

# Arbeiten des Zentrallabors des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege in Zusammenhang mit Restaurierungen von Denkmälern aus Bronze in Bayern und Sachsen

## Abstract

*The environmental conditions in Eastern Germany, especially in the regions of Sachsen and Sachsen-Anhalt have been among the worst in the world for several decades. Bronze monuments have primarily suffered from the extreme atmospheric sulfur dioxide concentrations. It is explained in the paper that for instance the Herzog Heinrich Memorial situated in Marienberg (in Sachsen, Eastern Germany) shows a corrosion behaviour which differs from moderately polluted regions qualitatively and quantitatively. The chemical situation in pitting corrosion areas is characterized by elevated concentrations of water soluble copper ions and a slightly acidic condition. As a consequence the formation of passivating insoluble basic copper sulfates like brochantite and antlerite is hindered and the corrosion rate is increased.*

## Das Forschungsprojekt

Schäden an Denkmälern aus Bronze im Freien stehen in direktem Zusammenhang mit den Umweltbedingungen am jeweiligen Aufstellungsort.<sup>1 2 3 4</sup> Innerhalb des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Vorhabens „Konservierung von Bronze und Galvanoplastik“ sollen an einer Reihe von Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt beispielhafte Restaurierungen ausgeführt werden. Publikationen und Fortbildungsveranstaltungen werden das öffentliche Interesse an der Aufgabenstellung stärken. Insbesondere mittelständischen Restauratorenbetrieben soll die Möglichkeit zur Einarbeitung in die speziellen Arbeitstechniken bzw. zur Vertiefung bereits vorhandener Kenntnisse geboten werden.

Es handelt sich um ein Verbundprojekt. Die Restaurierungsarbeiten an Bronzen und Galvanoplastiken erfolgen in Sachsen und Sachsen-Anhalt durch Restaurierungsfirmen unter Aufsicht des jeweils zuständigen Denkmalamtes. Restaurierungsbegleitende Analysen und Spezialuntersuchungen besorgt das Bayerische Landesamt für Denkmalpflege.

Für jedes zur Restaurierung vorgesehene Denkmal müssen folgende Arbeitsschritte geleistet werden: Archivrecherchen, Aufstellung des Untersuchungsprogrammes, Analysen, Vorzustandsbericht, Beschluß des Restaurierungskonzeptes, Diskussion von Restaurierungsalternativen z. B. anhand von Musterflächen, Restaurierung, Restaurierungsbericht.

Zeitlich parallel zu den auf konkrete Denkmäler bezogenen Aufgabenstellungen werden die grundlegenden Arbeitsmethoden durch eigene Entwicklungen sowie durch Austausch mit anderen Forschungsprojekten ständig überprüft und optimiert. Als Beispiele seien genannt: 3D-Rauhigkeitsmessung zur Quantifizierung des Korrosionsschadens auf der Basis von Oberflächenabformungen, Dokumentation mit Hilfe von Laservermessung und dreidimensionaler Bildverarbeitung, vergleichende Gegenüberstellung von Schutzüberzügen auf unterschiedlicher chemischer Basis usw.

Erfahrungsaustausch, Diskussion, Fortbildung und Weiterverbreitung der Ergebnisse erfolgen in erster Linie über Projektbesprechungen in halbjährlichem Abstand, Werkstattaufenthalte, Ortstermine, Vortragsveranstaltungen, Referate bei Seminaren und über Publikationen.

