

Möglichkeiten der schonenden Abnahme von Silbersulfid auf fragilen Silberobjekten

Erprobung von Restaurierungsmethoden für den Merkel'schen Tafelaufsatz von 1549 aus dem Rijksmuseum Amsterdam

Sophie Hoffmann

Silberobjekte, die mit schwefelhaltigen Luftschadstoffen oder umgebenden Materialien reagieren, können eine Silbersulfidschicht auf ihrer Oberfläche bilden. So auch festzustellen beim Merkel'schen Tafelaufsatz von Wenzel Jamnitzer aus dem Jahr 1549. Die dort vorhandenen Naturabgüsse sind jedoch zu zerbrechlich, um die Silbersulfidschicht auf gewöhnliche, mechanische Art zu entfernen. Dieser Artikel behandelt verschiedene Methoden der Abnahme von Silbersulfidschichten auf fragilen Objekten, basierend auf meiner Diplomarbeit aus dem Jahr 2011 in Zusammenarbeit mit dem Rijksmuseum Amsterdam und der Fachhochschule Potsdam. Erprobt wurden die Seifenkrautwurzelreinigung, der Universalreiniger SurTec 104, zwei Säuren, die elektrolytische Reduzierung, ein Lasergerät sowie die Reduzierung im Atmosphärendruckplasma. Testreihen an Probenplättchen und Naturabgüssen ergaben, dass die elektrolytische Reduzierung mit einem speziell entwickelten Stift am vielversprechendsten ist.

Ways of gently removing silver sulphide from fragile objects. Testing conservation methods in the case of the Merkel centrepiece of 1549 in Amsterdam's Rijksmuseum

Silver objects react with sulphurous air pollutants and vapours from surrounding materials, forming a silver sulphide layer on their surface. This also applies to Wenzel Jamnitzer's masterpiece of 1549. His casts directly from nature are too fragile, however, to be treated by standard cleaning methods. This article discusses various techniques for removing silver sulphide layers from fragile objects. It is based on the author's diploma thesis of 2011, in cooperation with the Rijksmuseum Amsterdam and the Fachhochschule Potsdam. Cleaning tests were done on small silver plates and reproductions of natural casts, including dried soapwort roots, SurTec 104, two acids, electrolytic reduction, laser cleaning, and reduction by atmospheric pressure plasma. Electrolytic reduction using a customized pen performed best.

Einleitung

Ein besonderer Schatz historischer Goldschmiedekunst ist der von Wenzel Jamnitzer gefertigte Merkel'sche Tafelaufsatz, den er 1549 dem Rat der Stadt Nürnberg für 1228 Gulden in Rechnung stellte. Die Goldschmiedearbeit wurde im Auftrag der Stadt als ein mögliches Geschenk für Kaiser Karl V. anlässlich eines geplanten Besuches geschaffen. Der Tafelaufsatz war als Schmuck für festlich gedeckte Tische gedacht und konnte auch als Fruchtschale gebraucht werden. Es handelt sich um ein etwa ein Meter hohes Prunkgeschirr mit einem schmalen Fuß, der sich über einem Schaft in Form einer Frauenfigur, die „Mutter Erde“ darstellend, zu einer breiten Schale öffnet und mit zahlreichen silbernen Abgüssen von Blumen, Pflanzen und Kleintieren verziert ist. Der Merkel'sche Tafelaufsatz ist heute im Besitz des Rijksmuseums Amsterdam (Abb. 1).

Eine Besonderheit des Tafelaufsatzes sind unter anderem seine zahlreichen Naturabgüsse. Der Begriff „Naturabguss“ steht für die im 16. und 17. Jahrhundert beliebten Abgüsse von diversen Tieren, meist Schlangen, Salamander, Kröten, Krebse, Käfer und Pflanzen, die vor allem von Goldschmieden und Keramikern hergestellt wurden. Man bediente sich bei der Herstellung von Naturabgüssen der Technik der „verlorenen Form“, verzichtete dabei aber auf das Modellieren in Wachs und bedeckte die „Naturalien“ direkt mit der Ab-

formmasse. Beim Brennen der Form wurden sie „geopfert“, d. h. ausgebrannt, worauf man in den Hohlraum das flüssige Silber gießen konnte.¹

Wenzel Jamnitzer (1508–1585) war ein in Nürnberg tätiger Goldschmied, der diese Technik häufig und geschickt angewandt hat.² Wie gut er und auch sein Bruder Albrecht die Kunst der Naturabgüsse beherrschten, zeigt ein Zitat von Johann Neudörfer, einem Freund der Familie: „[...] was sie aber von Thierlein, Würmlein, Kräutern und Schnecken von Silber giessen, und die silbernen Gefässe damit zieren, das ist vorhin nicht erhört worden. Wie sie mich dann mit einer ganzen silbernen Schnecke, von allerlei Blümlein und Kräutlein gegossen, verehret haben, welche Blättlein und Kräutlein also subtil und dünn sind, dass sie auch ein Anblasen wehig macht, aber in dem allen geben sie Gott allein die Ehre.“³

Auf dem Merkel'schen Tafelaufsatz sind die silbernen Naturabgüsse vor allem auf den Fuß, den Kranz über dem Kopf der Schaftfigur und den krönenden Blumenstrauß konzentriert (Abb. 2–5). Den Rand der Schale dekorieren kleine farbig gefasste Schlangen und zarte Pflanzen. Das heutige Erscheinungsbild des Silbers der ungefassten zarten Blüten, Blätter und Tiere ist von einer unregelmäßig schwarzen Anlaufschicht geprägt, die die Ästhetik des Objektes stark beeinträchtigt.

