2/5 GK, kalkmilchbehandelt, nach Bewitterung mit Klima B; 50fach vergrößert

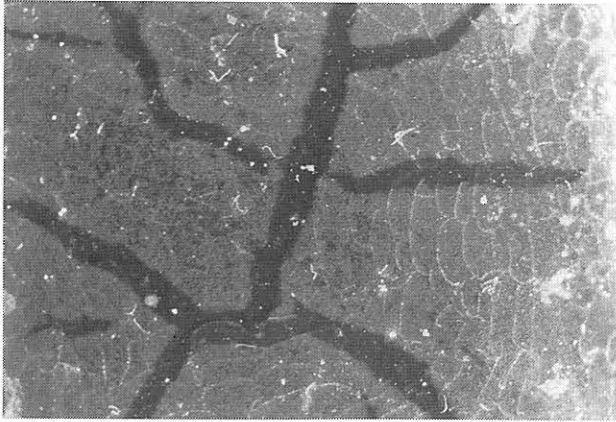


Bild 7: Probe MDS 8/15 BK, kalkmilchbehandelt, nach Bewitterung mit Klima A, zehnfach vergrößert

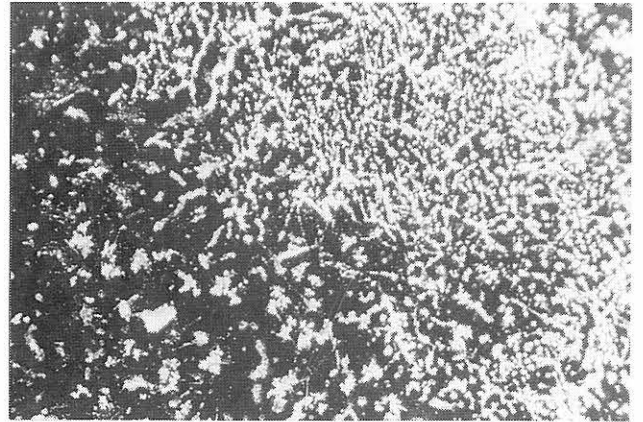


Bild 8: Probe MDS 8/11 BK, kalkmilchbehandelt, nach Bewitterung mit Klima B; 25fach vergrößert

II.6.: Line-scan-Messungen am Querschnitt durch die Modellemailproben nach der Bewitterung mit unterschiedlichen Klimata

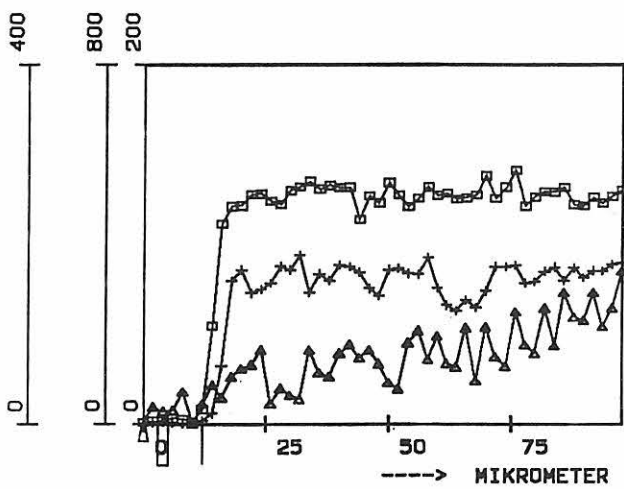
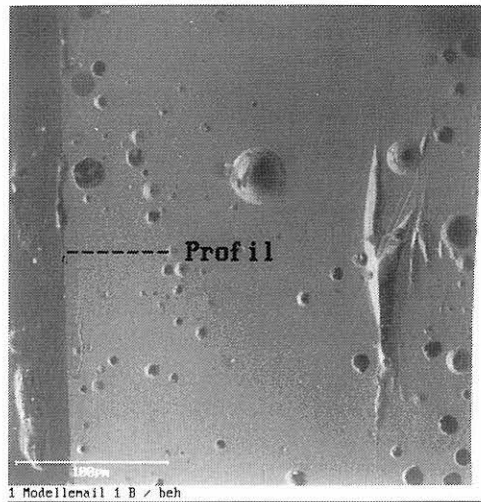
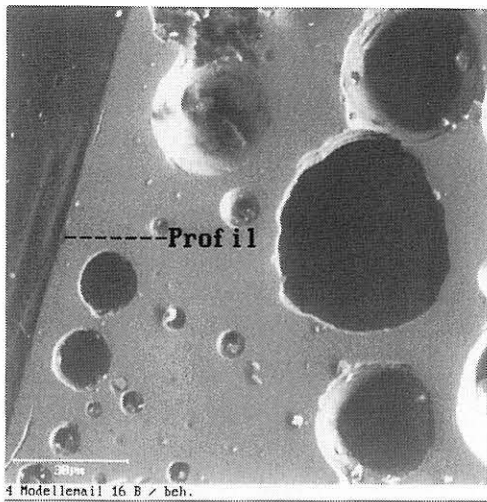


Bild 1: Probe MDS 8/16 B, nach Bewitterung mit Klima A; Elemente: + Na, Δ Ca, \square Si

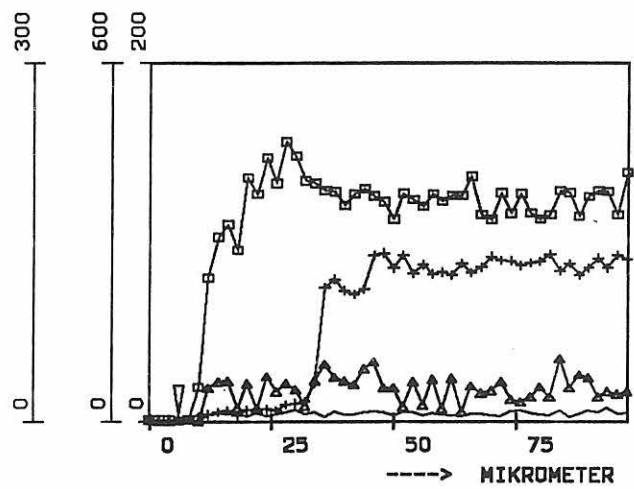


Bild 2: Probe MDS 8/1 B, nach Bewitterung mit Klima B; Elemente: + Na, Δ Ca, \square Si, ohne Markierung S

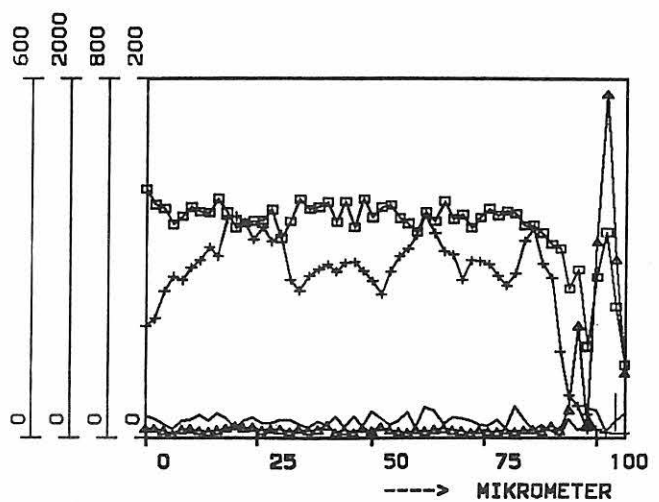
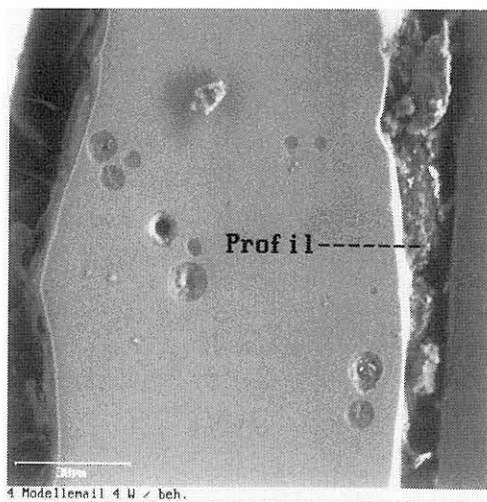


Bild 3: Probe MDS 8/4 W, nach Bewitterung mit Klima D; Elemente: + Na, Δ Ca, \square Si, ohne Markierung S