## Die Umweltsituation in Ost- und West-Deutschland

Der Beitrag von Fitz in diesem Arbeitsheft befaßt sich ausführlich mit der Entwicklung der Luftqualität in Ost- und West-Deutschland. Das in Westdeutschland über Jahrzehnte wegen seiner verschmutzten Luft geschmähte Ruhrgebiet (Farbtafel X.1) fällt in der Flächenkartierung der Jahresmittelwerte für Schwefeldioxid zum Jahr 1990 kaum auf. Hingegen weisen die großen, rot eingezeichneten Flächenbereiche in Sachsen und Sachsen-Anhalt auf Schwefeldioxidanteile von über 75 µg/m<sup>3</sup>, mit Spitzenwerten von mehr als 175 µg/m<sup>3</sup>, hin. Zum Vergleich: Der vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz in München für das Jahr 1996 publizierte Jahresmittelwert an Schwefeldioxid<sup>5</sup> liegt bei 8 µg/m<sup>3</sup>, der im UN/ECE-Materialexpositionsprogramm mit 39 verschiedenen Standorten ermittelte Maximalwert (von allen Expositionsstandorten und allen Jahresmittelwerten zwischen 1987 und 1995) beträgt 89 µg/m<sup>3</sup>.

Anhand der Meßwerte der Stadt Leipzig (Tab. 1) läßt sich abschätzen, wie groß die zeitweilige Schwefeldioxidbelastung der Denkmäler in dieser Region gewesen sein muß. Besonders eindrucksvoll und erfreulich ist die Verringerung der Schwefeldioxidbelastung auf 20% im Vergleich zu 1992. Die leicht gegenläufige Tendenz beim Stickstoffdioxid ist bedauerlich, spielt jedoch bei der Bronzekorrosion so gut wie keine Rolle. Sie dürfte auf den zunehmenden Kraftfahrzeugverkehr zurückzuführen sein.

Jahr	SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	O <sub>3</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]
1992	108	33	24
1993	79	36	26
1994	43	36	35
1995	34	48	30
1996	23	48	35

Tab. 1<sup>6</sup>. Jahresmittelwerte von Luftschadstoffen, Station Leipzig Hbf. (Mitte)

Für die Städte Leipzig, Halle und Bitterfeld werden für die Zeit vor 1990 in der wissenschaftlichen Literatur sogar Schwefeldioxid-Durchschnittswerte von mehr als 375 µg/m<sup>3</sup> angegeben.<sup>7</sup> Diese erreichen bereits eine Größenordnung, die ansonsten bei der experimentellen, künstlich beschleunigten Schadgaskorrosion zum Einsatz kommt. So führte z. B. Strandberg

quasi zeitraffende Schadgasbewitterungsversuche mit Schwefeldioxidkonzentrationen von rund 500 ppb (gleichbedeutend mit  $1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) und 69 ppb (gleichbedeutend mit  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) aus.<sup>8</sup> Zumindest die Versuche bei einer Schwefeldioxidkonzentration von 69 ppb hätten demnach 1990 in Leipzig auch ohne Bewitterungskammer, ganz einfach im Freien stattfinden können.

### Untersuchungen an Denkmälern

In diesem Artikel soll – als kleiner Ausschnitt aus dem Projekt – ein besonders auffälliges Korrosionsphänomen analysiert und diskutiert werden.

Bereits bei der Besichtigung des Leipziger Mendebrunnens waren tiefe Korrosionsgruben (Farbtafel X.2) aufgefallen, die durch Alter und Material des Denkmals allein kaum zu erklären sein dürften und sich von den typischen, z. B. auch in Süddeutschland vorgefundenen, Korrosionserscheinungen an Bronzen im Freien deutlich unterscheiden. Aussagen von Restauratoren belegen, daß derartige tiefe Korrosionsgruben in Ostdeutschland häufiger auftreten.<sup>9</sup> Als besonders markantes Beispiel wurde das Herzog-Heinrich-Monument in Marienberg genannt. Es lag deshalb nahe, das Phänomen an diesem Denkmal eingehender zu untersuchen.

Das Herzog-Heinrich-Monument<sup>10</sup> in Marienberg (Sachsen) zeigt die erwähnten Lochfraßschäden in großem Umfang (Abb. 1), wobei sich die Schäden nicht auf bekannt anfällige, abgeschattete Flächenbereiche (unter Gewandfalten etc.) beschränken, sondern auch in den Senkrechten, wie z. B. vorn an den Oberschenkeln zu konstatieren sind.