Dieses Schadensbild stellt eine besondere Herausforderung für die Restaurierung dar, da die fragilen Silbergussteile



1
Gesamtansicht vom Mer-
kel'schen Tafelaufsatz, Wenzel
Jamnitzer, Nürnberg 1549, Inv.-
Nr.: BK-17040-A, Rijksmuseum
Amsterdam



2
Detailaufnahme vom Mer-
kel'schen Tafelaufsatz, Fuß mit
zahlreichen Naturabgüssen in
Silber



3
Detailaufnahme vom
Merkel'schen Tafel-
aufsatz, Blumen-
kranz aus silbernen
Naturabgüssen

nicht ohne weiteres von der Silbersulfidschicht befreit werden können.⁴ Aufgrund ihrer Zerbrechlichkeit ist eine gewöhnliche mechanische Reinigung mit einer Calciumcarbonatpaste nicht möglich. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen im Vorfeld der Restaurierung des Tafelaufsatzes lag daher in der Suche nach einer schonenden nasschemischen bzw. elektrochemischen und damit zerstörungssarmen Freilegungsmethode der Silbergesteile. Die im Rahmen der Diplomarbeit getesteten Methoden sollen hier nun in gekürzter Form vorgestellt werden.

Referenzproben

Als Basis für die Suche nach der geeigneten Restaurierungsmethode wurden Referenzproben hergestellt. Für den Vergleich der verschiedenen Reinigungstechniken benötigte man zunächst in Maß, Gewicht und Legierung identische, silberne Testplättchen. Zur Erprobung der Übertragbarkeit von Freilegungsmethoden auf die fragilen Teile dienten extra angefertigte Abgüsse von Pflanzen in Silber.

Die Nachgüsse wurden in einer Edelmetallgießerei in Amsterdam im Vakuumgießverfahren angefertigt.⁵ Mithilfe eines Wärmespatels setzte man an den Pflanzen dünne Wachskanäle an und befestigte diese auf einem Gießbaum in einer Küvette. Das Gefäß wurde mit einer speziellen Einbettmasse gefüllt und anschließend getrocknet, indem die Form im Ofen bei Temperaturen zwischen 600 °C und 750 °C ausbrannte. Dabei verbrannten auch die eingebetteten Pflanzen. Durch Injektionshitze brachte man dann eine zuvor berechnete Menge Silber zum Schmelzen. Der Ofen erzeugt ein Vakuum, wodurch das Silber in die Hohlräume der Küvette fließt. Nach einer Abkühlzeit von 10 Minuten kam die Form in ein Wasserbad, wobei sich die Einbettmasse auflöste. Abschließend wurde der Abguss vom Gießbaum entfernt und mit Sandstrahlgerät nachgereinigt (Abb. 6).



4
Detailaufnahme vom
Merkel'schen Tafel-
aufsatz, krönender
Blumenstrauß aus
silbernen Naturab-
güssen

5
Detailaufnahme vom
Fuß des Mer-
kel'schen Tafelauf-
satzes, Abguss eines
Krebsses, darüber
eine Wanze (schwarz
angelaufen)



Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnte festgestellt werden, dass die originalen Abgüsse eine Feinsilberschicht besitzen.⁶ Diese Schicht sollte für die bessere Vergleichbarkeit auch auf den Probeplättchen erzeugt werden. Daher glühte man die Silberplättchen mehrfach aus und kochte sie anschließend in verdünnter Schwefelsäure ab. Bei den für die Testreihen angefertigten Naturabgüssen war dieser Schritt nicht notwendig, da sie direkt aus Feinsilber gegossen wurden.



6
Rekonstruierter Naturabguss
nach dem Gießen



7
Rekonstruierter Naturabguss
nach dem künstlichen Erzeu-
gen der Silbersulfidschicht



8
Rekonstruierter Naturabguss
nach der Laserbehandlung

Weiterhin wurde auf den Probestücken durch Reaktion mit Schwefeldampf im Exsikkator eine künstliche Silbersulfidschicht erzeugt.⁷ Eine solche Silbersulfidschicht verhält sich allerdings anders als die natürlich und langsam gewachsene auf dem Objekt. Durch die schnelle Erzeugung einer Korrosionsschicht sind die Eigenschaften der gewachsenen Schicht lediglich nachzuempfinden, jedoch auf keinen Fall genau nachzubilden (Abb. 7 und 8).

Testreihen und Auswertungsmethoden

In den Versuchen kamen folgende Techniken zum Einsatz: Seifenwurzellösung, Universalreiniger SurTec 104, Säurelösungen, punktuelle elektrolytische Reduzierung und Elektrolyse im Bad, Laserreinigung und Reduzierung im Atmosphärendruckplasma. Alle Ergebnisse wurden untereinander verglichen und ihre Übertragbarkeit auf das Objekt getestet.

Die Bewertung der Freilegungstechniken erfolgte mit unterschiedlichen Methoden. Die Probeplättchen wurden jeweils nach dem mehrfachen Ausglühen, dem Korrodieren im Exsikkator und nach der Silbersulfidabnahme mit einer Feinwaage mit der Genauigkeit von 10^{-5} Gramm gewogen. Die Differenzen zwischen ausgeglühtem und angelaufenem Zustand veranschaulichten die Gewichtszunahme durch die entstandene Silbersulfidschicht. Die Unterschiede im Gewicht vor dem Anlaufen und nach der Reinigung ließen auf Materialverlust schließen. Alle Teststücke wurden vor und nach der Behandlung fotografisch dokumentiert. Zudem entstanden auch Aufnahmen unter dem Mikroskop. Zur Bewertung des Einflusses jeder Methode auf das Material fertigte man Querschliffe von Testplättchen an. Für genaue Oberflächenbetrachtung und Elementanalysen kam das Rasterelektronenmikroskop (REM) mit EDX-Einheit (*energiedispersive Röntgenanalyse*) zum Einsatz.