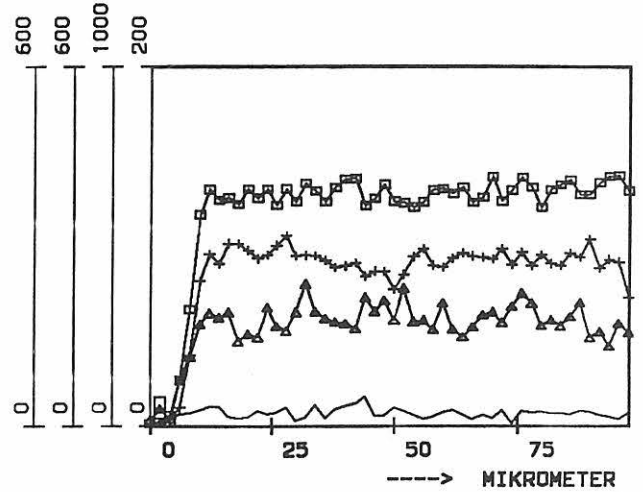
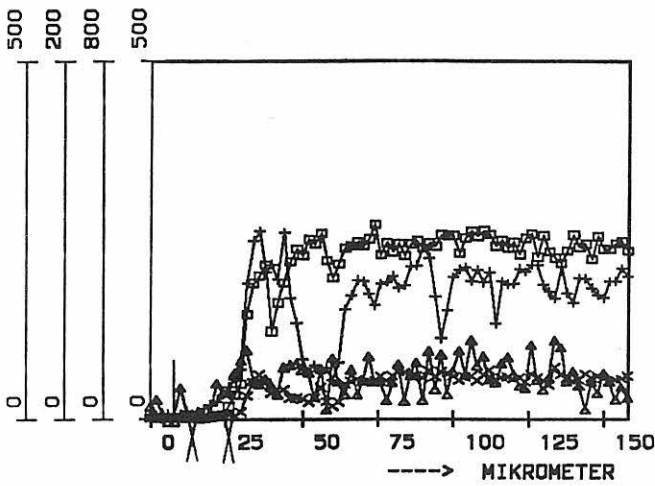
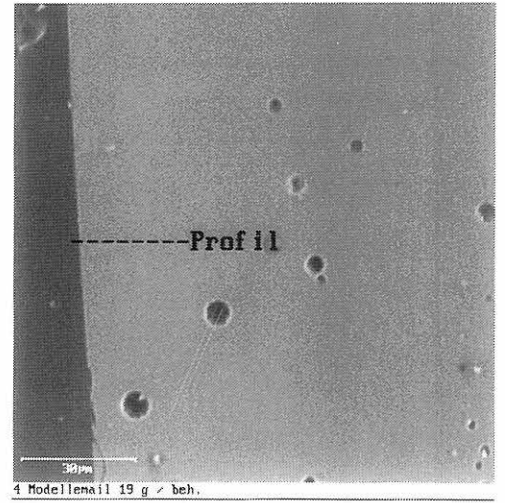
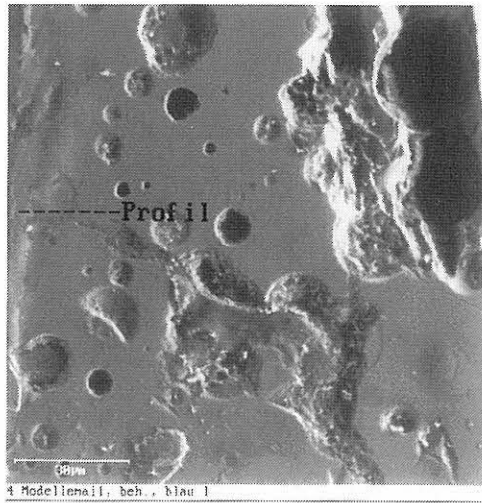


Bild 4: Probe MDS 8/14 W, nach Bewitterung mit Klima E;
Elemente: + Na, Δ Ca, □ Si, ohne Markierung K

Bild 5: Probe MGM 2/19 G, nach Bewitterung mit Klima A;
Elemente: + Na, Δ Ca, □ Si, ohne Markierung S

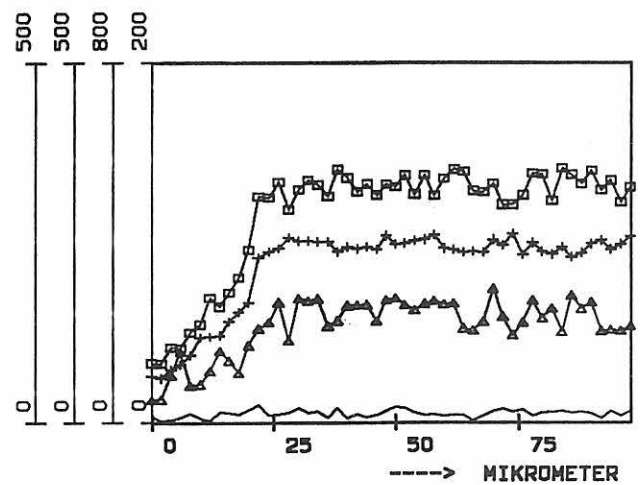
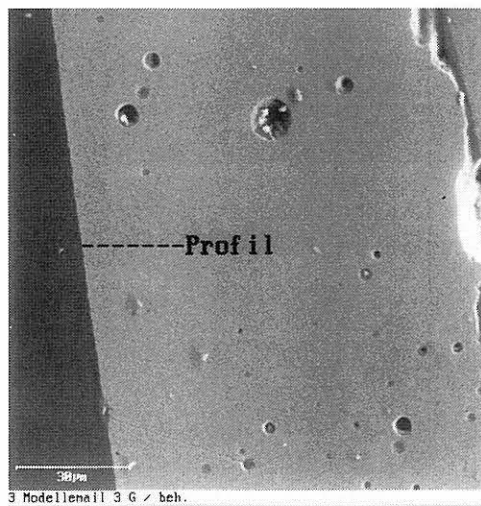


Bild 6: Probe MGM 2/3 G, nach Bewitterung mit Klima B;
Elemente: + Na, Δ Ca, □ Si, ohne Markierung S

II.7. Recherche zur Schadstoffbelastung der Luft im Zentrum der Stadt Dresden im Zeitraum von 1970 bis 1993

05.05.94

Gutachten

Recherche zur Schadstoffbelastung der Luft im Zentrum der Stadt
Dresden im Zeitraum von 1970 bis 1993

Kunden-Nr.: 0644 **Auftrags-Nr.:** EUD 94/211

Bearbeiter: Dr. Bux

Auftraggeber: BAM-Zweiggelände Adlershof
(AG) Rudower Chaussee 5
12484 Berlin


Auftrags-erteilung: schriftlich am 08.03.94 durch den AG
Bestell-Nr. 94 8239 8
Titel-Nr. 54741/8202/2/26
auf der Grundlage des Angebotes A071/94 vom
21.02.94 seitens des AG

Objekt: Luftschadstoffe im historischen Stadtzentrum der
Stadt Dresden

Berichtsumfang: 11 Seiten
1 Anlage

ERGO Umweltinstitut GmbH


Dr. Deutsch


Dr. Bux

Durch das DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde
aufgeführten Prüfverfahren
BAM-Begutachtungs-Stelle (BBS)

Deutscher Akkreditierungsrat

DAR 

DAP-P-02.299-00-92-01

1. Aufgabenstellung

Das verstärkte Auftreten von Schäden an Exponaten des Grünen Gewölbes in den letzten Jahren, insbesondere das Abplatzen von Emaille an vergoldeten Pretiosen läßt die Vermutung zu, daß ein ursächlicher Zusammenhang zu aggressiven Luftschadstoffen besteht.

Es ist deshalb eine Recherche zur Luftbelastung im Stadtzentrum von Dresden bezüglich chemischer Schadstoffe sowie die Bewertung dieser Daten durchzuführen.

Bei der Recherche sind für den Zeitraum von 1970 bis 1993 die Konzentrationen der Luftschadstoffe Schwefeldioxid, Stickoxide, Kohlenmonoxid, Ozon, Schwebstaub und Schwefelwasserstoff zu erfassen.

2. Durchgeführte Recherchen

Die Datenlage für den zu untersuchenden Zeitraum ist nicht einheitlich. Eine umfassende Darstellung zu den in der Vergangenheit erfaßten Immissionsdaten im Stadtgebiet von Dresden ist in [1] enthalten. Erst ab Juli 1990 wurden in unmittelbarer Nähe des Grünen Gewölbes auf dem Postplatz mit einem Meßcontainer die geforderten Daten außer Schwefelwasserstoff (H_2S) regelmäßig gemessen. Für den Zeitraum davor existieren nur für Schwefeldioxid kontinuierliche Meßdatenaufzeichnungen. Schwefelwasserstoff wurde nur unregelmäßig in einem ca. 20 km östlich gelegenen Raster (Heidenau-Dohna) auf Grund der dort befindlichen Emittenten (Kunstseiden-, Zellstoff- und Fluorwerk) gemessen. Aufgrund der Hauptwindrichtung aus West bis Süd und der großen Entfernung ist eine wesentliche Beeinflussung des Untersuchungsortes unwahrscheinlich, so daß diese Daten nicht verwendet werden können. Ähnlich verhält es sich mit den Komponenten Stickoxide, Ozon, Kohlenmonoxid und Schwebstaub. Kontinuierliche Messungen erfolgten nicht. Es wurden vereinzelt Stichprobenmessungen oder kurzzeitige Meßreihen durchgeführt. Die Meßmethodik war nicht einheitlich und entsprach nicht immer den heutigen Anforderungen. Diese Messungen dienten u.a. für Forschungszwecke zur Entwicklung von Meßverfahren. Der Datenbestand reicht nicht für eine statistische Auswertung.

