

# Kalksinter auf archäologischen Bronzen

## Können Komplexbildner eine Alternative zur mechanischen Freilegung sein?

Jörg Stelzner, Gerhard Eggert

Das Entfernen von Kalksinter auf archäologischen Objekten aus Kupferlegierungen kann schwierig sein, weil auch deren Oberfläche verletzt werden kann. Komplexbildner könnten eine Alternative zur mechanischen Freilegung darstellen. Trinatriumcitrat ( $Na_3$ -Citrat), Natriumtripolyphosphat (NTPP), Ethylendiamintetraacetat ( $Na_2$ -EDTA) und das erstmals angewendete Cyclohexandiamintetraacetat (CDTA) wurden untersucht, um festzustellen, ob sie Kalksinter lösen können, ohne die Patina und das Grundmetall zu schädigen. Vergleichende Versuche wurden an synthetischem Malachit, Cuprit und Calciumcarbonat sowie an natürlichen Malachitoberflächen und Blechen aus Bronze und Messing durchgeführt. Die mit Atomabsorptionsspektralanalyse (AAS) ermittelten Konzentrationen der gelösten Metallionen zeigten, dass Kalksinter zwar erfolgreich angelöst werden kann, aber alle Komplexbildner auch kleine Mengen der Patina wie Malachit und Cuprit anlösen sowie das Grundmetall angreifen. Auch im Rasterelektronenmikroskop (REM) konnte festgestellt werden, dass alle Komplexbildner mehr oder weniger Malachit und Cuprit angreifen und korrosiv auf das Grundmetall wie Bronze und Messing wirken. Im Verhältnis zu den anderen Komplexbildnern löste CDTA am meisten Calciumcarbonat und beeinträchtigte am wenigsten die Patina.  $Na_3$ -Citrat und NTPP lösten weniger das Grundmetall an, können aber eine patinierende Wirkung auf Kupferlegierungen haben.

*Sinter on Archaeological Bronzes: Can Chelating Agents be an Alternative to Mechanical Stripping?*

*Removing calcareous accretions from excavated copper alloy objects can be a difficult step in their conservation. The use of chelating agents might be an alternative to mechanical methods. The common trisodium citrate ( $Na_3$ -Citrate), sodium tripolyphosphate (STPP), disodium ethylenediamine-tetraacetate ( $Na_2$ -EDTA) and the newly applied cyclohexanediamine-tetraacetate (CDTA) were tested to determine their capability of dissolving calcium carbonate without affecting the patina and the base metal. Comparative experiments were carried out on synthetic malachite, cuprite, calcium carbonate, naturally polished malachite surfaces and sheets of bronze and brass. The quantity of metal ions dissolved, estimated by atomic absorption spectral analysis (AAS) and also scanning electron microscopy (SEM), showed that the calcareous accretions could be removed satisfactorily; however, all chelating agents dissolved constituent parts of the patina, such as malachite and cuprite, and may harm bronze or brass. Compared to the other chelating agents CDTA is most effective in dissolving calcium carbonate and is less harmful to the patina.  $Na_3$ -Citrate and STPP are less harmful to the base metal, but may lead to patination of the underlying metal.*

### Einleitung

In kalkhaltigen Böden bestehen die Oberflächen archäologischer Objekte aus Kupferlegierungen gewöhnlich aus den Korrosionsprodukten Cuprit ( $Cu_2O$ ) und dem basischen Kupfercarbonat Malachit ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ). Malachit ist die gängige Verbindung, die sich aus kupferhaltigen Korrosionslösungen in Wechselwirkung mit Calciumcarbonat bildet (Geilmann 1956: 208, Scott 2002: 37, 164). Nach der Bergung können die Oberflächen solcher Objekte mit harten Verkrustungen aus Calciumcarbonat bedeckt sein. Eine Freilegung des Objektes kann dann aufgrund wissenschaftlicher Fragestellungen notwendig sein oder wird aus ästhetischen Gründen, wie etwa für die Präsentation im Museum, verlangt. Üblicherweise werden diese Versinterungen mechanisch entfernt, was jedoch sehr mühsam und zeitaufwendig sein kann. Zudem besteht die Gefahr, die Oberfläche zu verletzen, speziell wenn sich darunter eine glatte, gut erhaltene Patina gebildet hat. An besonders fragilen Objekten kann es durch den Druck einer mechanischen Reinigung zu Beschädigungen kommen (Korenberg & Baldwin 2006: 2, Eichhorn 1985: 161). Außerdem ist eine mechanische Abnahme kalkhaltiger Verkrustungen nach Sharma & Kharbade (1994: 39) und Otieno-Alego et al. (1998: 1) nicht geeignet, wenn sich tief sitzender Kalksinter in Zwischenräumen der Patina befindet. Auch die Anwendung von Lasern stellt bislang keine ideale Methode dar, um Verkrustungen zu ent-

fernen (Korenberg & Baldwin 2006: 4 ff.). Speziell Oberflächen aus Malachit konnten nicht erfolgreich gereinigt werden. Pini et al. (2000: 133) berichten über eine Veränderung der Farbe von Malachit durch Laser. Eine Alternative könnten Komplexbildner sein, welche den Kalksinter erfolgreich entfernen (Chartier 1991: 78).

### Ausgewählte Komplexbildner

Die Anwendung von Komplexbildnern kann auf Kosten einer Veränderung der Patinazusammensetzung oder des Anätzens einer Oberfläche stattfinden (Richey 1975: 232). Ein Beispiel hierfür ist Calgon<sup>®1</sup>, welches das in der älteren Restaurierungsliteratur am häufigsten empfohlene Produkt zum Entfernen von Kalksinter auf archäologischen Bronzen ist (Farnsworth 1940: 21 ff., Mühlethaler 1969: 3, Plenderleith & Werner 1971: 255, Stambolov et al. 1987: 75, Járó 1985: 146, Bhatnagar 1990: 118). Alle Autoren weisen darauf hin, dass die Patina bei zu langer Einwirkungszeit entfernt werden kann. So greift Calgon<sup>®</sup> auch Cuprit (Scott 2002: 366) und die Oberfläche von Zinnbronzen und Bleizinnbronzen (Merk 1978: 19 f.) an. Sharma & Kharbade (1994: 41 f.) zeigten in ihren Untersuchungen, dass Calgon<sup>®</sup> eine schädigende Wirkung auf Bronzeoberflächen aus Malachit hat. Sie beobachteten Farbveränderungen und Gasentwicklung, die typischen Carbonat-Banden des Malachits im Infrarotspek-

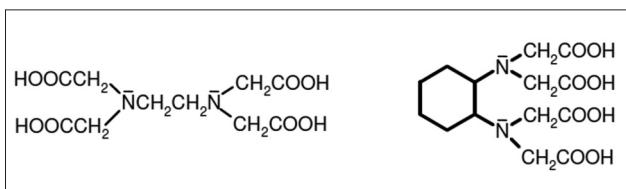
trum verschwanden. Es hat also eine völlige Stoffumwandlung stattgefunden. Im Gegenzug wurde das chemisch ähnliche Natriumtripolyphosphat (NTPP) als Komplexbildner zum Entfernen von Kalk auf Malachitoberflächen empfohlen. Bestätigt wurden diese Ergebnisse von Otieno-Alego et al. (1998: 6) durch Raman-Spektroskopie an Malachit, das mit NTPP behandelt wurde. Neben Natriumtripolyphosphat (NTPP) wurde auch Dinatrium-Ethyldiamintetraacetat ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ) zum Entfernen von Kalksinter auf Bronzeobjekten vorgeschlagen (Emmerling 1969: 4). Nach Huda (2002: 211 ff.) ist  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  ein guter Korrosionsinhibitor und eignet sich sehr gut zum Entfernen von Korrosionsprodukten, ohne das Metall anzugreifen. Es zeigte sich jedoch, dass auch NTPP und  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  die Patina und das Grundmetall angreifen können (Stelzner & Eggert 2008: 264 ff.).