Die Legierungszusammensetzung des Denkmals wurde anhand von 17 Bohrspaltenproben im Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege<sup>11</sup> analysiert und ergab Durchschnittswerte von 92,5% Kupfer und 7% Zinn. Blei und Zink fehlen völlig (0,01% und weniger). Die Legierung erfüllt somit die Bedingungen<sup>12</sup>, die von Seiten der Chemiker im 19. Jahrhundert zur Erzielung der „edlen Patina antiker Bildwerke“ gefordert wurden und zählt auch gemäß der Klassifikation nach Dies zu den gegenüber feuchtem Schwefeldioxid eher widerstandsfähigen Zinnbronzen.<sup>13</sup> Es besteht deshalb kein Anlaß, die Ursache der gravierenden Schäden durch die chemische Elementzusammensetzung der Zinnbronze zu erklären.

Zur Untersuchung der auf der Oberfläche des Herzog-Heinrich-Denkmal vorliegenden Korrosionsprodukte wurden im März 1997 neben Proben von der Legierung folgende Schabeproben mit Hilfe eines Skalpell entnommen (Tab. 2).

Die Schabeproben wurden soweit möglich in der Röntgendiffraktometrie untersucht.<sup>14</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Lediglich bei Probe Nr. 13 lag nicht genügend Substanz zur diffraktometrischen Untersuchung vor. In der Tabelle wurden die Ergebnisse von den augenscheinlich von starkem Lochfraß betroffenen Bereichen grau unterlegt dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Korrosion hier nicht nur quantitativ, sondern auch chemisch qualitativ von den übrigen, weniger stark angegriffenen Bereichen unterscheidet. Das bei den Untersuchungen des Autors in Bayern bislang noch nicht festgestellte, in der Dissertation von Strandberg beschriebene Korrosionsprodukt  $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (annähernd identisch mit PDF 41-0007,  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) wurde nur in den von Lochfraß besonders betroffenen Bereichen identifiziert, während der in der Korrosionsliteratur vielfach erwähnte Antle-



Abb. 1. Marienberg, Detail vom Herzog-Heinrich-Monument: Extreme Korrosionsschäden (Lochfraß)

rit in der Tabelle eine Art Mittelstellung einzunehmen scheint. Brochantit, das schwefelärmste der im Freien vorkommenden basischen Kupfersulfate, findet sich in erster Linie in den von der Lochfraßkorrosion nicht betroffenen Flächenbereichen (Tab. 3).

Für die ionenchromatographische Untersuchung der Korrosionsproduktproben stehen zwei gängige Untersuchungstechniken zur Verfügung: Beim *ammoniakalischen Aufschluß*<sup>16</sup> der Proben gehen praktisch alle Korrosionsprodukte, auch die wasserunlöslichen Sulfate, in Lösung. Man erhält auf diese Weise die Gesamtmenge der wichtigsten Anionen in der Probe einschließlich der Gesamtmenge an Sulfat.

Beim *wässrigen Extrakt*<sup>17</sup> geht ein wesentlich geringerer Teil der Proben in Lösung. Wegen der erhöhten chemischen Verfügbarkeit und dem Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit des Wasserfilms auf der Oberfläche muß allerdings den wasserlöslichen Substanzen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Die beiden Aufschlußmethoden liefern einander ergänzende Ergebnisse. Im vorliegenden Fall war es wegen der verhältnismäßig großen Menge an Korrosionsprodukt möglich, die Proben sowohl nach ammoniakalischem Aufschluß als auch nach wässrigem Extrakt ionenchromatographisch zu analysieren.