Nur für die Komponente Schwefeldioxid existieren Meßwerte für den gesamten Untersuchungszeitraum von in der näheren Umgebung befindlichen Meßstellen:

- Meteorologisches Observatorium Wahnsdorf, nordwestlich von Dresden (Wahnsdorf),
- ehemalige Bezirkshygieneinspektion, Reichenbachstraße, Dresden-Süd (Reichenbachstraße),
- Meßcontainer, Postplatz, Dresden-Mitte (Postplatz),
- ehemalige Ingenieurschule für Geodäsie und Kartographie, Wiesentorstraße, Dresden-Neustadt (Wiesentorstraße).

Die in Klammern stehenden Bezeichnungen werden in den folgenden Darstellungen für die Meßstellen verwendet. Es existieren nicht von allen Meßstellen vollständige Meßreihen. Die Anlage 1 zeigt die relevanten Meßstellen und die Lage des Grünen Gewölbes.

Für eine umfassende Erhebung der Immissionsdaten wurden Datenbestände der Institutionen entsprechend Position 7. recherchiert.

3. Ergebnisse

In den folgenden Tabellen werden die recherchierten Daten unter Angabe der Meßstellen und Bezugsquellen aufgelistet.

Tabelle 1: SO₂-Immissionen, Jahresmittelwerte in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],
Quelle: Institution A

Jahr	Wiesentorstraße	Reichenbachstraße
1975	110	-
1976	105	-
1977	115	185
1978	111	-
1979	114	148
1980	82	112
1981	101	112
1982	116	116
1983	108	100
1984	113	119
1985	108	120
1986	79	96
1987	96	86
1988	98	62
1989	105	61
1990	76	66
1991	73	65
1992	-	82
1993	-	61

Tabelle 2: SO₂-Immissionen, Monatsmittelwerte in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],
Quelle: [1]

Jahr/ Monat	Wiesentorstraße	Reichenbachstraße
1986/01	132	129
02	-	246
03	-	124
04	60	-
05	55	79
06	44	29
07	29	45
08	34	36
09	-	65
10	99	88
11	-	142
12	152	129
1987/01	194	238
02	131	171
03	139	121
04	85	79
05	-	38
06	62	36
07	54	29
08	54	32
09	-	43
10	86	51
11	-	84
12	-	130
1988/01	-	100
02	100	77
03	130	92
04	-	68
05	-	39
06	-	40
07	-	33
08	98	48
09	52	55
10	81	56
11	147	80
12	123	56
1989/01	187	101
02	-	75
03	-	66
04	65	40
05	67	34
06	53	28
07	44	32
08	60	38
09	53	34
10	87	62
11	182	110
12	180	106

Fortsetzung Tabelle 2

Jahr/ Monat	Wiesentorstraße	Reichenbachstraße
1990/01	136	120
02	-	92
03	100	78
04	55	47
05	57	38
06	43	44
07	45	37
08	40	21
09	52	38
10	69	62
11	114	88
12	126	96
1991/01	-	128
02	-	140
03	-	100
04	-	52
05	-	32
06	-	22
07	-	25
08	-	20
09	-	32
10	-	50
11	-	43
12	-	131

Tabelle 3: SO₂-Immissionen, 50-Perzentil (C₅₀) und 98-Perzentil (C₉₈) in [µg/m³], Quelle: [1]

Zeitraum	Meßstelle	1986	1987	1988	1989	1990	1991
Sommer C ₅₀	Reichenbachstr.	51	43	47	34	38	31
	Wiesentorstr.	44	64	-	57	49	-
Winter C ₅₀	Reichenbachstr.	143	132	77	87	89	99
	Wiesentorstr.	-	138	116	159	109	-
Jahr C ₅₀	Reichenbachstr.	101	88	62	61	64	65
	Wiesentorstr.	79	96	98	105	76	-
Jahr C ₉₈	Reichenbachstr.	427	408	189	268	-	-
	Wiesentorstr.	286	328	294	415	254	-

Tabelle 4: Episoden mit hohen SO₂-Immissionen von 1970 bis 1989, Mittelwerte von der Meßstelle Wahnsdorf über den jeweiligen Zeitraum der Episoden in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], Quelle: [2] von Institution B erhalten

Episodenzeitraum	Mittelwert SO ₂
07.01. - 08.01.1970	472
03.01. - 15.01.1971	537
31.01. - 02.02.1972	350
02.01. - 03.01.1973	502
18.01. - 21.01.1973	178
07.01. - 28.01.1976	268
29.12. - 01.01.1977	367
04.01. - 06.01.1977	256
14.01. - 25.01.1977	342
01.02. - 03.02.1977	455
20.12. - 23.12.1977	441
17.02. - 25.02.1978	257
05.01. - 09.01.1979	329
17.01. - 23.01.1979	201
19.02. - 28.02.1979	205
07.01. - 21.01.1980	260
28.01. - 29.01.1980	480
22.01. - 24.01.1981	510
27.01. - 31.01.1981	603
15.12. - 18.12.1981	248
21.12. - 25.12.1981	298
27.12. - 30.12.1981	259
08.01. - 25.01.1982	449
24.02. - 27.02.1982	239
09.02. - 10.02.1983	112
14.02. - 17.02.1983	201
22.02. - 26.02.1983	255
02.12. - 05.12.1983	292
12.12. - 17.12.1983	254
15.02. - 19.02.1984	197
06.01. - 21.01.1985	519
11.02. - 14.02.1985	279
22.11. - 23.11.1985	170
31.12. - 01.01.1986	351
12.02. - 13.02.1986	228
22.02. - 28.02.1986	233
13.01. - 22.01.1987	351
30.01. - 05.02.1987	455
24.02. - 25.02.1987	261
29.11. - 04.12.1989	630

Tabelle 5: Immissionen, Jahresmittelwerte Meßstelle Postplatz, Jahresmittelwerte westdeutscher Großstädte 1989/90 (MW 89/90), IW1 - maximal zulässige Jahresmittelwerte der Halbstundenmittelwerte nach TA-Luft, in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], Quelle: [1] und Institution

	SO ₂	Schweb- staub	NO ₂	CO	O ₃
Postpl. 91	96	92	38	700	56
92	56,9	67,7	35,4	649,4	44,7
93	47,0	64,5	35,5	609,6	44,2
MW 89/90	23	47	58	ca. 700	ca. 60
IW1	140	150	80	10.000	120*)

*) Orientierungswert, keine Festlegung in der TA-Luft

Tabelle 6: Ozon-Immissionen, Angaben in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], Quelle: [1]

Meßstelle	Jahr	Jahres- mittelwerte	höchste Tagesmittel	höchste Stundenmittel
Wiesentorstraße	1986	22	76	127
-"-	1987	22	74	150
-"-	1988	20	68	118
-"-	1989	20	86	140
Reichenbachstraße	1990	56	155	276

Tabelle 7: Immissionsmeßdaten von der Meßstelle Postplatz, Angaben in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], Quelle: Institution A

Jahr/ Monat	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO	SWST
1990/10	98	-	41	13	901	99
11	131	18	38	17	1125	80
12	150	15	38	18	1000	79
1991/01	196	18	41	20	1100	91
02	227	10	49	40	1300	121
03	150	11	44	-	1000	120
04	76	9	44	70	900	96
05	49	6	27	90	600	69
06	35	-	-	86	400	50
07	31	2	8	92	300	108
08	30	12	33	83	300	65
09	42	11	35	56	200	79
10	57	14	37	37	500	82
11	114	25	42	20	1000	97
12	145	25	43	22	800	164
Jahr	96	13	38	56	700	92

Fortsetzung Tabelle 7

Jahr/ Monat	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO	SWST
1992/01	104,3	17,2	41,5	24,1	890,5	84,5
02	111,5	18,4	47,5	28,0	903,4	92,0
03	72,3	7,6	37,1	48,5	690,3	66,4
04	53,5	7,1	36,2	59,4	626,9	77,5
05	-	-	-	-	-	-
06	24,5	3,8	29,5	73,8	216,8	62,1
07	22,3	4,7	28,8	70,9	311,0	60,8
08	26,7	6,0	33,3	63,2	191,3	62,0
09	29,7	8,8	37,6	46,1	321,4	63,8
10	48,8	16,2	37,6	22,5	483,5	63,0
11	58,5	14,5	35,3	16,1	659,2	50,9
12	96,5	18,3	30,3	18,0	895,6	63,1
Jahr	56,9	10,8	35,4	44,7	649,4	67,7
1993/01	65,1	11,6	33,1	46,7	688,1	-
02	161,5	27,1	61,7	38,7	1220,6	123,6
03	61,6	7,1	41,9	70,9	740,5	73,7
04	36,4	6,7	37,2	71,3	565,6	77,4
05	30,1	3,8	29,9	-	353,7	64,0
06	25,0	4,3	29,3	57,4	273,2	50,0
07	16,0	3,8	26,3	48,1	288,2	44,5
08	14,2	6,2	22,6	42,9	312,6	49,8
09	20,0	11,2	27,8	30,5	488,2	53,5
10	34,9	21,0	38,6	22,8	673,9	61,8
11	-	45,4	52,8	12,9	1169,3	86,5
12	41,4	-	30,9	29,1	-	38,3
Jahr	47,0	13,3	35,5	44,2	609,6	64,5

SWST - Schwebstaub

4. Emissions-/Immissionsbedingungen in Dresdens Stadtzentrum

Als Hauptkomponente der Luftschadstoffe trat im Untersuchungszeitraum Schwefeldioxid in Erscheinung. Verursacht wird es hauptsächlich aus folgenden Quellen:

- Verbrennung fossiler Brennstoffe insbesondere Rohbraunkohle in Heizkraftwerken, Hausbrand und Gewerbe,
- innerstädtischer Kraftfahrzeugverkehr (Dieselabgase),
- mit Südwinden aus den Böhmisches Industriegebieten einströmende stark mit SO₂ belastete Luftmassen.