In dieser Studie sollten diese beiden Komplexbildner mit der ebenfalls zur Abnahme von Kalksinter auf Bronzen empfohlenen Citronensäure (North 1987: 233, Rodgers 2004: 113 f.) und dem bisher in der Restaurierung noch nicht verwendeten Cyclohexandiamintetraacetat (CDTA) verglichen werden. Es sollte festgestellt werden, welcher Komplexbildner am effektivsten Calciumcarbonat entfernen kann, ohne die Patina und das Grundmetall zu gefährden. Aufgrund seiner guten Fähigkeit Calciumionen zu binden, wurde das Trinatriumsalz der Citronensäure ( $\text{Na}_3\text{-Citrat}$ ) ausgewählt (Buosi 1981: 223, Tímár-Balázs & Eastop 1998: 192). CDTA ist dem EDTA chemisch sehr ähnlich und hat die gleichen sechs funktionellen Gruppen, die eine Bindung zum Metallion eingenhen können. CDTA bildet aber wegen der Vororientierung seiner N-Donoratome stabilere Komplexe als EDTA (Abb. 1). Aufgrund dieser Präorganisation des Liganden muss bei der Komplexbildung keine strukturelle Umorientierung stattfinden, wodurch niedrigere Spannungen auftreten. Dieser sogenannte makrocyclische Effekt führt dazu, dass der Calcium-CDTA-Komplex ein stabilerer Komplex als der Calcium-EDTA-Komplex ist (Gade 1998: 361, Martell & Hancock 1996: 78).

### Stabilität von Komplexverbindungen

Ein Maß für die Stabilität einer Komplexverbindung ist die Komplexbildungskonstante  $K_B$ , die sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt. Je höher der Wert der Komplexbildungskonstante ist, desto bevorzugter wird der Komplex gebildet und desto stabiler ist er. In der Regel werden die Komplexbildungskonstanten für die vollständig dissoziierten Säuren angegeben, die nur dann zutreffen, wenn der Ligand vollkommen deprotoniert ist (Pietsch 2002: 137, Umland et al. 1971: 49). Komplexbildungskonstanten, die für einen bestimmten pH-Wert gelten, werden als konditionelle oder effektive Komplexbildungskonstanten  $K_b'$  bezeichnet. Diese können anhand der bekannten Säuredissociationskonstanten  $K_s$  der Komplexbildner, der Komplexbildungskonstante  $K_B$  und des pH-Wertes berechnet werden (Schwarzenbach & Flaschka 1965: 11 ff.).

Zum Entfernen von Kalksinter auf archäologischen Bronzeoberflächen wäre die selektive Komplexbildung von Calcium die ideale Voraussetzung. Demnach müssten die Komplexe mit Calcium stabiler sein als mit Kupfer. Die Komplexbildungskonstanten für die hier verwendeten Komplexbildner für  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und einige andere Elemente, die sich in Kupferlegierungen befinden können, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es ist offensichtlich, dass alle hier ausgewählten Komplexbildner höhere Komplexbildungskonstanten mit Kupfer als mit Calcium haben. Aufgrund seines kleineren Ionenradius und weiteren komplexstabilisierenden Effekten bei zweiwertigen Übergangsmetallionen bildet  $\text{Cu}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$  die stabileren Komplexe (Janiak 2003: 262). Lediglich sehr aufwendig zu synthetisierende und aufgrund ihres Preises für die Restaurierung nicht zur Verfügung stehende Kronenether mit Carbonsäureseitenketten bilden stabilere Komplexe mit Calcium als mit Kupfer (Stelzner & Eggert 2008: 265).



1  
Chemische Struktur von EDTA (links)  
und CDTA (rechts)

Komplexbildner	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
Citrat	3.5	5.9	5.0		4.1
Tripolyphosphat	5.2	8.3	7.5		
EDTA	10.6	18.7	16.4	18.3	17.9
CDTA	13.2	21.9	19.3	17.8	20.2

Tab. 1: Komplexbildungskonstanten ( $\lg K_b'$ )  
für Citrat (Smith & Martell 1977),  
Tripolyphosphat (Smith & Martell 1976),  
EDTA und CDTA (Smith & Martell 1974)

## Löslichkeit von Patinabestandteilen

Die Komplexbildungskonstanten lassen zunächst vermuten, dass eine Entfernung von Kalk auf Bronzeoberflächen mit den hier zur Verfügung stehenden Komplexbildnern nicht ohne Beeinträchtigung der Patina stattfinden kann. Bei der Entfernung schwer löslicher Verbindungen durch Komplexbildner ist aber nicht nur die Stabilität des Komplexes mit einem bestimmten Metallion ausschlaggebend, sondern auch die Löslichkeit der betroffenen Salze. Die Löslichkeit schwer löslicher Salze wird im Allgemeinen durch deren Löslichkeitsprodukt  $K_L$  charakterisiert (Hollemann & Wiberg 1995: 209). In Tabelle 2 sind die Löslichkeitsprodukte von Calciumcarbonat und Korrosionsprodukten, die Bestandteil der Patina einer Bronze sein können, dargestellt. Je niedriger der Wert, desto unlöslicher ist die Verbindung. Die Aussagekraft dieser Konstanten ist zwar begrenzt, denn ein Vergleich von Löslichkeitsprodukten ist nur für Salze möglich, die aus der gleichen Anzahl von Ionen aufgebaut sind. Ersichtlich wird aber, dass die Kupfersulfide und auch die Kupferoxide sehr viel unlöslicher sind als Calciumcarbonat. Ein Vergleich innerhalb der Carbonate zeigt, dass sowohl  $ZnCO_3$  als auch  $PbCO_3$  unlöslicher sind als  $CaCO_3$ . Die Löslichkeiten der basischen Kupfercarbonate sind wegen der unterschiedlichen Ionen-Anzahl nicht anhand ihrer Löslichkeitsprodukte mit Calciumcarbonat zu vergleichen. Yorder & Rowand (2006: 750) haben die Löslichkeiten dieser Verbindungen berechnet und geben für Malachit =  $2 \times 10^{-7}$  mol/L, Azurit =  $1 \times 10^{-7}$  mol/L und Calciumcarbonat =  $7 \times 10^{-5}$  mol/L an. Dies bedeutet: Calciumcarbonat ist leichter löslich.

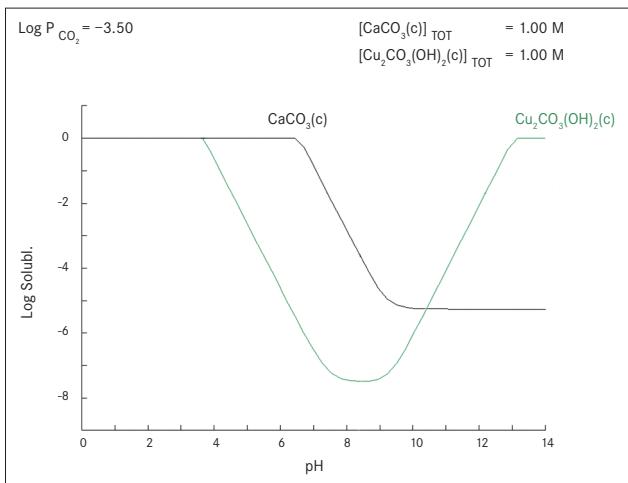
## Löslichkeitsdiagramme

Großen Einfluss auf die Stabilität von Komplexen und auch die Stabilität der zu lösenden Stoffe hat der pH-Wert der Umgebung. Aber auch die Temperatur, der Druck, die Anwesenheit weiterer Ionen und die  $CO_2$ -Konzentration bestimmen die Löslichkeit von Salzen wie Calciumcarbonat und Malachit (Garrels & Dreyer 1952: 339, Yorder & Rowand 2006: 751). In Löslichkeitsdiagrammen können alle diese Faktoren berücksichtigt werden.<sup>3</sup> Die Löslichkeit lässt sich für die relevanten Salze darstellen:

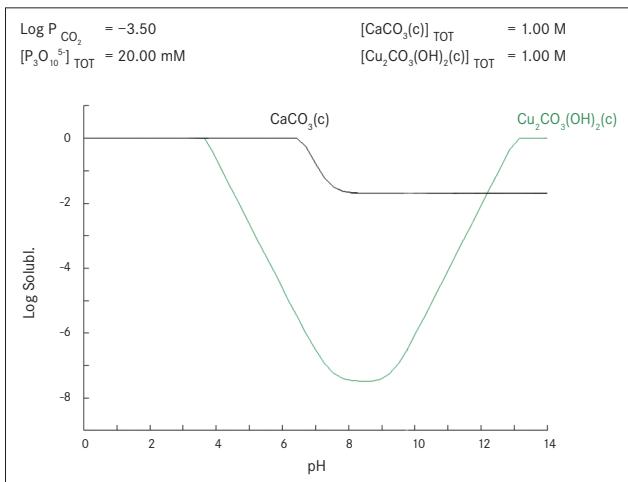
Abbildung 2 zeigt, dass Malachit und Calciumcarbonat im stark sauren Milieu gelöst vorliegen. Die Löslichkeit von Malachit nimmt bei pH 4 ab, während Calciumcarbonat erst im neutralen Milieu unlöslicher wird und insgesamt bei pH 4 bis pH 10 löslicher als Malachit ist. Die Löslichkeit von Malachit nimmt anders als bei Calciumcarbonat im alkalischen Bereich wieder zu, was durch die Bildung von löslichen Dicarbonatkomplexen zu erklären ist (Schindler et al. 1968: 1855). In Abbildung 3 ist die Löslichkeit von Calciumcarbonat und Malachit zusammen in Gegenwart von NTPP bei einer Konzentration von 0,02 mol/L dargestellt. Diese Konzentration wurde gewählt, da auch die folgenden Versuche mit dieser Konzentration durchgeführt wurden. Verglichen mit Abbildung 2, welche die Löslichkeit der Salze ohne Komplexbildner darstellt, wird in Abbildung 3 ersichtlich, dass durch NTPP Calciumcarbonat leichter löslich wird als Malachit, obwohl NTPP mit Kupfer die höhere Komplexbildungskonstante als mit Calcium aufweist. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Kupfer-TPP-Komplex nicht stabil genug ist, um das schwerer lösliche Malachit zu lösen und sich deshalb bevorzugt Komplexe mit Calcium aus dem leichter löslichen Calciumcarbonat bilden, was dessen Löslichkeit erhöht.

Verbindung		$lg K_L$	Quelle
<b>Calcium<sup>2</sup></b>			
Calciumcarbonat	$CaCO_3$	- 8.06	Küster & Thiel 1985: 140
Calcit		- 8.35	
Aragonit		- 8.22	Fluck et al. 1990: 94
<b>Kupfer</b>			
Cuprit	$Cu_2O$	- 29.4	Fluck et al. 1990: 94
Tenorit	$CuO$	- 20.35	Lorenz 1997: 170
Malachit	$Cu_2CO_3(OH)_2$	- 33.16	Schindler et al. 1968: 1852
Azurit	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	- 44.88	
Covellin	$CuS$	- 36.1	Lorenz 1997: 170
Chalcosin	$Cu_2S$	- 48.5	Fluck et al. 1990: 94
<b>Zinn</b>			
	$Sn(OH)_4$	- 56	Küster & Thiel 1985: 140
<b>Zink</b>			
Smithsonit	$ZnCO_3$	- 10.22	Küster & Thiel 1985: 140
<b>Blei</b>			
Cerussit	$PbCO_3$	- 13.13	Küster & Thiel 1985: 140

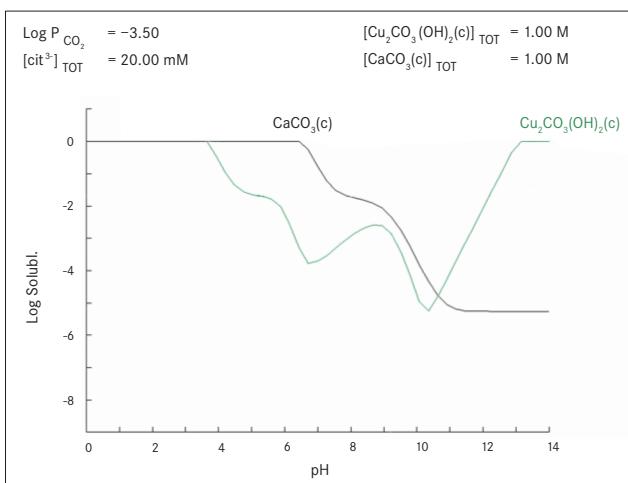
Tab. 2: Löslichkeitsprodukte



2  
Löslichkeitsdiagramm für Malachit  
und Calciumcarbonat



3  
Löslichkeitsdiagramm für Calciumcarbonat und  
Malachit mit 0,02 mol/L Tripolyphosphat



4  
Löslichkeitsdiagramm für Calciumcarbonat  
und Malachit mit 0,02 mol/L Citrat

Ein etwas anderes Bild zeigt das Löslichkeitsdiagramm mit Citrat (Abb. 4). Hier wird die Löslichkeit sowohl von Calciumcarbonat als auch von Malachit erhöht. Auffallend ist die Zunahme der Löslichkeit von Malachit ab einem pH-Wert von etwa 6,5, was mit der dritten Säuredisssoziationskonstante pKs von 6,4 zusammenhängt. Erst ab diesem Bereich liegen alle drei Säuregruppen deprotoniert vor und stehen zur Komplexbildung zur Verfügung, was zu einer Stabilisierung der Komplexe führt (Chaberek & Martell 1959: 308 ff.). Die Diagramme mit EDTA und CDTA (Abb. 5 und 6) zeigen, dass hier die Löslichkeit von Malachit und nicht die von Calciumcarbonat stark zunimmt. Eine Erklärung hierfür müssen die sehr viel höheren Komplexbildungskonstanten von EDTA und CDTA mit Kupfer als mit Calcium sein.

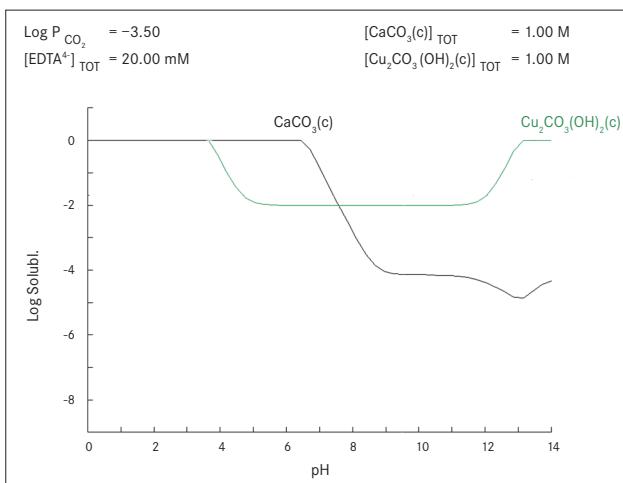
Anhand dieser Diagramme wird deutlich, dass es beim Anlösen von Salzen mit Komplexbildnern zu einer Konkurrenzsituation kommt zwischen der Löslichkeit des Salzes und dem Bestreben des Komplexbildners, bestimmte Metallionen zu binden. In den Löslichkeitsdiagrammen wird zudem der Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit deutlich. Bei den Löslichkeitsdiagrammen ist allerdings zu beachten, dass die Situation dargestellt ist, in der sich das Gleichgewicht der Reaktion bereits eingestellt hat. Nach welchem Zeitraum dies der Fall ist und wie die Verhältnisse zuvor waren, kann nicht beantwortet werden. In den folgenden Versuchen sollte überprüft werden, ob anhand der Löslichkeitsdiagramme eine Vorhersage über das Anlösen bestimmter Verbindungen möglich ist. Außerdem darf nicht vergessen werden, dass die den Diagrammen zugrunde liegenden thermodynamischen Daten oft nur sehr ungenau bestimmt sind.