Die Ergebnisse vom ammoniakalischen Aufschluß belegen, daß in der Gesamtmenge der Korrosionsprodukte die Sulfate mit typischen Massenanteilen von 15 bis 20% dominieren, während andere Anionen von untergeordneter Bedeutung sind (Abb. 2). Abbildung 3 zeigt ebenfalls die Ergebnisse des ammo-

Probennummer	Beschreibung	Lokation
MHH 13	Schwarze Ablaufspuren, sehr hart	Nordseite, Sockel „Felsen“, Mitte
MHH 14	Dunkelgrau, wie Probe MHH 13	wie MHH 13, etwas östlich
MHH 18	Grün, Scholle, Pusteln	Herzog, linker Arm, Armbeuge und Ellenbogen
MHH 19	Hellgrüner Bereich	wie MHH 13
MHH 20	Schwarz-grüne Kruste (innen grün, außen schwarz)	Herzog, rechtes Bein, Kniehöhe innen am Ende des Waffenrocks
MHH 21	Schwarz-grüne Kruste (innen grün, außen schwarz)	Herzog, linkes Bein, Oberschenkel Rückseite, schwarz-grüne Kruste
MHH 22	Dunkelgrüne und schwarze Schollen	wie MHH 20, Unterkante im regen-geschützten Bereich
MHH 23	Hellgrün, sehr harter Untergrund, pudrig	Nähe MHH 18
MHH 24	Dunkelgrau, sehr harter Untergrund, pudrig	Nähe MHH 18

Tab. 2. Herzog-Heinrich-Monument, Marienberg; Schabeproben von den aufliegenden Schichten, Proben aus von Lochfraß betroffenen Bereichen sind in der Tabelle grau unterlegt

Probe Nr.	Brochantit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Antlerit $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	Strandbergit <sup>15</sup> $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Cuprit $\text{Cu}_2\text{O}$	Cassiterit $\text{SnO}_2$
MHH 13	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
MHH 14	X				
MHH 19	X				X
MHH 23	X	(X)		(X)	
MHH 24	X	X			
MHH 18		X	X	(X)	
MHH 20		X	X		
MHH 21		X	X		
MHH 22		X			

Tab. 3. Herzog-Heinrich-Monument, Marienberg; Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie (XRD), Proben aus von Lochfraß betroffenen Bereichen sind grau unterlegt  
(n. n. = nicht nachweisbar, zu geringe Probenmenge)

Eigenschaft	Normale Oberflächenkorrosion	Lochfraßsituation
pH Wert <sup>18</sup>	> 5,5	5 bis 5,5
In Ammoniak lösl. Sulfat (%)	15 bis 20	15 bis 20
Wasserlösliches Sulfat (%)	1,1	1,5
Wasserlösliches Oxalat (%)	0,00	0,24
Wasserlösliches Kupfer (%)	0,12	2,0
Wasserlösliches Chlorid (%)	0,02	0,12
Wasserlösliches Nitrat (%)	0,03	0,21
Wasserlösliches Fluorid (%)	0,00	0,02
Phosphat, Gesamtmenge (%)	1,10	0,00

Tab. 4. Herzog-Heinrich-Monument, Marienberg; Zusammenfassung charakteristischer Eigenschaften von Bereichen mit und ohne Lochfraß

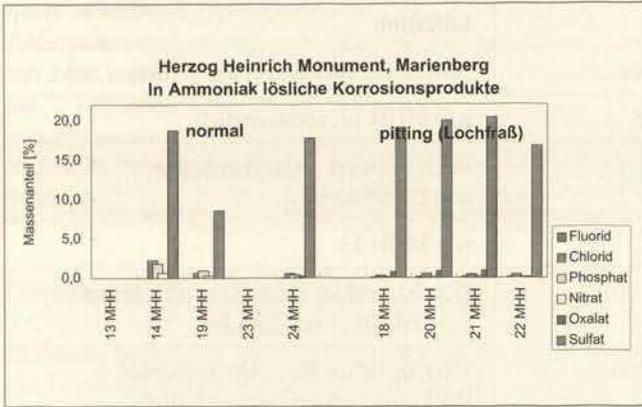


Abb. 2. Marienberg, Herzog Heinrich-Monument; ammoniakalisch aufgeschlossene Proben von der Korrosionsschicht, Analyse durch Ionenchromatographie; Sulfate sind die vorherrschenden Anionen