Letztere Quelle hat insbesondere in den Kammlagen des Erzgebirges zu massiven Waldschäden geführt. Bedeutende Kfz-Emissionen entstehen in unmittelbarer Nähe des Grünen Gewölbes auf der Hauptverkehrsstraße "Terrassenufer". Als Großemittenten durch Verbrennung fossiler Brennstoffe treten in südwestlicher Richtung die Heizkraftwerke Dresden-Mitte und Nossener Brücke sowie in nordöstlicher Richtung der Schlachthof auf.

Die Schadstoffanreicherung in der bodennahen Luft hängt neben der emittierten Menge von den speziellen meteorologischen und topographischen Bedingungen am Standort ab. Das Stadtzentrum Dresdens liegt in einem ausgestreckten Talkessel bei ca. 110 m über NN am Flußlauf der Elbe. Die umliegenden Talhänge schließen die Stadt mit Höhen von ca. 200 bis 240 m über NN ein. Die meteorologischen Verhältnisse werden durch die vorherrschenden West- bis Südwinde bestimmt (Tabelle 8).

Windrichtung	Nord	Nord-ost	Ost	Süd-ost	Süd	Süd-west	West	Nord-west	Wind-stille
Häufigkeit der Windrichtungen	5	10	10	20	10	15	20	10	0

Tabelle 8: Windrichtungsverteilung in % der Jahresstunden im Stadtzentrum von Dresden

In Zeiten mit austauscharmen stabilen Wetterverhältnissen kann es zu erheblichen Schadstoffanreicherungen kommen. Das ist vor allem während des meteorologischen "Hochwinters" im Januar und in der Zeit des meteorologischen "Spätwinters" Ende Februar der Fall. In dieser Zeit bilden sich häufig stabile Hochdruckgebiete über Mitteleuropa. Im Stadtgebiet von Dresden entstehen Inversionen, unterstützt durch Kaltluftabflüsse von den Elbhängen.

Das Auftreten hoher Ozonkonzentrationen hat andere Ursachen. Ozon wird nicht direkt aus Quellen emittiert, sondern durch bestimmte Umwandlungsprozesse in der Atmosphäre bei hohen Temperaturen und intensiver Sonneneinstrahlung gebildet. Das ist besonders im Frühjahr und im Sommer der Fall.

5. Bewertung

Bei den recherchierten Schadstoffen (SO_2 , NO_x , CO , H_2S) handelt es sich um anorganische Reizgase. Sie wirken in bestimmten Konzentrationen und Zeiträumen schädigend auf Pflanzen, Tiere, Menschen und auch auf anorganisches Material (z.B. Bauwerke). Die genauen Wirkungs-Dosis-Beziehungen sind noch weitgehend unerforscht. Die Ableitung von Zusammenhängen zwischen erhöhten Schadstoffkonzentrationen und Schädigungen kann deswegen nur auf empirischer Basis erfolgen. Zwischen den Verlauf der Immissionskonzentrationen und dem zeitlichen Auftreten bzw. der Stärke der Schädigungen an den Kunstgegenständen im Grünen Gewölbe sind mit mathematisch-statistischen Mitteln eventuelle Zusammenhänge zu finden. Im Folgenden wird auf Besonderheiten und Schlußfolgerungen aus den in Pos. 3 tabellarisch erfaßten Daten hingewiesen.

Die jährlichen Mittel von SO_2 (Tab. 1) sind relativ konstant. Die Unterschiede zwischen den beiden Meßstellen sind gering. Eine infolge verringerter Emissionen zu erwartende Abnahme nach 1989 zeigt sich tendenziell.

Im Verlauf der Monatsmittel von SO_2 (Tab. 2) werden die winterlichen Maxima deutlich, die um das ca. 2 - 5fache über den Sommerwerten liegen. Die Werte der am nächsten zum Grünen Gewölbe gelegenen Meßstelle Wiesentorstraße sind meist höher. Daß dies nicht eine durchgängige Tendenz darstellt, wird in der statistischen Auswertung (Tab. 3) sichtbar. In den Jahren 1986/87 waren die Unterschiede gering, z.T. lagen an der Reichenbachstraße die Konzentrationen höher. Ab 1988 sind die Werte an der Wiesentorstraße bis zum Doppelten höher.

Besonders in den Wintermonaten treten häufig kurzzeitige (kleiner 1 Tag) Spitzenwerte, bzw. Episoden (Tab. 4) mit im Mittel sehr hohen Konzentrationen über dem zulässigen Immissionswert IW1 nach TA-Luft ($140 \mu\text{g}/\text{m}^3$) auf. Solche Extremsituationen traten besonders in den Wintermonaten der Jahre 1981 bis 1983 auf. Als Monat der größten Häufigkeit wurde der Januar (Maxima zwischen 13. und 22.1.) ermittelt. Diese Episoden dauerten in der Regel nicht länger als eine Woche, wobei es Einzelfälle bis zu 3 Wochen gab. Die dargestellten Episoden kennzeichnen großräumige Situationen, die für das gesamte Stadtgebiet von Dresden als charakteristisch angesehen werden können.

Die generelle Situation der Luftqualität in der Stadt Dresden wird aus einem Vergleich der Werte in Tabelle 5 deutlich. Die zulässigen Immissionskonzentrationen werden im Mittel nicht überschritten. Im Vergleich zu westdeutschen Großstädten liegt jedoch in Dresden die SO_2 -Konzentration um das ca. 4fache und der Schwebstaubgehalt um das ca. Doppelte höher (1991). NO_2 liegt weit unter dem Durchschnitt und CO im Bereich des Mittelwertes, so daß hiervon keine Wirkungen zu erwarten sind. Auch Ozon liegt im Bereich des Mittelwertes, wobei kurzzeitige Spitzenwerte nicht auszuschließen sind (Tab. 6). So können im Tagesmittel die Konzentrationen um das ca. 4fache und im Stundenmittel bis zum ca. 7fachen über dem Jahresmittelwert liegen. Diese Spitzen sind unter den Bedingungen in Deutschland sowohl in städtischen als auch ländlichen Bereichen normal. Nach 1989 trat ein signifikanter Anstieg der Ozon- und Stickoxidwerte ein, was seine Ursache vor allem in den stark zugenommenen verkehrsbedingten Emissionen hat.

Die in Tabelle 7 dargestellten Monatsmittel der verschiedenen Immissionsparameter zeigen ausgeprägte jahreszeitlich bedingte Schwankungen. Maxima traten für SO_2 , CO, NO, NO_2 und Schwebstaub vor allem in den Wintermonaten als Folge der meteorologischen Verhältnisse und des erhöhten Emissionsaufkommens (Verbrennung fossiler Brennstoffe) auf. Bei O_3 ist das Maximum im Frühjahr und im Sommer zu beobachten. Kurzzeitige Schwankungen liegen z.T. erheblich über den Monatsmittelwerten.

6. Bemerkungen

Die auszugsweise Vervielfältigung des Prüfberichtes bedarf der schriftlichen Genehmigung der ERGO Umweltinstitut GmbH.