## Versuche

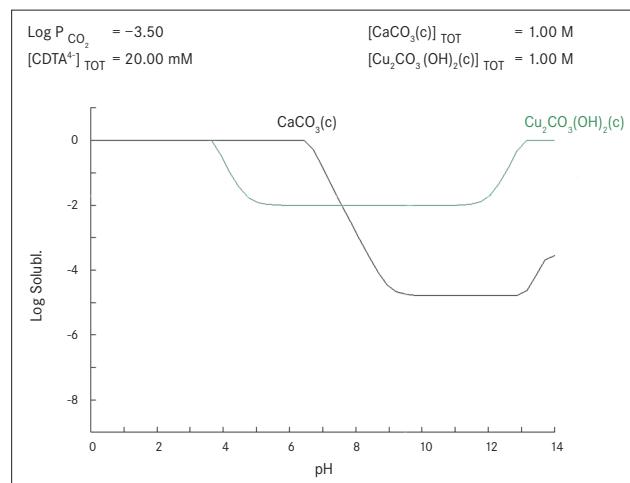
Durch die Versuche sollte ermittelt werden, wie effektiv die ausgewählten Komplexbildner Kalksinter lösen und ob bzw. wie stark die Komplexbildner eine Patina und das Grundmetall bei der Reinigung tatsächlich angreifen. Die wohl häufigsten Korrosionsprodukte auf archäologischen Bronzen sind Malachit und Cuprit (Scott 2002: 35). Insbesondere unter Kalksinter ist mit diesen Korrosionsprodukten zu rechnen. Die Komplexbildner bilden mit zweiwertigen Metallionen bevorzugt Komplexe, weshalb zunächst der löslichere, direkt unter dem Kalksinter zu erwartende und damit stärker gefährdete Malachit untersucht wurde.

### Löslichkeit von synthetischem Calciumcarbonat und Malachit

Es wurden Lösungen der verschiedenen Komplexbildner von 0,02 mol/L angesetzt und mit NaOH bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die pH-Werte 6, 7, und 9 eingestellt. Nach Pietsch (2002: 139) ist eine Konzentration von 0,02 mol/L ausreichend für deren Anwendung. 0,2 g Malachit und 0,2 g Calciumcarbonat wurden in 25 ml der Lösung des jeweiligen Komplexbildners gegeben.<sup>4</sup> Nach der Einwirkungszeit von einer Stunde wurden die Lösungen mit einem Keramikfrittenfilter gefiltert und die Konzentration der gelösten Ionen mit Atomabsorptionsspektralanalyse (AAS) bestimmt. Der pH-Wert der Lösungen wurde vor und nach der Behandlung gemessen.<sup>5</sup>



5  
Löslichkeitsdiagramm für Calciumcarbonat und Malachit mit 0,02 mol/L EDTA



6  
Löslichkeitsdiagramm für Calciumcarbonat und Malachit mit 0,02 mol/L CDTA

## Ergebnisse und Diskussion

### Löslichkeit von Kalk auf natürlichen Malachit-oberflächen

Um eine mit Kalksinter verkrustete Malachitoberfläche zu simulieren, wurde Calciumcarbonat aus einer gesättigten Calciumhydrogencarbonatlösung auf polierte Malachitsteine über einen Zeitraum von drei Monaten bei einer Temperatur von 50 °C abgeschieden. Die so versinterten Malachitoberflächen wurden in 25 ml der Komplexbildnerlösungen mit einer Konzentration von 0,02 mol/L bei einem pH-Wert von 9 gegeben. Nach jeweils 10 Minuten wurden die Steine gespült, unter einer Wärmelampe getrocknet, im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und dokumentiert. Zusätzlich wurden die gelösten Kupferionen nach der Behandlung mit AAS quantifiziert. Die pH-Werte der Lösungen wurden dokumentiert.

### Löslichkeit von synthetischem Cuprit

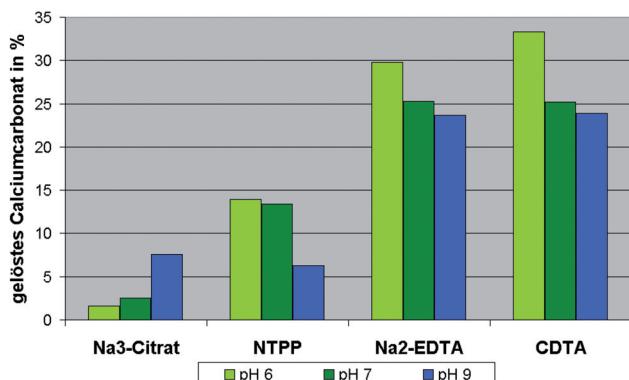
Synthetisches Cuprit wurde in 25 ml der jeweiligen Komplexbildnerlösung mit einer Konzentration von 0,02 mol/L bei einem pH-Wert von 9 gegeben. Die Lösungen wurden nach einer Stunde gefiltert, und die Kupferionenkonzentration wurde mit AAS bestimmt. Die pH-Werte der Lösungen wurden vor und nach der Behandlung gemessen.

### Löslichkeit und Korrosion von Bronze und Messing

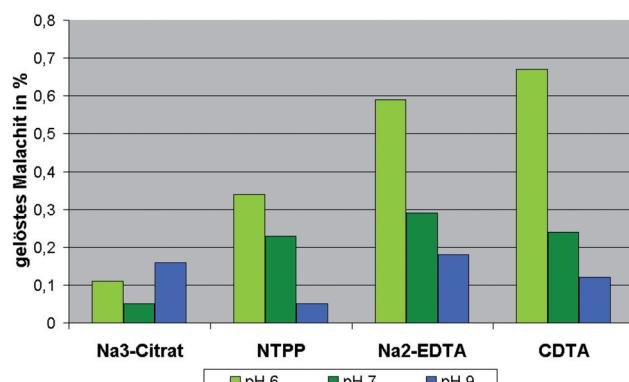
In die Lösungen der Komplexbildner (25 ml, 0,02 mol/L, pH 9) wurden polierte, 3 x 2 cm große Bleche aus Bronze (92 % Cu, 8 % Sn) und Messing (80 % Cu, 20 % Zn) gegeben. Im REM wurden die Veränderungen an den nach oben liegenden Oberflächen nach 1 h und nach 24 h überprüft. Farbveränderungen wurden im Auflichtmikroskop dokumentiert. Im Rasterelektronenmikroskop wurden mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) die Oberflächen auf mögliche zurückbleibende Elemente untersucht.

### Löslichkeit von synthetischem Calciumcarbonat und Malachit

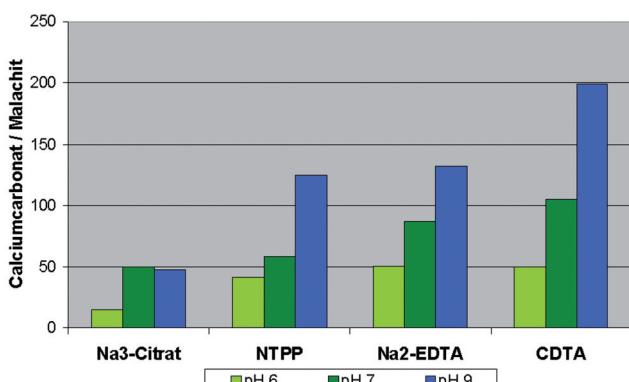
In dem ersten vergleichenden Versuch zur Löslichkeit von Calciumcarbonat und Malachit zeigte sich, dass bei allen Komplexbildnern und pH-Werten mehr Calcium als Kupfer in Lösung bestimmt wurde. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen, wie viel Calciumcarbonat bzw. wie viel Malachit in den jeweiligen Lösungen (Massenanteil in Prozent) gelöst wurden. Auffallend ist hierbei, dass trotz höherer Komplexbildungskonstanten für Kupfer als für Calcium in allen Lösungen mehr Calciumcarbonat als Malachit gelöst wurde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Calciumcarbonat leichter löslich ist als Malachit. Mit der Ausnahme von  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  lösten die Komplexbildner bei niedrigen pH-Werten mehr Calciumcarbonat und auch die größere Menge Malachit. Dies steht im Widerspruch dazu, dass die Komplexbildner eigentlich durch die Deprotonierung der Säuregruppen im alkalischen Milieu am effektivsten wirken. Zu erklären ist dies wohl dadurch, dass Malachit und Calciumcarbonat im Sauren leichter löslich sind und NTPP, EDTA und CDTA hier bereits stabile Komplexe bilden, wodurch sie im sauren Milieu die stärkste Wirkung haben. Im Gegensatz hierzu löste  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  erst im alkalischen Milieu mehr Calciumcarbonat und Malachit.  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  kann im sauren Bereich durch Protonierung geschwächt sein und daher sein Wirkungsoptimum erst bei alkalischen pH-Werten entwickeln (Chaberek & Martell 1959: 308 ff.). Auch stehen die Ergebnisse im Gegensatz zu den Löslichkeitsdiagrammen von EDTA (Abb. 5) und CDTA (Abb. 6), in denen vor allem die Löslichkeit von Malachit erhöht wird. Vermutlich kann dies nur dadurch erklärt werden, dass die Diagramme den Zustand darstellen, in dem sich das chemische Gleichgewicht vollständig eingestellt hat und dadurch die höhere Komplexbildungskonstante für Kupfer überwiegt. Dies bedeutet, dass mit Löslichkeitsdiagrammen keine sichere Vorhersage gemacht werden kann.