Begonnen wurde mit den zwei schonendsten, nasschemischen Techniken, dem Versuch der Freilegung durch ein Seifenwurzelsbad und dem Universalreiniger SurTec 104. Diese zwei Versuchsreihen blieben jedoch ohne nennenswerten Erfolg und werden in diesem Artikel nicht weiter betrachtet.

Testreihe Säurelösung

Die chemische Abnahme von Silbersulfid durch Säurelösungen findet in Restaurierungswerkstätten noch immer Verwendung, auch wenn sie in Bezug auf eventuelle Rückstände auf dem Objekt mit Vorsicht zu gebrauchen ist. Die Chemikalien in den Säuren reagieren mit dem schwer löslichen Silbersulfid und wandeln es in wasserlösliche Silberkomplexe um. Typischerweise werden Komplexbildner wie Thioharnstoff, Thiosulfat, Thiocyanat oder Ammoniak eingesetzt. Oft sind zusätzlich Mineralsäuren wie Schwefel- oder Salzsäure enthalten.⁸

Neben dem herkömmlichen Silbertauchbad aus Thioharnstoff, Schwefelsäure, einem nichtionischen Tensid und destilliertem Wasser wurde für die Testreihen auch eine Säurelösung mit Ameisensäure, Thioharnstoff und Aceton verwendet. Das Aceton sollte dafür sorgen, dass sich die Lösung schnell verflüchtigt und nicht in Resten auf der Oberfläche verbleibt.⁹



9
Farbunterschied auf den Teststücken nach der Säurebehandlung, links Silbertauchbad, rechts Acetonlösung

Die Teststücke wurden sowohl mit getränkten Wattestäbchen behandelt als auch komplett in die Säure getaucht. Die Einwirkung erfolgte so lange, bis die Silbersulfidschicht entfernt war. Jeder Säurebehandlung folgten ein gründliches Spülen unter fließendem Wasser und die Trocknung mit Ethanol und Warmluft.

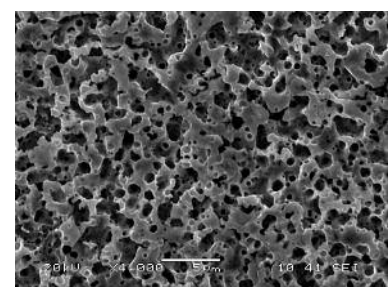
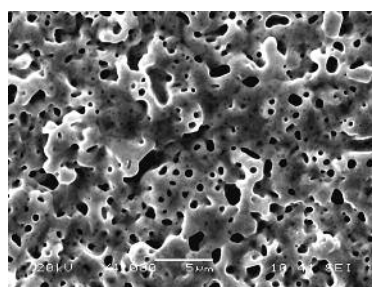
Auswertung Säurelösung

Zunächst fiel auf, dass sich die Abgüsse nach der Behandlung farblich voneinander unterschieden. Der mit dem gewöhnlichen Tauchbad behandelte Naturabguss erscheint leicht gelb bis rötlich, der Abguss aus der Acetonlösung eher gräulich (Abb. 9). Beide farblichen Ergebnisse sind im Bezug auf den Tafelaufsatz als nicht zufriedenstellend zu bewerten. Nach einem Monat zeigte sich auch auf den mit Silbertauchbad behandelten Testplättchen eine Verfärbung. Vermutlich führten, trotz gründlicher Nachbehandlung, chemische Rückstände in der porösen Silberoberfläche zu erneuten Korrosionserscheinungen.

Eines der Testplättchen wurde nach der Behandlung im Silbertauchbad unter dem Rasterelektronenmikroskop unter-

10
REM-Aufnahme, Oberflächentopografie eines unbehandelten Testplättchens

11
REM-Aufnahme, Oberflächentopografie eines im Silbertauchbad behandelten Testplättchens



sucht. Die Oberfläche ist ebenso porös wie die eines unbehandelten Probeplättchens, zeigt sich jedoch viel scharfkantiger und „zerfressener“. Die Elementmessung erwies, dass der Schwefel zwar vollständig entfernt wurde, die Oberflächenmorphologie aber deutlich erkennen lässt, dass sich die Säurelösung auch ins nicht korrodierte Silber „gefressen“ hat (Abb. 10 und 11). Diese Vermutung wird von den Wiegeergebnissen mit einem Gewichtsverlust von bis zu 3,66 mg bestätigt.