7. Institutionen

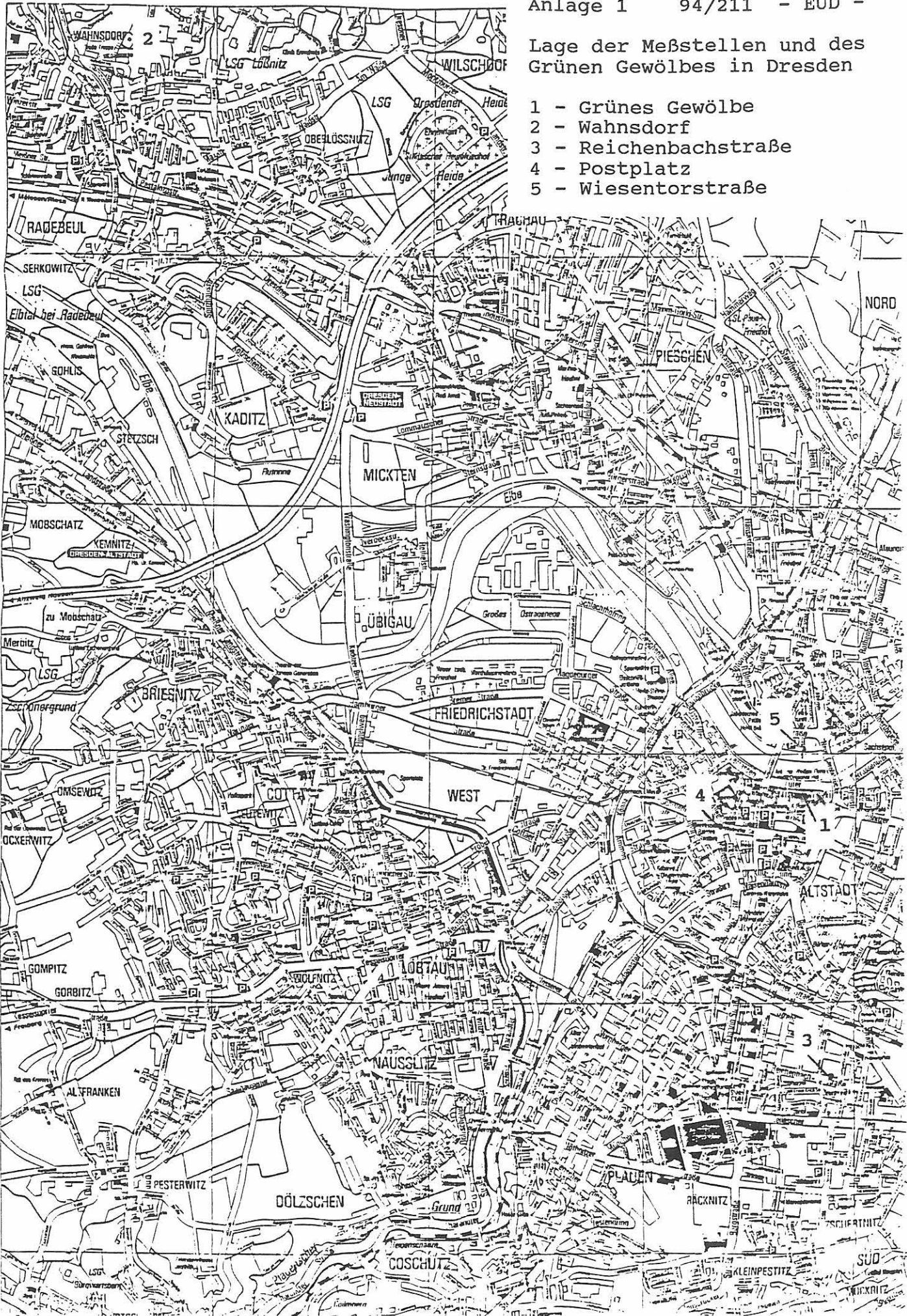
- A Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Abteilung I,
Wasastraße 50, 01445 Radebeul
- B Stadtverwaltung Dresden, Amt für Umweltschutz, Dezernat Umwelt,
Theaterstraße 13, 01067 Dresden
- C Technische Universität Dresden, Institut für
Umweltverfahrenstechnik und Thermische Verfahrenstechnik
Mommsenstraße 13, 01069 Dresden
- D Institut für Pflanzenchemie und Holzchemie der Technischen
Universität Dresden, Piener Straße 21, 01737 Tharandt
- E Staatliches Umweltfachamt Radebeul, Abteilung Immissionsschutz,
Wasastraße 50, 01445 Radebeul

8. Quellen

- [1] Wotte, Löttsch: Übersichtsstudie zur Luftqualität in Dresden,
Technische Universität Dresden, Institut für Umweltverfahrens-
technik und Thermische Verfahrenstechnik, 10.03.1992
- [2] Berger: Katalog der Episoden mit hohen SO₂-Konzentrationen,
Meteorologisches Observatorium Wahnsdorf, Radebeul 1990

Lage der Meßstellen und des Grünen Gewölbes in Dresden

- 1 - Grünes Gewölbe
- 2 - Wahnsdorf
- 3 - Reichenbachstraße
- 4 - Postplatz
- 5 - Wiesentorstraße



Anhang III (ISC)

- III.1. Glassensorergebnisse
- III.2. Präparation der Modellemailproben (MDS 8)
- III.3. Überblick den Probenaustausch
- III.4. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben vor Bewitterung
- III.5. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben nach Bewitterung
- III.6. FT-IR-Reflexionsmessungen
- III.7. Rasterelektronenmikroskopische Dokumentation der Schadensphänomene an Modellemailproben

III. 1. Glassensorergebnisse

Meßpositionen im Grünen Gewölbe 1994/1995					
Expositions- Zeitraum	Sensor-Nr.	Raum	Meßstelle	Beschreibung	ΔE
2.3.94-26.5.94	940391	Außenfassade	Fenster- Außenfläche	in Nähe der Luftansaugung	0.118
2.3.94-14.2.95	940401	"	"	"	0.069
2.3.94-26.5.94	940411	Klimaanlage vor Filter	im Luftschacht	direkt vor den Taschenfiltern	0.032
2.3.94-14.2.95	940421	"	"	"	0.143
2.3.94-26.5.94	940431	Klimaanlage nach Filter	im Luftschacht	direkt hinter den Taschenfil.	0.021
Probenausfall	940441	"	"	"	—
2.3.94-26.5.94	940451	Depotraum	Raummitte	Stirnseite der Mittelvitrine	0.008
2.3.94-26.5.94	940461	"	Glasmittelvitrine	mittleres Regalfach	0.008
2.3.94-15.11.94	940471	"	"	"	0.031
2.3.94-26.5.94	940481	"	Panzerschrank	mittlerer Boden	0.271
2.3.94-15.11.94	940491	"	"	"	0.313
2.3.94-26.5.94	940501	"	Glasschrank	mittlerer Boden	0.112
2.3.94-15.11.94	940511	"	"	"	0.380
3.3.94-14.2.95	940521	Grüner Raum	Silberwand	neben der großen Opalglas- Pilgerflasche	0.045
3.3.94-14.2.95	940531	"	"	"	0.036

Meßpositionen im Grünen Gewölbe 1994/1995

Expositions- Zeitraum	Sensor-Nr.	Raum	Meßstelle	Beschreibung	ΔE
3.3.94-14.2.95	940541	Grüner Raum	Silberwand	neben Akeleipokal nahe Tür	0.031
3.3.94-14.2.95	940551	Roter Raum	Obeliscus-Vitrine	links auf dem Sockel	0.044
3.3.94-14.2.95	940561	"	"	"	0.039
3.3.94-14.2.95	940571	"	"	"	0.043
3.3.94-26.5.94	940581	"	"	"	0.017
3.3.94-23.2.95	940591	"	Vitrine "3 Lebensalter"	hinter dem Holzaufbau in mittlerer Höhe	0.038
3.3.94-23.2.95	940601	"	"	"	0.040
3.3.94-23.2.95	940611	"	"	"	0.041
3.3.94-26.5.94	940621	"	"	"	0.016
3.3.94-23.2.95	940631	Grüner Raum	Serpentin-Vitrine	unter dem Sockelaufbau	0.708
3.3.94-14.2.95	940641	"	"	"	0.807
3.3.94-14.2.95	940651	"	"	"	0.766
3.3.94-26.5.94	940661	"	"	"	0.221
3.3.94-23.2.95	940671	Gelber Raum	an der Raumwand auf Bewegungssensor	hinten links	0.067
3.3.94-26.5.94	940681	"	"	vorne links	0.037

Meßpositionen im Grünen Gewölbe 1994/1995

Expositions- Zeitraum	Sensor-Nr.	Raum	Meßstelle	Beschreibung	ΔE
3.3.94-23.2.95	940691	Roter Raum	an der Raumwand auf Bewegungssensor	hinten rechts	0.046
3.3.94-26.5.94	940701	"	"	vorne rechts	0.027
3.3.94-23.2.95	940711	Blauer Raum	"	hinten links	0.047
3.3.94-26.5.94	940721	"	"	vorne links	0.021
3.3.94-23.2.95	940731	Grüner Raum	"	hinten rechts	0.033
3.3.94-26.5.94	940741	"	"	vorne rechts	0.018
3.3.94-23.2.95	940751	Roter Raum	Kaffeezeug-Vitrine	unter den Etageren	0.715
3.3.94-23.2.95	940761	"	"	"	0.758
3.3.94-23.2.95	940771	"	"	"	0.775
3.3.94-23.2.95	940781	"	Vitrine "Dinglinger Schalen"	auf dem Sockel	größer 1
3.3.94-23.2.95	940791	"	"	"	größer 1
3.3.94-23.2.95	940801	"	"	"	größer 1
3.3.94-23.2.95	940811	Gelber Raum	Kirschkern-Vitrine	seitlich auf dem oberen Regalboden	0.769
3.3.94-23.2.95	940821	"	"	"	0.772
3.3.94-23.2.95	940831	"	Vitrine "Sophienanhänger"	seitlich unter dem Präsentiergestell	0.289

Meßpositionen im Grünen Gewölbe 1994/1995

Expositions- Zeitraum	Sensor-Nr.	Raum	Meßstelle	Beschreibung	ΔE
3.3.94-23.2.95	940841	Gelber Raum	Vitrine "Sophienanhänger"	seitlich unter dem Präsentiergestell	0.382
3.3.94-14.2.95	940851	Roter Raum	Vitrine "Großmogul"	auf Tischkante hinter dem Aufbau	0.657
3.3.94-14.2.95	940861	"	"	"	0.652
3.3.94-14.2.95	940871	"	"	"	0.646
3.3.94-26.5.94	940881	"	"	"	0.389
18.8.94-14.2.95	942451	Grüner Raum	Serpentin-Vitrine	unter dem Sockelaufbau	0.368
18.8.84-14.2.95	942461	"	"	"	0.416
18.8.94-14.2.95	942471	"	"	"	0.427
18.8.94-14.2.95	942481	Roter Raum	Vitrine "Großmogul"	auf Tischkante hinter dem Aufbau	0.528
18.8.94-14.2.95	942491	"	"	"	0.560
18.8.94-14.2.95	942501	"	"	"	0.507
18.8.94-15.11.94	942511	Depotraum	Panzerschrank	mittlerer Boden	0.383
18.8.94-15.11.94	942521	"	"	"	0.274
18.8.94-15.11.94	942531	"	"	"	0.307
18.8.94-15.11.94	942541	"	Glasmittelvitrine	mittleres Regalfach	0.009