7  
Durch Komplexbildner gelöstes Calciumcarbonat in Prozent.<sup>6</sup>



8  
Durch Komplexbildner gelöstes Malachit in Prozent.<sup>7</sup>



9  
Graphische Darstellung des Verhältnisses von gelöstem Calciumcarbonat zu gelöstem Malachit

Um die Eignung der Komplexbildner bildlich darzustellen, wurde der Anteil an gelöstem Kalk durch den Anteil des gelösten Malachits geteilt (Abb. 9). Je größer der Wert desto weniger Malachit bzw. desto mehr Calciumcarbonat wurde gelöst. Generell wurden die besten Verhältnisse unter alkalischen Bedingungen bei pH 9 ermittelt. Das Verhalten von CDTA, das bei einem pH-Wert von 9 im Verhältnis deutlich mehr Calciumcarbonat als Malachit angelöst hatte, ist nur schwer zu erklären, hat es doch größere Komplexbildungskonstanten für Kupfer als zum Beispiel EDTA (s. Tab. 1). Nach Umland (1971: 60) ist der Zuwachs der Komplexstabilität durch die vororientierte Struktur von CDTA bei Calcium am größten. Daher könnte Calcium auf Grund dieser vororientierten Struktur schneller komplexiert und damit Calciumcarbonat vermehrt gelöst werden. Hinzu kommt, dass Malachit laut Löslichkeitsdiagramm bei pH 9 am unlöslichsten ist, was möglicherweise die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst (Abb. 2). Die Messungen des pH-Wertes vor und nach dem Versuch zeigten, dass die sauren und neutralen pH-Werte leicht alkalischer wurden, während die alkalischen pH-Werte sich nicht bedeutend veränderten. Trotz der Deprotonierung der funktionellen Gruppen während der Komplexbildung führt das Lösen der Carbonate zu einem alkalischen pH-Wert. Da die pH-Werte bei pH 9 stabil blieben und die Komplexbildner hier im Verhältnis am effektivsten waren, wurden die weiteren Versuche bei pH 9 ohne den Zusatz eines Puffers durchgeführt.<sup>8</sup> Auch in den folgenden Versuchen bei pH 9 blieben die pH-Werte konstant änderten sich nur um  $\pm 0,1$ .

re Komplexbildungskonstanten für Kupfer als zum Beispiel EDTA (s. Tab. 1). Nach Umland (1971: 60) ist der Zuwachs der Komplexstabilität durch die vororientierte Struktur von CDTA bei Calcium am größten. Daher könnte Calcium auf Grund dieser vororientierten Struktur schneller komplexiert und damit Calciumcarbonat vermehrt gelöst werden. Hinzu kommt, dass Malachit laut Löslichkeitsdiagramm bei pH 9 am unlöslichsten ist, was möglicherweise die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst (Abb. 2). Die Messungen des pH-Wertes vor und nach dem Versuch zeigten, dass die sauren und neutralen pH-Werte leicht alkalischer wurden, während die alkalischen pH-Werte sich nicht bedeutend veränderten. Trotz der Deprotonierung der funktionellen Gruppen während der Komplexbildung führt das Lösen der Carbonate zu einem alkalischen pH-Wert. Da die pH-Werte bei pH 9 stabil blieben und die Komplexbildner hier im Verhältnis am effektivsten waren, wurden die weiteren Versuche bei pH 9 ohne den Zusatz eines Puffers durchgeführt.<sup>8</sup> Auch in den folgenden Versuchen bei pH 9 blieben die pH-Werte konstant änderten sich nur um  $\pm 0,1$ .

#### Löslichkeit von Kalk auf natürlichen Malachitoberflächen

Der Versuch an natürlichen Malachitoberflächen zeigte, dass der Kalksinter mit allen Komplexbildnern entfernt werden konnte. Zudem war feststellbar, dass der Kalk in den Lösungen von Na<sub>2</sub>-EDTA und CDTA schneller gelöst wurde und nach etwa 40 min weitestgehend entfernt war, während der Kalk in NTPP und Na<sub>3</sub>-Citrat erst nach 50 min vollständig gelöst war. Im REM waren nach einer Stunde keine eindeutigen Veränderungen der Malachitoberflächen sichtbar (Abb. 10), jedoch konnte Kupfer in den Lösungen mit AAS nachgewiesen werden (Tab. 3). Um einen eindeutigeren Eindruck der Wirkung der Komplexbildner zu erhalten, wurden die Malachitsteine weiter behandelt, auch nachdem der Kalksinter entfernt war. Nach 24 h war im REM eine deutliche Veränderung aller Malachitoberflächen zu erkennen (Abb. 11). Der starke Angriff von Na<sub>2</sub>-EDTA auf Malachit nach 24 h wurde durch die Kupferionenkonzentrationen bestätigt. Sehr viel weniger Kupfer lösten hingegen Na<sub>3</sub>-Citrat, NTPP, und CDTA. Ein Vergleich der Ergebnisse erscheint hier jedoch schwierig, da die natürlichen Malachitstücke unterschiedliche Größen und Oberflächen hatten.

#### Löslichkeit von synthetischem Cuprit

Der Versuch an synthetischem Cuprit zeigte, dass die Komplexbildner die Löslichkeit von Cuprit erhöhen, wie die Referenzprobe mit H<sub>2</sub>O verdeutlicht. In Tabelle 4 ist die Menge des gelösten Cuprits in Prozent dargestellt. Erklärbar ist das Anlösen von Cuprit durch die Komplexbildner, die keine stabilen Komplexe mit einwertigen Kupferionen bilden, weil Cuprit in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff zu zweiwertigem Cu(OH)<sub>2</sub> oxidiert wird (Holleman & Wiberg 1995: 1330).

Die Beobachtung, dass Na<sub>3</sub>-Citrat und NTPP weniger Cuprit lösten als Na<sub>2</sub>-EDTA, kann durch deren niedrigere Komplexbildungskonstanten begründet werden. Unklar ist, warum CDTA trotz der sehr hohen Komplexbildungskonstante mit Cu<sup>2+</sup> weniger Cuprit löste. Dieses Verhalten lässt sich möglicherweise über die starre Struktur erklären, wodurch die Oxidation von Cu<sup>1+</sup> zu Cu<sup>2+</sup> kinetisch gehemmt sein könnte.

## Schlussbetrachtung

### Löslichkeit und Korrosion von Bronze und Messing

Der Versuch an Bronze- und Messingblechen zeigte, dass die Komplexbildner auch zu einem gewissen Grad das Metall angreifen. Die in den Lösungen mit AAS bestimmten Kupfer- und Zinkkonzentrationen sind in Tabelle 5 aufgeführt.<sup>9</sup> Na<sub>3</sub>-Citrat und NTPP sind weniger korrosiv als Na<sub>2</sub>-EDTA und CDTA.