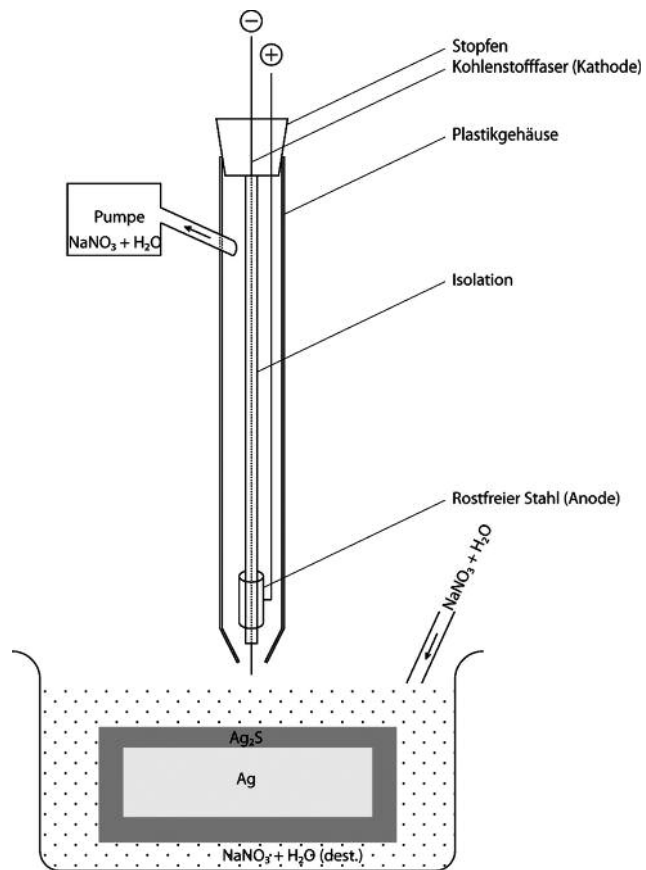
Testreihe elektrolytische Reduzierung

Die elektrolytische Reduzierung wurde als mögliche Methode ausgewählt, da der Umwandlungsprozess von Silbersulfid in reines Silber theoretisch als geeignet für fragiles Silber erscheint und die Elektrolyse ein gängiges Verfahren zur Reinigung von Metalloberflächen ist. Sie ist ein Prozess, bei dem elektrischer Strom eine chemische Reaktion erzwingt. Verbindet man zwei Metalle (Elektroden) in einem leitfähigen Medium, dem sogenannten Elektrolyt, mit einer externen Stromquelle, so kann man die Reduzierung eines Metalls gezielt regeln. Dafür muss das zu reduzierende Metall als Kathode geschaltet, das heißt mit dem Negativpol der Stromquelle verbunden werden. Als Anode wird ein Metall benutzt, das im Elektrolyt inert ist, also nicht oxidiert.

Es wurden sowohl Testreihen zur elektrolytischen Reduzierung im Bad als auch punktuell mit einem Stift durchgeführt. Für die Versuche diente Natriumnitratlösung (NaNO_3 in destilliertem Wasser, 1%, 5% und 10%ig) als Elektrolyt. Um kontrollieren zu können, wieviel Strom in der Lösung fließt, verwendete man eine Ag-AgCl-Referenzelektrode. Bei der Reduktion entsteht auf der Silberoberfläche atomarer, sehr reaktiver Wasserstoff, der sich mit den Sulfidionen zu Schwefelwasserstoff (H_2S) verbindet und gasförmig entweichen kann. Bei der Verwendung von Natriumnitratlösung können die Sulfidionen auch mit den Natriumionen der Elektrolytlösung zu einem leicht löslichen Salz (Na_2S) reagieren. In der Folge bleibt das reduzierte Silber auf der Objektoberfläche als matte und poröse Schicht zurück. Diese lässt reduzierte Objekte schneller unter korrosionsfördernden Einflüssen reagieren. Für eine glänzende Oberfläche müsste das Objekt anschließend zusätzlich aufpoliert werden.

Um ein schnelles Wiederanlaufen und die Bildung eines matten Erscheinungsbildes der Oberfläche zu verringern, wurde die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt. Theoretisch würden sich Silbernitrat (AgNO_3) und Schwefelwasserstoff (H_2S) bzw. Natriumsulfid (Na_2S) bilden. Allerdings nimmt man dadurch auch wieder einen Verlust an Originalsubstanz in Kauf.

Da die Naturabgüsse des Tafelaufsatzes unregelmäßig schwarz korrodiert sind, lag die Idee nicht fern, die fleckigen schwarzen Bereiche mit einem elektrolytischen Stift punktuell zu reduzieren. Benutzt wurde ein Elektrolytestift aus rostfreiem Stahl, umwickelt mit langfaseriger Baumwolle.



12

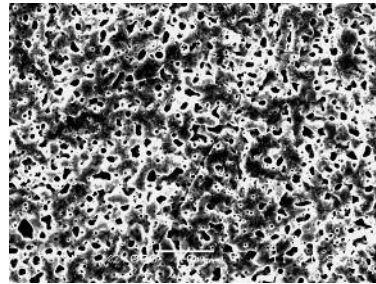
Schema des entwickelten Absaugstiftes

Die Ergebnisse dieser Methode waren sehr fleckig und daher optisch nicht zufriedenstellend.

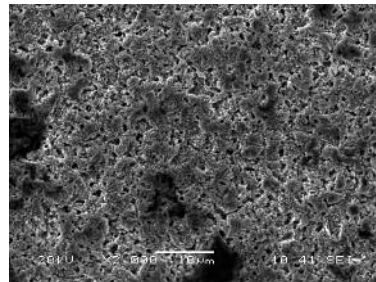
Aus diesem Grund griff man die Idee wieder auf, das reduzierte Silber daran zu hindern, sich unmittelbar nach der Reduktion erneut auf die Objektoberfläche zu legen. Was bei der Elektrolyse im Becherglas mit dem Magnetrührer versucht wurde, sollte nun durch eine Apparatur geschehen, die die Elektrolytlösung direkt absaugt. Entwickelt wurde ein Elektrolytestift, der, angeschlossen an eine Pumpe¹⁰, die verbrauchte Lösung direkt absaugen kann.¹¹ Die Anode sitzt direkt im Stift, und das Objekt ist nicht gänzlich als Kathode geschaltet. Stattdessen befindet sich in dem Stift ein isolierter Kohlefaserstrang, der mit dem Minuspol verbunden ist (Abb. 12). Berührt man nun mit den Kohlefasern die Oberfläche, wird das Silbersulfid an dieser Stelle reduziert, da nur dort ein Kontakt mit dem Metall hergestellt wird. Gleichzeitig saugt der Stift die Elektrolytlösung an und führt sie vom Objekt weg. Es muss also ständig neues Elektrolyt nachgefüllt werden. Dadurch, dass sich das Objekt komplett in der Elektrolytlösung befindet und nicht an die Stromquelle angeschlossen wird, findet die Reduzierung tatsächlich nur an dem Punkt statt, wo die Kohlefaser auf das Objekt aufsetzt. Das bedeutet, es wird von außen durch die Silbersulfidschicht nach innen zum Silber reduziert und nicht wie gewöhnlich von innen nach außen.