Meßpositionen im Grünen Gewölbe 1994/1995

Expositions- Zeitraum	Sensor-Nr.	Raum	Meßstelle	Beschreibung	ΔE
18.8.94-15.11.94	942551	Depotraum	Glasmittelvitrine	mittleres Regalfach	0.009
18.8.94-15.11.94	942561	"	"	"	0.013
28.10.94-14.2.95	942571 *	neuer Depotraum I im Schloß	Elfenbeinrelief		0.051
28.10.94-14.2.95	942581 *	"	Perlmutterkästchen		0.034
28.10.94-14.2.95	942591 *	"	Elfenbeinsammlung		0.002
28.10.94-14.2.95	942601 *	"	Raum		0.015
28.10.94-14.2.95	942611 *	neuer Depotraum II im Schloß	Klimavitrine		0.080
28.10.94-14.2.95	942621 *	"	Metallregal		0.025
28.10.94-14.2.95	942631 *	"	Bergkristall		0.007
28.10.94-14.2.95	942641 *	"	Müllerrelief		0.022
	Bei den mit " * " gekennzeichneten Glassensoren besteht durch nachträglich festgestellte unsachgemäße Lagerung vor Expositions- beginn die Möglichkeit verfälschter Korrosionswerte.				

III. 2. Präparation der Modellemailproben (MDS 8)

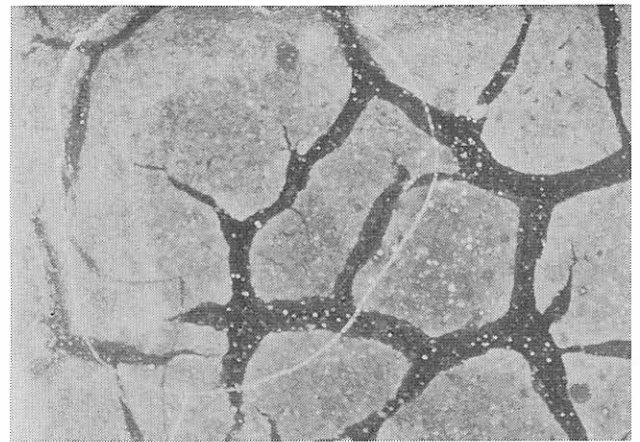
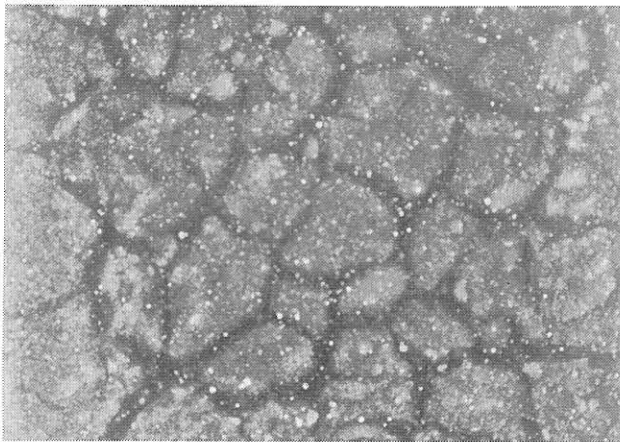
Proben-Nr.	Emailschichtdicke [mm]	Abkühlbedingungen	Rißnetz
1 B	0,5	auf feuchten Lappen legen	nein
2 B	0,5	auf feuchten Lappen fallen lassen	nein
3 B	0,5	auf feuchten Lappen andrücken	ja, gering
4 B	0,5	auf feuchten Lappen andrücken	ja, gering
5 B	0,5	auf nassen Lappen fallen lassen	ja, schuppig
6 B	0,5	auf nassen Lappen fallen lassen	ja, schuppig
7 B	0,5	auf nassen Lappen andrücken	ja, stark
8 B	0,5	auf nassen Lappen andrücken	ja, stark
9 B	0,25	auf kalte Keramikplatte legen	nein
10 B	0,25	auf kalte Keramikplatte legen	nein
11 B	0,375	auf kalte Keramikplatte legen	nein
12 B	0,375	auf kalte Keramikplatte legen	nein
13 B	0,5	auf nassen Lappen fallen lassen	ja, schwach
14 B	0,5	auf nassen Lappen fallen lassen	ja, schwach
15 B	0,5	auf nassen Lappen fallen lassen	ja, schuppig
16 B	0,5	auf nassen Lappen fallen lassen	ja, schuppig
17 B	0,375	auf kalte Keramikplatte legen	nein

III. 3. Überblick über Probenaustausch

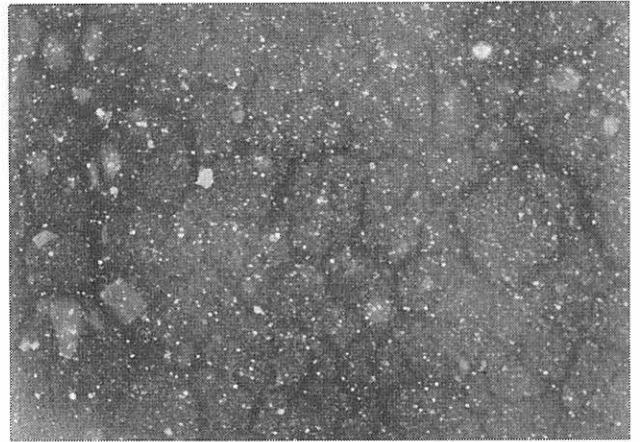
MGM 2 (hergestellt bei BAM)				MDS 8 (hergestellt im ISC)			
Probenanzahl				Probenanzahl			
1	8	3	----- für BAM -----	4	3	3	
2	3	2	----- für ISC -----	3	2	2	
3	11	5	Gesamtanzahl	7	5	5	

oR = ohne Risse
 mR = mit Rissen
 mR* = mit Rissen und Kalkmilchbehandlung

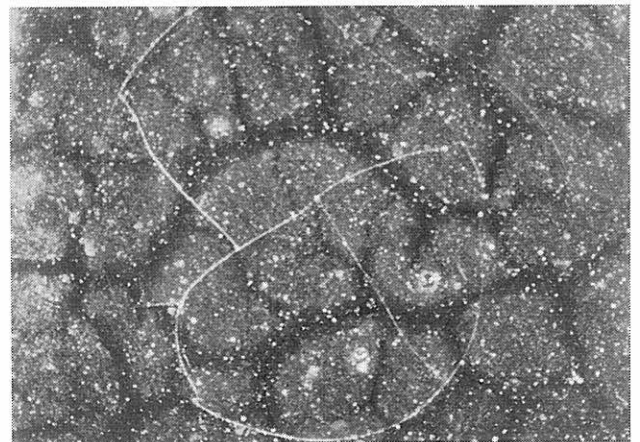
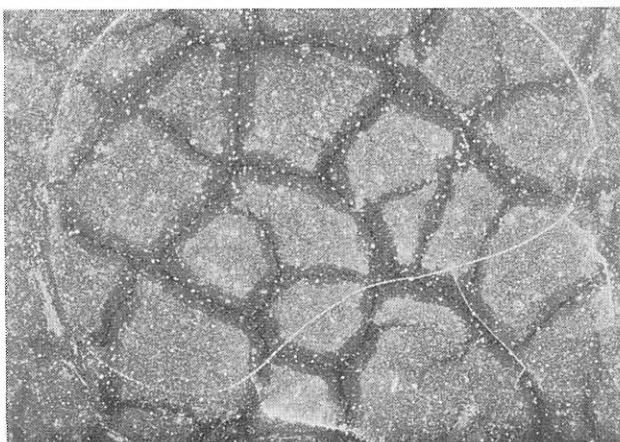
III. 4. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben vor Bewitterung



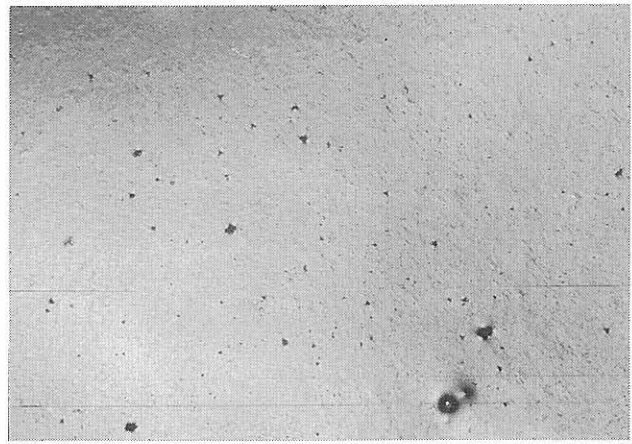
*Bilder 1 und 2
Probe MGM 2/12 G (links) und Probe MGM 2/7 G (rechts); sechsfache Vergrößerung*