Im deutlichen Unterschied zu den Referenzproben waren im REM nach 24 h auf allen Blechen, die mit Komplexbildnern behandelt wurden, Kristalle und Glühzwillinge sichtbar. Im Auflichtmikroskop war die Ätzung auf den polierten Blechen durch die Komplexbildner ebenfalls sichtbar. Durch die Komplexbildner entstandene farbliche Ätzungen waren deutlich bei dem mit Na<sub>3</sub>-Citrat behandelten Bronzeblech (Abb. 12) und dem mit NTPP behandelten Messingblech (Abb. 13) sichtbar. Der bloße Augenschein bestätigte diese Ergebnisse: Bereits nach 1 h war eine leichte Patinierung der Bronze durch Na<sub>3</sub>-Citrat und Messing durch NTPP deutlich sichtbar, und nach 24 h war das Bronzeblech durch Na<sub>3</sub>-Citrat stark rötlich gefärbt (Abb. 14), während das Messingblech durch NTPP schwarz angelaufen war (Abb. 15). Die schwarze Patinierung der Messingbleche durch NTPP kann vermutlich durch die Bildung unlöslicher Zn(II)TPP-Komplexe erklärt werden (Feng et al. 1997: 546 ff.). Geringe Spuren von Phosphor konnten auf der Oberfläche mit REM-EDX bestimmt werden.

Die vergleichenden Versuche an synthetischem Malachit und Calciumcarbonat zeigten den großen Einfluss der Löslichkeit der Salze. Trotz sehr viel größerer Komplexbildungskonstanten aller Komplexbildner mit Kupfer wurde sehr viel mehr Calciumcarbonat gelöst. Daher kann nicht allein anhand der Komplexbildungskonstante vorhergesagt werden, welche Verbindung bevorzugt angelöst wird. Das Auflösen der Salze ist demnach Ergebnis einer Konkurrenz-Situation. Einerseits wird das Anlösen von Calciumcarbonat und Malachit durch deren Löslichkeit bestimmt. Andererseits wird das Lösen der Salze durch die Komplexbildungskonstanten der löslichen Chelate bestimmt, durch welche die Metallionen, ebenfalls vom pH-Wert abhängig, mehr oder weniger aus dem chemischen Gleichgewicht genommen werden. Es wurde deutlich, dass sich das beste Verhältnis von gelöstem Calciumcarbonat zu gelöstem Malachit bei einem leicht alkalischen pH-Wert von 9 einstellt. Festzuhalten bleibt aber, dass alle Komplexbildner eine messbare Menge an Malachit lösen. Durch die Oxidation von Cu<sup>+</sup> zu Cu<sup>2+</sup> werden auch einwertige Kupferverbindungen wie Cuprit durch die getesteten Komplexbildner in geringem Maße angelöst. Außerdem wurde durch Versuche an Blechen aus Bronze und Messing deutlich, dass alle Komplexbildner eine ätzende Wirkung auf das Grundmetall haben können.

Im Vergleich zeigten sich bei den Versuchen erhebliche Unterschiede in der Wirkungsweise der Komplexbildner: So- wohl Malachit als auch Cuprit wurden bei einem pH-Wert

Komplexbildner	c(Cu) in ppm nach 1 h	c(Cu) in ppm nach 24 h
Na <sub>3</sub> -Citrat	4,98	13,62
NTPP	6,85	33,20
Na <sub>2</sub> -EDTA	20,90	142,49
CDTA	12,74	15,56

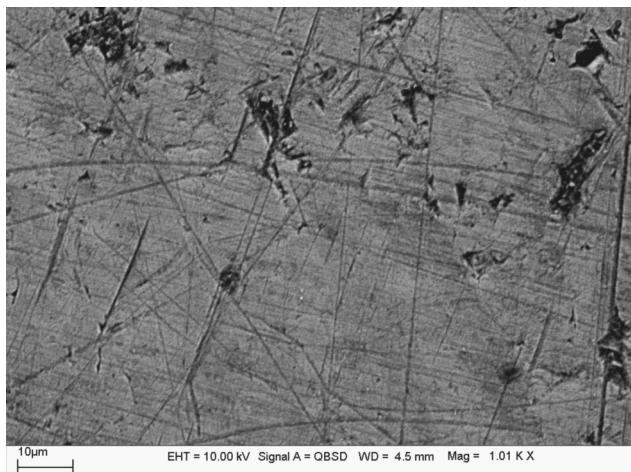
Tab. 3: Durch Komplexbildner aus Malachit gelöstes Kupfer

	Na <sub>3</sub> -Citrat	STPP	Na <sub>2</sub> -EDTA	CDTA	H <sub>2</sub> O
Cuprit (%)	0,17	0,21	0,79	0,13	0,01

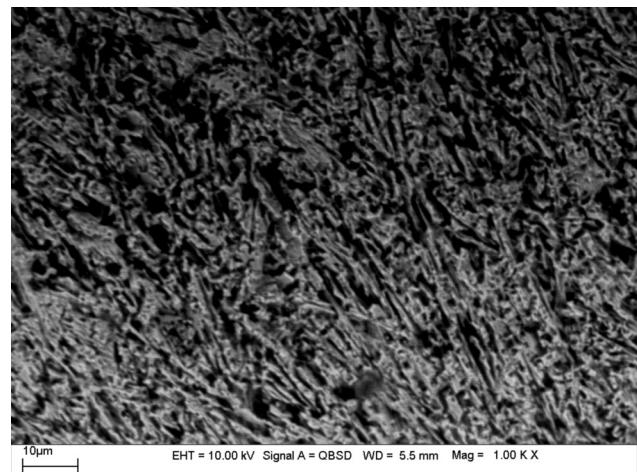
Tab. 4: Massenanteil des durch Komplexbildner bei pH 9 gelösten Cuprits in Prozent

Komplexbildner	Bronze		Messing		Messing	
	Gelöstes Kupfer (ppm)		Gelöstes Kupfer (ppm)		Gelöstes Zink (ppm)	
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
Na <sub>3</sub> -Citrat	4,09	36,77	1,26	15,36	0,57	3,85
NTPP	4,19	34,25	3,65	17,32	1,77	8,55
Na <sub>2</sub> -EDTA	5,81	47,23	7,07	36,85	1,83	8,50
CDTA	6,63	43,12	6,51	39,00	1,75	9,01
H <sub>2</sub> O	0,40	0,48	0,39	0,42	0,14	0,16

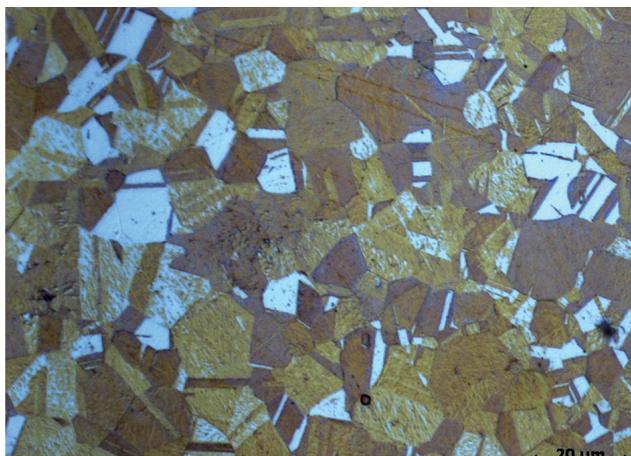
Tab. 5: Gehalt an Kupfer- und Zink-Ionen, aufgetreten durch Lösung aus den Bronze- und Zinkblechen nach 1 h und 24 h



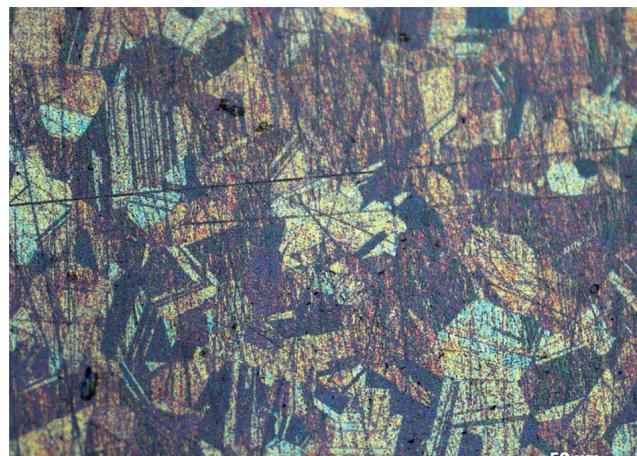
10  
Malachitoberfläche nach  
1 h Einwirkzeit in 0,02 mol/  
L Na<sub>2</sub>-EDTA