13
Elektrolytische Behandlung eines
Naturabgusses mit dem Absaugstift



14
REM-Aufnahme, Oberflächentopografie eines mit dem Absaugstift behandelten Testplättchens



15
REM-Aufnahme, Oberflächentopografie eines mit dem gewöhnlichen Elektrolysestift behandelten Testplättchens

Auswertung elektrolytische Reduzierung

Die Reduzierung im Elektrolysebad mit dem lokal reduzierenden Stift, der gleichzeitig die Lösung ansaugt, funktionierte gut. Er war leicht handhabbar, der Arbeitsbereich genau wählbar, das Ergebnis daher präzise zu steuern (Abb. 13). Vor allem ist die Tatsache als Vorteil zu bewerten, dass die Reduzierung nur lokal stattfindet und somit viel besser zu regeln ist. Zum optischen Eindruck ist anzumerken, dass die Probeplättchen, bei denen die Lösung gleichzeitig mit abgesaugt wurde, nicht sofort wieder dunkel bzw. braun anliefen.¹² Es wurde von jeweils einem Probeplättchen, behandelt mit der normalen punktuellen Elektrolyse und der Elektrolyse mit dem Absaugstift, eine Aufnahme der Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächentopografie des mit dem Absaugstift behandelten Probeplättchens der eines unbehandelten Plättchens sehr nahe kommt. Die Oberfläche ist porös, es lässt sich kein Schwefel nachweisen. Beim Plättchen, das mit dem normalen Elektrolysestift behandelt wurde, erscheint die Oberfläche weniger porös. Es sind aufgewachsene Kristalle zu erkennen. Vermutlich handelt es sich um Silbersulfidkristalle, da bei der Messung der Elemente ein Schwefelpeak nachweisbar war (Abb. 10, 14 und 15). Demnach unterstreichen die Rasterelektronenmikroskop-Ergebnisse die Vermutung, dass die Elektrolyse mit dem Absaugstift besser und gründlicher funktioniert als die Behandlung mit einem normalen Elektrolysestift. Ein Wiegeergebnis von 0,14 mg Materialverlust spricht für diese Methode.¹³

Testreihe Laser

Der Laser findet in der Restaurierung immer häufiger Verwendung. Neben der Steinrestaurierung werden in der Lite-

ratur auch Anwendungen auf Silber erwähnt.¹⁴ Die Reinigung durch den Laser ist ein physikalischer Prozess, bei dem ein kurzer Laserimpuls auf die zu reinigende Oberfläche geschossen wird. Die Energie des Impulses wird von der obersten Materialschicht absorbiert und erzeugt ein Plasma, das sich schlagartig ausdehnt. Es entsteht eine Schockwelle, welche die Verschmutzung fragmentiert und absprengt (Ablation, Abtragung). Das Grundmaterial reflektiert den Laserstrahl, und die eigentliche Materialoberfläche wird nicht beschädigt. Da durch den Laser keine mechanischen Kräfte auf das Objekt wirken, wurde die Freilegung mit dem Lasergerät in die Versuchsreihen aufgenommen.

Der benutzte Laser¹⁵ bot 15 mögliche Einstellungen von Spotgröße und Energie.¹⁶ Jede Einstellung wurde sowohl trocken als auch in destilliertem Wasser getestet.¹⁷ Eigentlich sollte die Silbersulfidschicht der Teststücke komplett abgenommen werden. Bei zu niedriger Energieeinstellung ließ sie sich jedoch nicht gänzlich entfernen, bei zu hoher Energie war die Freilegung wegen des zu hellen Lichtes der Plasmaflamme nicht möglich. Daher wurde jedes Plättchen bis zu dem Punkt freigelegt, bei dem die Arbeitsdauer und die Arbeitsumstände noch vertretbar waren.

Auswertung Laser

Während der Tests war festzustellen, dass das Arbeiten mit dem Laser viel angenehmer ist, wenn das Objekt unter Wasser liegt, da der Vorgang des Laserns besser zu kontrollieren ist. Bei der Freilegung ohne Wasser nimmt man den unangenehmen Geruch der entfernten Silbersulfidschicht wahr, die Freilegung unter Wasser ist dagegen geruchlos, dauert allerdings auch länger. Im Wasser werden die Laserstrahlen abgelenkt und wirken nicht so gezielt auf das Objekt. Die Ergebnisse sind zudem sehr uneinheitlich.



16
Anwendung des Lasers auf einem rekonstruierten Naturabguss

Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop wurde deutlich, dass der Laser auch Originalsubstanz entfernt. Diese Vermutung wird von den Wiegeergebnissen mit einem Gewichtsverlust von bis zu 5,87 mg untermauert. Des Weiteren erwies es sich als schwierig, auf den unebenen Pflanzenabgüssen den Laserspot exakt zu fokussieren. Der Laserspot gelangt nicht in Unterscheidungen oder auf Unterseiten. Diese Bereiche sind nur zugänglich, wenn das zu behandelnde Stück in die Hand genommen und bewegt wird (Abb. 16). Diese Art der Handhabung ist allerdings für den Einsatz am Tafelaufsatz undenkbar.