*Bilder 3 und 4
Probe MDS 8/12 B (links) und Probe MGM 2/10 G (rechts); sechsfache Vergrößerung*



*Bilder 5 und 6
Probe MGM 2/8 G (links) und Probe MGM 2/6 G (rechts); sechsfache Vergrößerung*

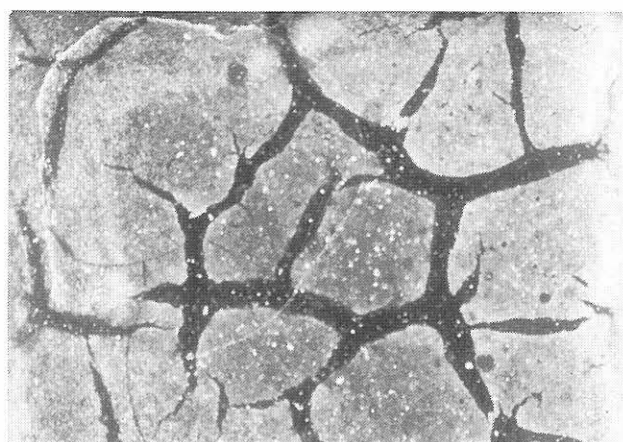
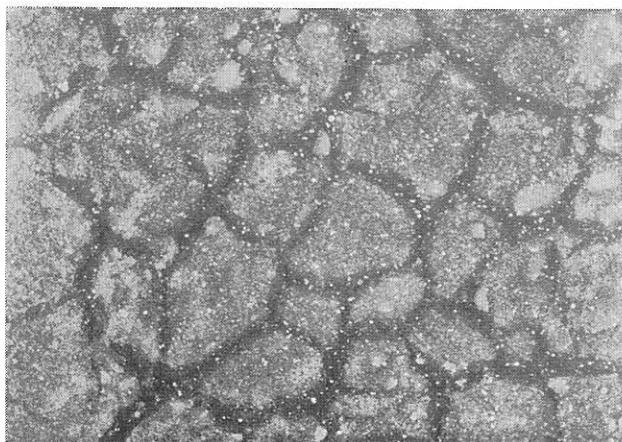


Bilder 7 und 8

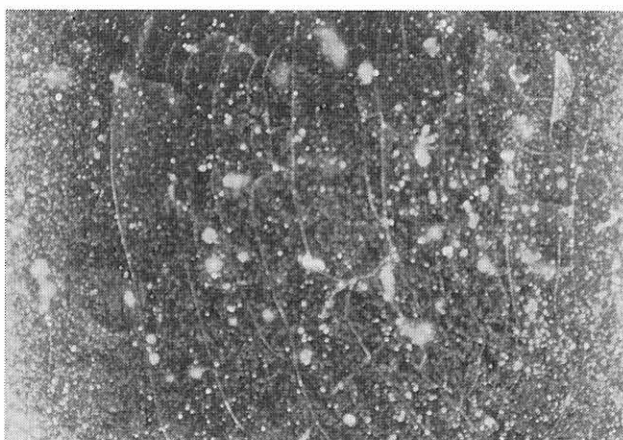
Probe MDS 8/10 B (links, 6fache Vergrößerung) und Probe MDS 8/2 B (rechts, 25fache Vergrößerung)

Die Proben MGM 2/2 G*, MDS 8/4 B und 14 B sowie 8 B* sind im Berichtsteil in den Bildern 21 bis 23 und 25 dargestellt.

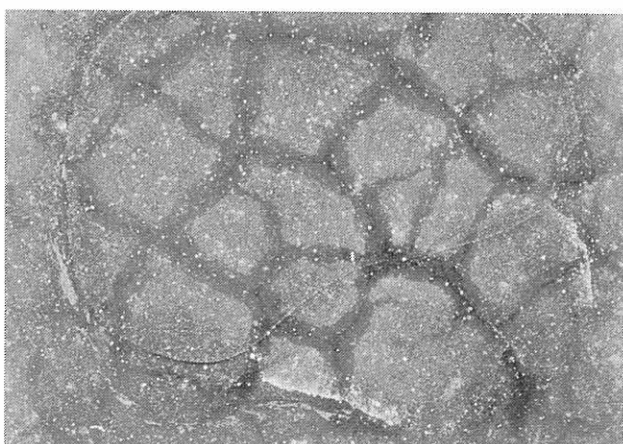
III. 5. Lichtmikroskopische Dokumentation der Modellemailproben nach Bewitterung



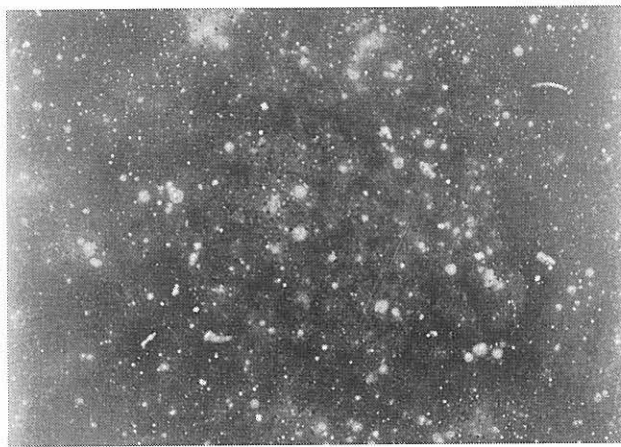
*Bilder 1, 2
Probe MGM 2/12 G (links) und Probe MGM 2/7 G (rechts); sechsfache Vergrößerung*



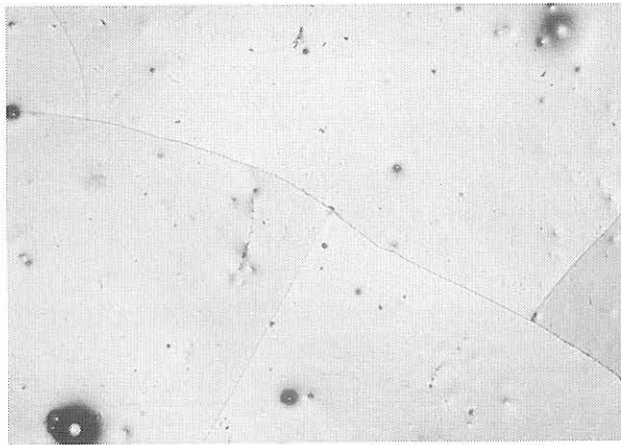
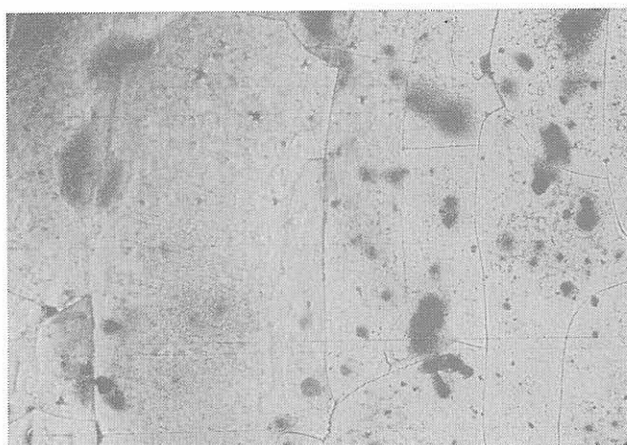
*Bilder 3 und 4
Probe MDS 8/12 B (links) und Probe MDS 8/6 B (rechts); sechsfache Vergrößerung*



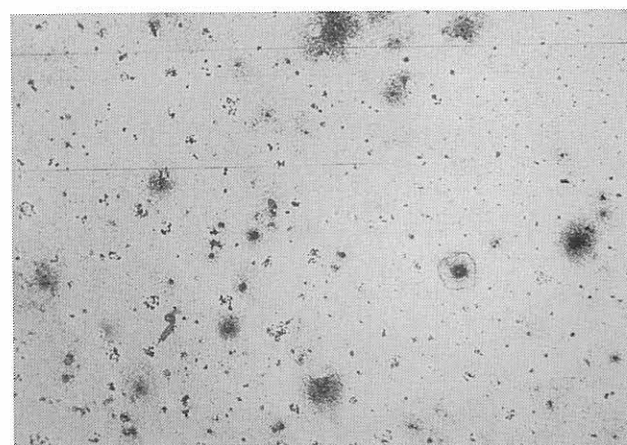
*Bilder 5, 6
Probe MGM 2/10 G (links) und Probe MGM 2/8 G (rechts); sechsfache Vergrößerung*



Bilder 7, 8
 Probe MGM 2/6 G (links) und Probe MDS 8/10 B (rechts); sechsfache Vergrößerung