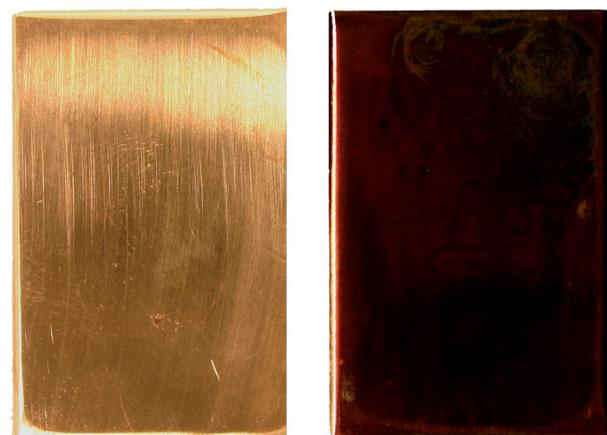
11  
Malachitoberfläche nach  
24 h Einwirkzeit in 0,02 mol/  
L Na<sub>2</sub>-EDTA



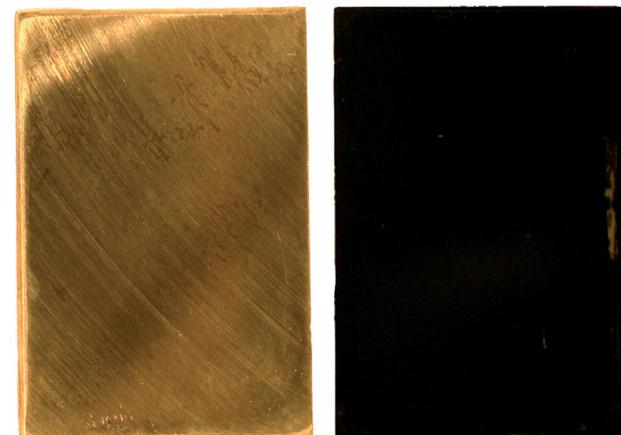
12  
Auflichtmikroskopaufnahme der  
durch Na<sub>3</sub>-Citrat farblich geätzten  
Bronzeoberfläche



13  
Auflichtmikroskopaufnahme der  
durch NTPP farblich geätzten  
Messingoberfläche



14  
Bronzeblech vor (links) und nach  
24 Stunden in Na<sub>3</sub>-Citrat (rechts)



15  
Messingblech vor (links) und nach  
24 Stunden in NTPP (rechts)

von 9 durch  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$ , NTPP und CDTA bedeutend weniger angegriffen als von  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ , wobei CDTA die höchste Effizienz aufwies. An natürlichem Kalksinter auf originalen Oberflächen bestätigte sich, dass CDTA der effektivste Komplexbildner ist und  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  die Oberfläche im Vergleich sehr viel stärker angreift. Obwohl dem EDTA sehr ähnlich, weist CDTA andere Eigenschaften auf, was nur durch dessen vororientierte Struktur zu erklären ist. Jedoch ätzte CDTA wie auch  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  das Grundmetall stärker an als  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  und NTPP. Demgegenüber besteht aber die Gefahr, dass sich durch NTPP und  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  unlösliche Verbindungen mit dem Metall bilden. An den Blechen war eine Patinierung der Oberfläche durch  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  an Bronze und durch NTPP an Messing zu beobachten.

Grundsätzlich ist keiner der hier untersuchten Komplexbildner ohne Vorbehalt zu empfehlen, da Kalksinter nicht ohne Gefahr für die Patina und das Grundmetall entfernt werden kann. Zudem ist nicht sicher, ob in porösen Oberflächen tatsächlich alle Rückstände entfernt werden können oder ob unlösliche Verbindungen zurückbleiben. Es ist jedoch zu bedenken, dass durch die Auswahl des Komplexbildners, des pH-Wertes und der gezielten Anwendung in Kompressen oder Gelen der Angriff auf die Patina minimiert werden kann. Außerdem können auch Alternativen wie die mechanische Freilegung zu einer Beschädigung der Oberfläche führen. Dies ist besonders auf glatten Oberflächen der Fall. Denkbar ist eine Kombination beider Methoden, wobei die Verkrustungen durch den Komplexbildner aufgeweicht werden, was die mechanische Reinigung erheblich erleichtert und die Beanspruchung der Oberfläche vermindert. Demnach stellen die hier untersuchten Komplexbildner keine Alternative zur mechanischen Reinigung dar, können aber ein durchaus sinnvolles Hilfsmittel bei der Freilegung harter Krusten sein. Für ein umfassendes Bild über die Wirkungsweise von Komplexbildnern auf Bronzen muss weiter geforscht werden: Weitere Untersuchungen erfordert etwa das Anlösen weiterer Korrosionsprodukte, die neben Malachit und Cuprit Bestandteile einer Bronzeoberfläche sein können. Zudem sind chemische Veränderungen der Patina nicht auszuschließen und fordern weitere Untersuchungen.

## Danksagung

Für Unterstützung und hilfreiche Diskussionen bedanken sich die Autoren bei den Kollegen an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart: Professor Dr. E.-L. Richter (AAS Messungen), Professor Dr. C. Krekel (Einarbeitung am REM) und Dipl.-Rest. A. Fischer. Großer Dank gilt auch Alexander Alpmann, Universität Hohenheim, für AAS Messungen sowie Bernhard Fenk und Christoph Bochert, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, für die Vorbereitung von Probekörpern.

Jörg Stelzner

Landesamt für Denkmalpflege Baden Württemberg  
Berliner Straße 12  
D-73728 Esslingen a. N.

Prof. Dr. Gerhard Eggert  
Staatliche Akademie der Bildenden Künste  
Am Weißenhof 1  
D-53489 Stuttgart

## Anmerkungen

- Früher handelte es sich bei Calgon® um Natriumpolyphosphate, heute enthält Calgon® Polycarboxylate.
- Die Löslichkeit von Calciumcarbonat ist davon abhängig, ob es amorph oder in verschiedenen kristallinen Formen vorliegt.
- Diese Diagramme lassen sich mit der frei zugänglichen Chemical Equilibrium Software HYDRA/MEDUSA (Puigdomenech 2004) erstellen.
- Synthetisches Malachit (Alfa Aesar GmbH & Co KG, CAS 12069-69-1) und das im folgenden Versuch untersuchte Cuprit (Honeywell-Riedel de Haen, CAS 1317-39-1) wurden in Form von Pulver verwendet.
- Um die Eigenschaften der Komplexbildner besser beurteilen zu können, wurden die Versuche ohne Puffer durchgeführt, da diese Einfluss auf die Eigenschaften des Komplexbildners haben können und zum Ausfallen der Verbindung führen können (Richey 1975: 232). Vor allem aber ist zu beachten, dass bekannte Puffer wie Ammoniak, Acetat, Tartrat oder eben auch Citrat alle selbst in der Lage sind, Metallionen zu komplexieren. In der komplexometrischen Titration werden sie demnach auch als Hilfs- oder Sekundärkomplexbildner bezeichnet (Schwarzenbach & Flaschka 1965: 15).
- Referenzproben mit  $\text{H}_2\text{O}$ : pH 6 = 63,2 mg, pH 7 = 14,2 mg, pH 9 = 16,2 mg gelöstes Calciumcarbonat
- Referenzproben mit  $\text{H}_2\text{O}$ : 0,04 mg gelöster Malachit bei pH 6, 7 und 9
- Zu bedenken ist, dass sich im alkalischen Milieu Kupferhydroxide bilden können, wie dies von Mansmann (1996: 55) für  $\text{Na}_3\text{-Citrat}$  und Azurit beschrieben wurde. Zudem ist eine Umwandlung von Azurit zu Tenorit unter alkalischen Bedingungen in Gegenwart von Calcit,  $\text{CaO}$  und Calciumsilikaten möglich (Gutscher 1989: 119 ff., Scott 2002: 96). Dass Cuprit in alkalischen Bedingungen zu Tenorit reagiert, wurde ebenfalls beschrieben (Pollard et al. 1990: 149 f.). Demnach sollten die Bedingungen nicht allzu alkalisch sein.
- Die Konzentration an Zinn-Ionen konnte nicht bestimmt werden, da bei der AAS-Analyse hierfür keine Hohlkathodenlampe zu Verfügung stand.