Testreihe Atmosphärendruckplasma

Dank des Fraunhofer-Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig konnte für diese Arbeit auch die Reduzierung von Silbersulfid im Atmosphärendruckplasma erprobt werden.¹⁸

Der Unterschied zwischen Atmosphärendruck- und Niederdruckplasma besteht in dem Druck, in welchem das Plasma erzeugt wird. Beim Atmosphärendruckplasma kann ein Plasma unter normalen Bedingungen generiert werden, wo hingegen beim Niederdruckplasma ein Unterdruck erzeugt wird. Niederdruckplasmen werden häufig für Restaurierungszwecke von archäologischen Funden eingesetzt. Nicht jedes Objekt ist jedoch für einen Aufenthalt im Vakuum geeignet. Zudem dauert die Behandlung im Niederdruckplasma sehr lange.¹⁹ Es ist daher von Vorteil, dass beim Atmosphärendruckplasma weder ein speziell erzeugter Druck notwendig ist noch die Behandlung viel Zeit beansprucht. Das Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST besitzt mehrere Atmosphärendruckplasmageräte. Den *PlasmaBrush* und den *PlasmaTec*. Der *PlasmaBrush* erzeugt ein kaltes Plasma (Nichtgleichgewichtsplasma), der *PlasmaTec* ein Gleichgewichtsplasma mit einer Austrittstemperatur von rund 600 °C (Abb. 17).

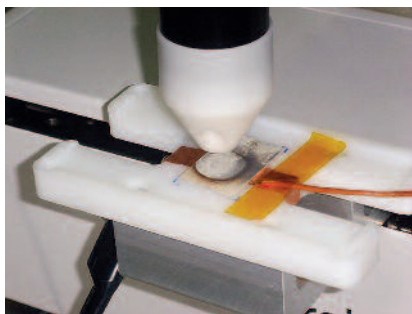
Die Reduzierung im Atmosphärendruckplasma wurde sowohl mit dem *PlasmaBrush* als auch mit dem *PlasmaTec* erprobt. Der *PlasmaTec* kam trotz der Bedenken hinsichtlich der hohen Temperaturentwicklung zum Einsatz. Für die Versuche zur Silbersulfidreduzierung wurden Stickstoff und Argon als Trägergas benutzt.

Auswertung Atmosphärendruckplasma

Mit den Tests galt es, mehrere Aspekte zu erörtern. Zunächst sollte die Frage geklärt werden, bei welcher Hochspannung die Reduzierung durch den Plasmajet beginnt. Daher wurde ab 1 kV²⁰ in 0,5 kV-Schritten jeweils ein Testplättchen behandelt. 4,5 kV ist die maximale Hochspannung des *PlasmaBrush* Gerätes. Die Behandlung mit Stickstoff als Trägergas zeigte, dass mit höherer Spannung auch die Temperatur der Testplättchen stieg. Erst ab 3,5 kV war eine Reaktion auf der Oberfläche zu beobachten. Bei 4,5 kV zeigten sich die besten Ergebnisse.

Des Weiteren war zu prüfen, ob eine mehrfache oder längere Behandlung mit dem Plasma zu einer steten Verbesserung der Ergebnisse führt oder ob das Plasma bei zu langer Behandlungszeit dem Objekt schadet. Dafür fand ein in fünf Bereiche eingeteiltes Testplättchen Verwendung. Den obersten Bereich klebte man mit Kaptonband²¹ ab, so dass eine unbehandelte Vergleichsfläche entstand. Das restliche Plättchen wurde dann mit dem Plasmastrahl behandelt, anschließend ein zweiter Bereich abgeklebt und der freiliegende Rest der Oberfläche erneut bearbeitet. Das wurde noch zwei weitere Male wiederholt, so dass vier unterschiedlich intensiv behandelte Bereiche entstanden (Abb. 18). Die Probe wurde fotografisch dokumentiert und im Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Einheit untersucht. Der Vergleich der Spektren zeigt deutlich, dass das Plasma die Struktur der Oberfläche nicht verändert. Das heißt, dass die Plasmabehandlung keinen mechanischen Einfluss auf die Metalloberfläche hat. Es galt natürlich auch zu überprüfen, ob der Gasfluss, besonders beim *PlasmaTec*, zu stark für die fragilen Abgüsse sein könnte und ob die Plasmatechnik auch auf dreidimensionalen Teststücken zufriedenstellende Ergebnisse liefert.²² Das Resultat war positiv, der Naturabguss verbog sich nicht unter dem starken Plasmastrahl des *PlasmaTec*-Gerätes. Die Silbersulfidschicht des Abgusses war innerhalb von 40 Sekunden reduziert. Dieses hohe Tempo erschwerte allerdings die Regelung des Reduzierungsgrades. Es ist daher für größere Objekte eher unwahrscheinlich, ein optisch gleichmäßiges Ergebnis zu erzielen. Auch bei der Behandlung der Naturabgüsse mit dem *PlasmaBrush* gab es Probleme. Es dauerte sehr lang, bis sich überhaupt ein Ergebnis auf der Oberfläche zeigte. Die Behandlung von Überschneidungen oder tiefer liegenden Stellen war aufgrund des Arbeitsabstandes von 5 mm unmöglich.