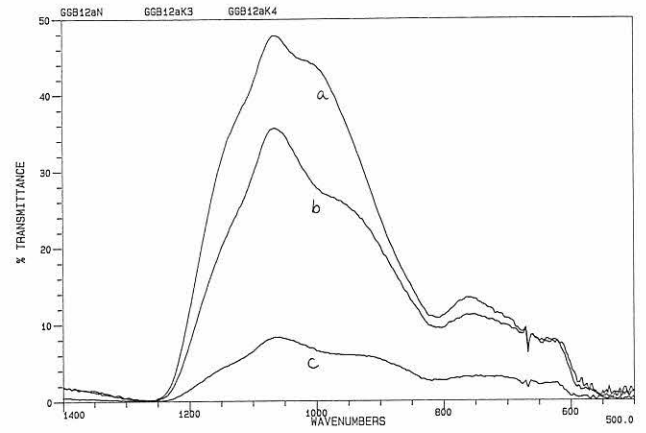
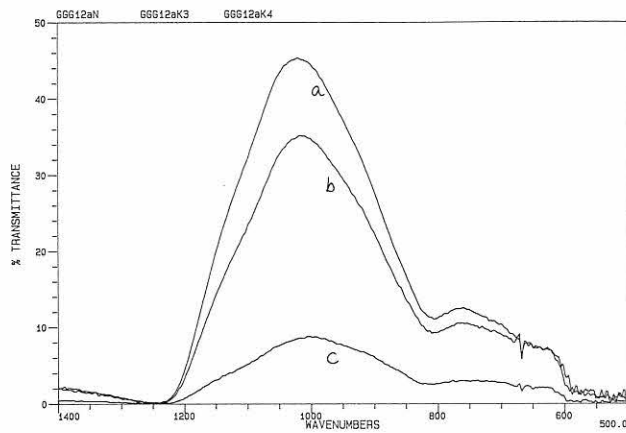


Bilder 9, 10
 Probe MDS 8/6 B (links, 6,5 d Klima D) und Probe MGM 2/6 G (rechts, 6,5 d Klima E); 25fache Vergrößerung

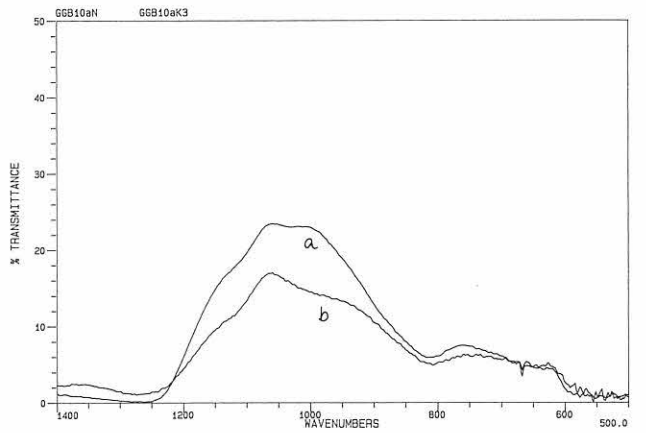
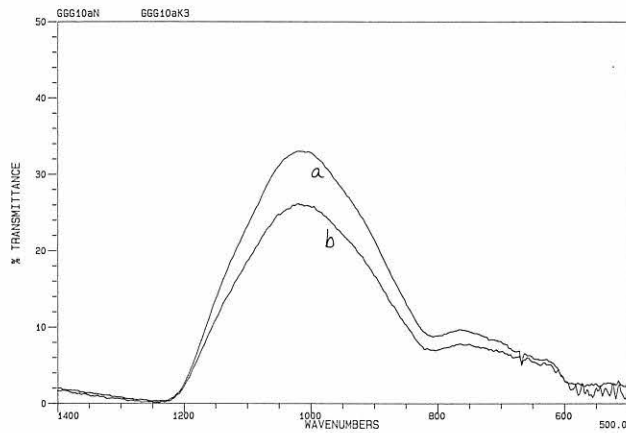


Bilder 11 und 12
 Probe MDS 8/10 B (links, 6,5 d Klima E); 50fache Vergrößerung und Probe MDS 8/8 B (rechts, 6,5 d Klima E); 100fache Vergrößerung

III. 6. FT-IR-Reflexionsmessungen



Bilder 1 und 2
Proben MGM 2/12 G (links) und MDS 8/12 B (rechts) in Reflexion
a: unbewittert; b: 6,5 d Klima D; c: 14,5 d Klima D



Bilder 3 und 4
Proben MGM 2/10 G (links) und MDS 8/10 B (rechts) in Reflexion
a: unbewittert; b: 6,5 d Klima E

III. 7. Rasterelektronenmikroskopische Dokumentation der Schadensphänomene an Modellemailproben

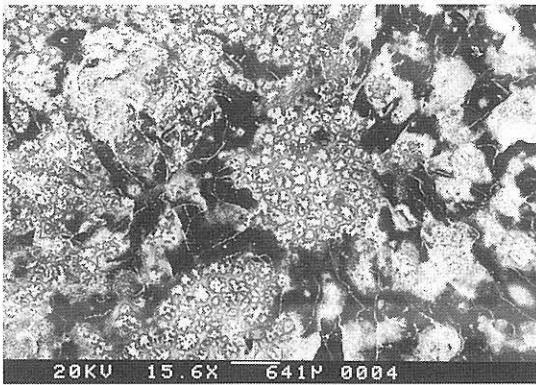


Bild 1

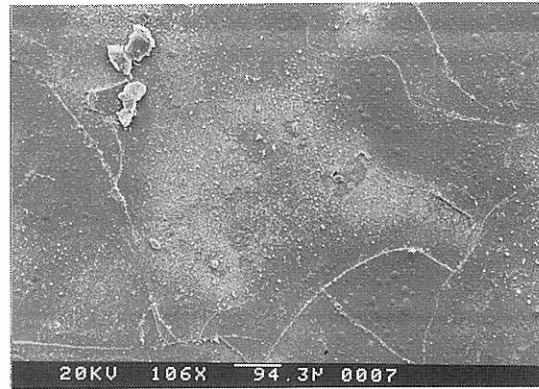


Bild 2

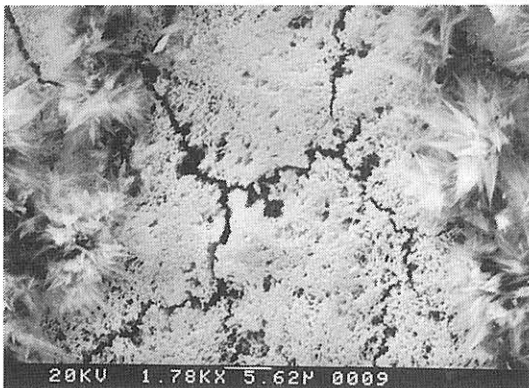


Bild 3

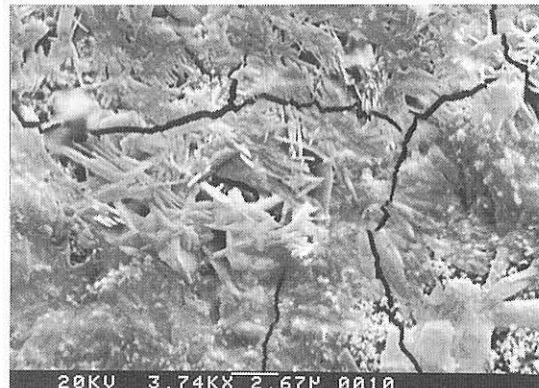


Bild 4

Bilder 1 bis 4: *Modellemail MDS 8/8 B* nach Bewitterung in Klima E (6,5 d)*

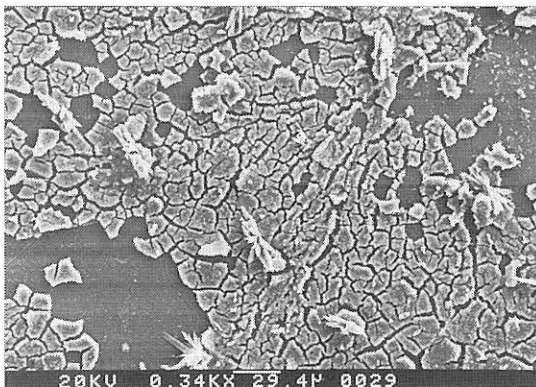


Bild 5

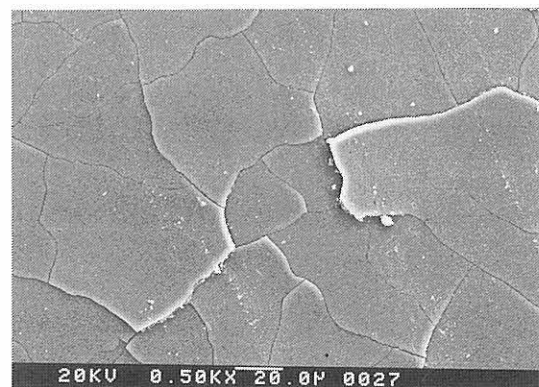


Bild 6

Bilder 5 bis 6: *Bewittertes (Klima E) Modellemail MDS 8 vor und nach mechanischer Reinigung mit Pinsel*

**Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)**

**Federal Institute for
Material Research and Testing**

**Institut Fédéral pour la
Recherche et l'Essai des Matériaux**

Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
☒ D-12200 Berlin

Telefon (0 30) 81 04-0
Telefax (0 30) 8 11 20 29
Telex 1 83 261 bamb d

- *Berichte*
- *Gutachten*
- *Zulassungen*
- *Zertifikate*
- *Tagungspapiere*
- *Prüfungszeugnisse*
- *Prüfstellenanerkennungen*