## Literatur

- K. Bhatnagar, Conservation of an Excavated Chola Bronze. In: M. Járó, Conservation of Metals: Problems in the Treatment of Metal-organic and Metal-inorganic Composite Objects. Budapest 1990, S. 118–120
- F. Buosi, Vergleich zwischen Trinatriumcitrat und Trinatriumphosphat als Builder in Reinigungsmitteln. In: Tenside Detergents 18, 1981, S. 223
- S. Chaberek, A.E. Martell, Organic Sequestering Agents: A Discussion of the Chemical Behavior and Applications of Metal Chelate Compounds in Aqueous Systems. New York 1959
- D. R. Chartier, Cation-Selective Reagents for Conservation Treatments. In: Materials Issues in Art and Archaeology II, Proceedings Vol. 185, Materials Research Society Symposium, San Francisco 1991. Hrsg. von P.V. Vandiver. Pittsburgh 1991, S. 73–79
- P. Eichhorn, Bergung, Restaurierung und Konservierung archäologischer Gegenstände aus Bronze. In: Archäologische Bronzen, antike Kunst, moderne Technik. Hrsg. von H. Born, Berlin 1985, S. 148–167
- J. Emmerling, Verwendung von Komplexon III in der Museumswerkstatt. In: Arbeitsblätter für Restauratoren 2, 1969, S. 3–6
- M. Farnsworth, The Use of Sodium Metaphosphate in Cleaning Bronzes. In: Technical Studies 9, 1940, S. 20–24
- Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, Synergistic effects between sodium tripolyphosphate and zinc sulphate in corrosion inhibition for copper in neutral tap water. In: Corrosion 53, 1997, S. 546–555
- E. Fluck, M. Becke-Goehring, H.-D. Hausen, J. Weidlein, Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse. 7. Aufl. Darmstadt 1990
- L. H. Gade, Koordinationschemie. Weinheim 1998
- R. M. Garrels, R.M. Dreyer, Mechanism of Limestone Replacement at Low Temperatures and Pressures. In: Bulletin of the Geological Society of America 63, 1952, S. 325–380
- W. Geilmann, Verwitterung von Bronzen im Sandboden: Ein Beitrag zur Korrosionsforschung. In: Angewandte Chemie 68, 1956, S. 201–211
- D. Goodburn-Brown, The Effect of Various Conservation Treatments on the Surface of Metals from Waterlogged Sites in London. In: Archaeological Conservation and its Consequences, Preprints of the Contributions to the Copenhagen Congress. Hrsg. von A. Roy, P. Smith, London 1996, S. 59–64

- D. B. Gutscher, B. Mühlenthaler, A. Portmann, A. Reller, Conversion of Azurite into Tenorite. In: *Studies in Conservation* 34, 1989, S. 117–122
- A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin 1995
- K. Huda, A Note on the Efficacy of Ethylenediaminetetra-Acetic Acid Disodium Salt as a Stripping Agent for Corrosion Products of Copper. In: *Studies in Conservation* 47, 2002, S. 211–216
- C. Janiak, Komplex- und Koordinationschemie. In: *Moderne Anorganische Chemie*. Hrsg. von E. Riedel. Berlin 2003, S. 167–349
- M. Járó, Chemische und elektrochemische Methoden bei der Restaurierung und Konservierung von Bronzefunden. In: *Archäologische Bronzen, antike Kunst, moderne Technik*. Hrs. von H. Born, Berlin 1985, S. 144–147
- C. Korenberg, A. Baldwin, Laser Cleaning Tests on Archaeological Copper Alloys Using an ND:YAG Laser. In: *Laser Chemistry Vol. 2006, Special Issue: Lasers in the Preservation of Cultural Heritage*. 2006
- F. W. Küster, A. Thiel, K. Fischbeck, A. Ruland, Rechentafeln für die chemische Analytik. 103. Aufl. Berlin 1985
- J. Lorenz, Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewässer-sedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasser-phase. Dissertation, Universität Karlsruhe 1997
- K. Mansmann, Reinigung von Gemäldeoerflächen mit wässrigen Lösungen von Di- und Triammoniumcitrat. Diplomarbeit, Hochschule für Gestaltung, Bern 1996
- L. E. Merk, A Study of Reagents Used in the Stripping of Bronzes. In: *Studies in Conservation* 23, 1978, S. 15–22.
- B. Mühlenthaler, Zur Bronzekonservierung. In: *Arbeitsblätter für Restauratoren* 34, 1969, S. 1–7
- A. E. Martell, R.D. Hancock, Metal Complexes in Aqueous Solutions. In: *Modern Inorganic Chemistry Series*. Hrsg. von J. P. Fackle, New York 1996
- N. A. North, Conservation of Metals. In: *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Hrsg. von C. Pearson, London 1987, S. 207–252
- V. Otieno-Alego, D. C. Creagh, G. A. Heath, A. Wain. D. L. Hallam, Contrasting effects of sodium tripolyphosphate on the corrosion of copper and bronze during chemical consolidation of excavated archaeological objects. In: *Proceedings: Corrosion and Prevention*. Brisbane 1998, S. 1–10
- A. Pietsch, Lösemittel – ein Leitfaden für die restauratorische Praxis. VDR Schriftenreihe zur Restaurierung, Band 7. Stuttgart 2002
- R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio, Tests of Laser Cleaning on Archaeological Metal Artefacts. In: *Journal of Cultural Heritage* 1, 2000, S. 129–137
- H. J. Plenderleith, A. E. A. Werner, *The Conservation of Antiquities and Works of Art: Treatment, Repair, and Restoration*. 2. Aufl. Oxford 1971
- A. M. Pollard, R.G. Thomas, P.A. Williams, Mineralogical Changes Arising from the Use of Aqueous Sodium Carbonate Solutions for the Treatment of Archaeological Copper Objects. In: *Studies in Conservation* 35, 1990, S. 148–153
- I. Puigdomenech, Chemical equilibrium software. <https://sites.google.com/site/chemdiagr/> (accessed 2 March 2011)
- W. D. Richey, Chelating Agents – A Review. In: *Conservation in Archaeology and the Applied Arts, Preprints of the Contributions to the Stockholm Congress*. Hrsg. von D. Leigh, A. Moncrieff, W. Oddy und P. Pratt, London 1975, S. 228–234
- B. A. Rodgers, The Archaeologist's Manual for Conservation. A Guide to Non-Toxic, Minimal Intervention Artifact Stabilization. New York 2004
- P. Schindler, M. Reinert, H. Gamsjäger, Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (Malachit) und  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Azurit) bei 25° C. In: *Helvetica Chimica Acta* 51, 1968, S. 1845–1856
- D. A. Scott, *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Los Angeles 2002
- G. Schwarzenbach, H. Flaschka, Die komplexometrische Titration. In: *Die chemische Analyse* 45. Band. Hrsg. von W. Koch, Stuttgart 1965
- V. C. Sharma, B.V. Kharbade, Sodium Tripolyphosphate – A Safe Sequestering Agent for the Treatment of Excavated Copper Objects. In: *Studies in Conservation* 39, 1994, S. 39–44
- R. M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants Volume 1: Amino Acids*. New York 1974
- R. M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants Volume 4: Inorganic Complexes*. New York 1976
- R. M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants Volume 3: Other Organic Ligands*. New York 1977
- T. Stambolov, R.-D. Bleck, N. Eichelmann, *Korrosion und Konservierung von Kunst- und Kulturgut aus Metal I*. In: *Restaurierung und Museumstechnik* 8. Hrsg. von R. Feustel, Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringen 1987
- J. Stelzner, G. Eggert, Calcium Carbonate on Bronze Finds: safe sequestering with sodium tripolyphosphate? Studies in Conservation 53, 2008, S. 264–272
- A. Tímár-Balázs, D. Eastop, *Chemical Principles of Textile Conservation*. In: Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Oxford 1998
- F. Umland, Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern. In: *Methoden der Analyse in der Chemie*, Band 9. Hrsg. von F. Hecht, R. Kaiser; E. Pungor; W. Simon, Frankfurt am Main 1960
- C. H. Yorder, J. P. Rowand, Application of the Simple Salt Lattice Energy Approximation to the Solubility of Minerals. In: *American Mineralogist* 91, 2006, S. 747–752

## Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen: Jörg Stelzner