In Bezug auf eine Wärmeentwicklung im Objekt ist die Behandlung mit dem Gleichgewichtsplasma nicht zu empfehlen. Die Rekristallisationstemperatur von Feinsilber liegt zwischen 110 °C und 150 °C.²³ Mit dem *PlasmaTec* wurden aber Temperaturen um die 200 °C erreicht.²⁴ Es besteht daher die Gefahr, dass es bei den dünnen Pflanzenabgüssen zu Gefügeveränderungen käme. Die Methode des *PlasmaBrush* ist folglich eher geeignet. Die Temperaturentwicklung von maximal 90 °C ist für ein kunsthistorisches Objekt aus Silber vertretbar.



17
Düse des PlasmaBrush
während der Reduzie-
rung



18
Testplättchen nach
mehrfacher Plasma-
behandlung

Die optischen Ergebnisse der Versuchsreihen waren gut. Das im Plasma reduzierte Silber verbleibt wie bei der Elektrolyse porös auf der Oberfläche. Je nach der Stärke der Korrosionsschicht eines Metalls erscheint das Objekt nach der Plasmabehandlung matt. Soll das Objekt jedoch silbern glänzen, muss die reduzierte Schicht noch mechanisch aufpoliert werden. Im Hinblick auf den Merkel'schen Tafelaufsatz ist das Aufpolieren undenkbar. Die matte Oberfläche ist allerdings kein Problem, da die fragilen Gussteile durch den Guss und die Feinsilberschicht ohnehin eine matte Oberfläche besitzen. Für eine gezielte lokale Behandlung müsste der Geräteaufbau jedoch noch handlicher gestaltet werden und die Reduzierung in einer Stickstoff gespülten Umgebung stattfinden, um erneute Reaktionen mit Sauerstoff zu vermeiden.

Auswertung aller Testergebnisse

Für die Auswertung der Ergebnisse waren unter anderem der optische Eindruck, der Gewichtsverlust der Testobjekte und die Anwendbarkeit der Methoden auf die fragilen Naturabgüsse wichtig.

Bei der Verwendung von *Säurelösungen* besteht das Risiko, dass trotz gründlichen Spülens Rückstände auf der Oberfläche verbleiben und neue Korrosionsprozesse hervorrufen. Die Verfärbung des im Silbertauchbad behandelten Testplättchens ist ein eindeutiger Hinweis dafür. Die kurze Behandlungszeit von einer Minute spricht gegen eine Abnahme der Sulfidschicht mit Säure, da der Grad der Freilegung nicht ausreichend gesteuert werden kann. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie zeigen außerdem, dass die Säure nicht nur mit dem Schwefel reagiert, sondern auch das Silber angreift und sich in die Oberfläche „frisst“. Von einer Behandlung des Tafelaufsatzes mit einer Säurelösung wurde aus diesen Gründen eindeutig abgeraten.

Die *elektrolytische Reduzierung* erscheint zunächst am vielversprechendsten. Aufgrund der Problematik der fragilen Silberteile wurde ein spezieller Stift mit Elektrolytabsaugung

entwickelt, mit dem sehr gezielt gearbeitet werden kann. Die Testreihen an den Naturabgüssen brachten die Erkenntnis, dass der Stift gegenwärtig noch zu breit ist, um in alle Zwischenräume der feinen Abgüsse zu gelangen. Deshalb sollte in einem weiteren Schritt ein wesentlich dünnerer Stift konstruiert werden. Außerdem wäre es wünschenswert, eine Referenzelektrode zu integrieren, um den Vorgang der Elektrolyse besser kontrollieren zu können. Die einzelnen Teile des Tafelaufsatzes müssten für die Behandlung in ein Elektrolysebad gestellt und komplett untergetaucht werden, was eine gründliche Spülung mit destilliertem Wasser und Aceton bzw. Ethanol und Trocknung des Objektes nach der Behandlung dringend erforderlich machen würde. Diese Maßnahme ist jedoch zu riskant für die zerbrechlichen Teile. Trotz der guten Testserien mit dem Elektrolysestift wurde zum derzeitigen Kenntnisstand aufgrund der vielen Risikofaktoren von einer Behandlung mit dieser Methode abgesehen.

Das *Lasergerät* ist wegen seiner Unhandlichkeit, der schlecht kontrollierbaren Handhabung, der optisch nicht ansprechenden Ergebnisse und der großen Gewichtsverluste als mögliche Restaurierungstechnik für den Tafelaufsatz ausgeschieden.

Die Methode der Reduzierung im *Atmosphärendruckplasma* scheint dagegen vielversprechend, doch ist sie in dem besprochenen Entwicklungsstadium noch nicht für die Restaurierung fragiler Objekte einsetzbar. Die Geräte müssten handlicher steuerbar sein.

Fazit

Die im Rahmen der Diplomarbeit ausgeführten Testreihen liefern einige Erkenntnisse zur Tauglichkeit verschiedener Restaurierungstechniken für fragile Silberobjekte. Im Hinblick auf die Problematik der Restaurierung des Tafelaufsatzes konnte keine Methode hundertprozentig überzeugen. Die Abnahme der Silbersulfidschicht auf den fragilen Naturabgüssen des Objektes bleibt daher eine technische und

restauratorische Herausforderung. Mit der Restaurierung der restlichen Teile des Tafelaufsatzes konnte ein ästhetischer und ausstellungsfähiger Zustand erreicht werden. Seit der Wiedereröffnung des Rijksmuseums Amsterdam im April 2013 ist der Tafelaufsatz wieder als eines der Hauptausstellungsstücke zu bestaunen. Er wird in einer speziell angefertigten Vitrine gezeigt, in der ein Fortgang der Korrosion durch Filterung der Schadstoffe vermieden werden kann. Auf Basis der zuvor beschriebenen Testreihen wird weiter nach einer geeigneten Restaurierungstechnik gesucht. Eine endgültige Behandlung kann aber erst dann stattfinden, wenn eine zerstörungsfreie Methode zur Abnahme der Silbersulfidschicht auf den zerbrechlichen Naturabgüssen gefunden wurde.

Dipl.-Rest. Sophie Hoffmann
soph.hoff@gmail.com

Anmerkungen

- 1 Vgl. http://www.beyars.com/kunstlexikon/lexikon_6258.html
- 2 Jamnitzer machte auf vielen seiner Objekte Gebrauch von Naturabgüssen. So zum Beispiel auf einer Tischglocke um 1560 (British Museum, London), dem Gießbecken mit Naturabgüssen 1550–60 (Louvre, Paris) oder auch auf dem Schreibzeugkästchen mit Schreibgerät von 1560–70 (Kunsthistorisches Museum, Wien).
- 3 Zitiert nach KLIER 2004, S. 67
- 4 Information Rijksmuseum Amsterdam und Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (RCE), Joosje van Bennekom
- 5 Gießerei De Viking, www.de-viking.net
- 6 Messung durch das Rijksmuseum Amsterdam, Joosje van Bennekom
- 7 0,57 g Na₂SO₃ vermischt mit 0,72 g BaS, versetzt mit 1 ml H₂SO₄ bei einer relativen Luftfeuchte von 70 %. Der genauen Zusammenstellung der Chemikalien liegt folgender Artikel zu Grunde: GRABOW et al. 2007.
- 8 HEINRICH 1994, S. 188
- 9 HOWELL 1989
- 10 Gebraucht wurde eine 12V-Elektro-Zahnradpumpe der Firma Kavan aus dem Modellbaubereich.
- 11 In Zusammenarbeit mit Arie Pappot und Joosje van Bennekom, Rijksmuseum Amsterdam, entwickelt
- 12 Der Theorie, dass durch das Absaugen dafür gesorgt wird, dass sich der reduzierte Schwefel nicht wieder auf der Oberfläche niederschlägt, wurde in dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen.

- 13 Basierend auf der Idee und den ersten Entwürfen des Absaugstiftes entstand in Zusammenarbeit mit der Haute Ecole Arc de conservation-restauration (HE-Arc CR) Neuchâtel, Schweiz, der PLECO-Stift.
- 14 Zum Beispiel: WIEDEMANN et al. 2009; COOPER 1998, SIANO/SALIMBENI 2009
- 15 Typ EOS 1000 LQS. LQS steht für *long Q-switching*.
- 16 Spotgröße: 1,5–4 mm Durchmesser; Frequenz: 1–10 Hz, 15 Hz, 20 Hz, single shots; Energie: 130 mJ, 250 mJ, 380 mJ
- 17 Aus: SIANO/SALIMBENI 2009
- 18 In Zusammenarbeit mit Margret von Hausen, Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Braunschweig
- 19 ROIDL et al. 1987
- 20 kV: Kilovolt
- 21 Kaptonband: bis zu 300 °C hitzebeständiges Klebeband
- 22 Der Gasfluss des PlasmaTec ist mit 45 slm (Standard-Liter pro Minute) relativ hoch und somit auch die Strömungsgeschwindigkeit.
- 23 Bei dieser Kenngröße muss jedoch beachtet werden, dass sie sich auf Objekte bezieht, die kalt verformt wurden und somit Spannung im Gefüge besitzen. Dies ist beim Tafelaufsatz eher auszuschließen.
- 24 Für die Temperaturkontrolle wurde ein Multimeter mit Temperaturmessoption mit der Messspitze am Rand des Plättchens befestigt.

Literatur

- BOTT 1985: Gerhard Bott (Hrsg.), Wenzel Jamnitzer und die Nürnberger Goldschmiedekunst 1500–1700. München 1985
- COOPER 1998: Martin Cooper, Laser cleaning in conservation: an introduction. Oxford 1998
- HEINRICH 1994: Peter Heinrich (Hrsg.), Die Metallrestaurierung. Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie. München 1994
- HOFFMANN 2011: Sophie Hoffmann, Möglichkeiten der schonenden Abnahme von Silbersulfid auf fragilen Silberobjekten. Erprobung von Restaurierungsmethoden für den Merkel'schen Tafelaufsatz, Rijksmuseum Amsterdam. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachhochschule Potsdam 2011
- HOWELL 1989: David Howell, Experiments with chemical cleaning from metal threads. In: Conservation of metals. Problems in the treatment of metal-organic and metal-inorganic composite objects. International Restorer Seminar, Veszprém, Ungarn, 1.–10. Juli 1989, S. 87–89
- KLIER 2004: Andrea Klier, Fixierte Natur. Naturabguß und Effigies im 16. Jahrhundert. Berlin 2004
- ROIDL et al. 1987: Egidius Roidl, Stefan Brunnert und Walter Poschenrieder, Plasmachemische Reinigung. In: LaborPraxis 2000, Trends/Meinungen/Perspektiven. Würzburg 1987
- SIANO/SALIMBENI 2009: Salvatore Siano und Renzo Salimbeni, Advances in Laser Cleaning of Artwork and Objects of Historical Interest. The Optimized Pulse Duration Approach. In: Accounts of chemical research, 43/6, Juni 2010, S. 739–750
- WIEDEMANN et al. 2009: Günter Wiedemann, Udo Klotzbach und Ulrich Bauer-Bornemann (Hrsg.), Laseranwendung in Restaurierung und Denkmalpflege. Grundlage – Chancen – Perspektiven. Stuttgart 2009

Abbildungsnachweis

- Abb. 1: Rijksmuseum Amsterdam, Photoservice
Abb. 2–18: Autorin