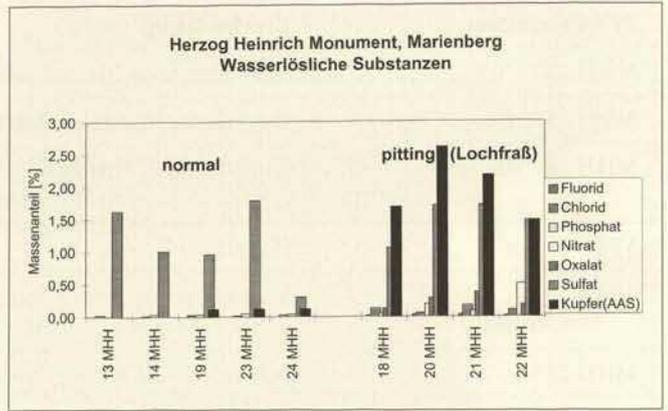


Abb. 4. Wässrig aufgeschlossene Proben von der Korrosionsschicht; Analyse der Anionen durch Ionenchromatographie, Analyse des Kupfers durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

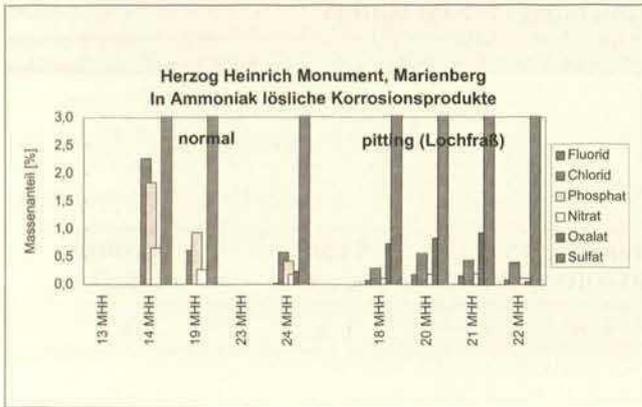


Abb. 3. Marienberg, Herzog Heinrich-Monument; ammoniakalisch aufgeschlossene Proben von der Korrosionsschicht, Analyse durch Ionenchromatographie

niakalischen Aufschlusses, allerdings wurde die Ordinate zur besseren Auflösung der übrigen Anionen gestreckt. Demnach kommen Fluorid, Nitrat und Chlorid in allen Proben vor, Phosphat nur in den Flächenbereichen ohne Lochfraß, Oxalat nur in den Flächenbereichen mit Lochfraß. Beim wässrigen Aufschluß (Abb. 4) ist in der Lochfraßsituation eine leichte Anreicherung sämtlicher Anionen (mit Ausnahme von Phosphat) festzustellen.

### Gegenüberstellung der unterschiedlichen Korrosionsformen

Die Befunde von Flächenbereichen mit und ohne Lochfraß wurden der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 4 zusammengefaßt.

### Diskussion

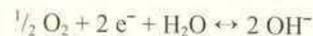
Das Fehlen von Phosphat in den von Lochfraß betroffenen Bereichen (Tab. 4) dürfte durch die Schwerlöslichkeit der in Frage kommenden Phosphate bedingt sein. Die Phosphate werden üblicherweise mit dem Straßentaub angetragen und – genau wie eisenhaltiger Staub – bevorzugt in die äußeren Bereiche der Korrosionsschicht eingebaut.<sup>19</sup> Oxalat hingegen findet sich bevorzugt in den Korrosionsgruben, weil sich Mikroorganismen

hier wegen der gleichmäßigeren Feuchte besser halten und vermehren können.

Bereits anhand Tabelle 5 mit den stöchiometrischen Verhältnissen der hier interessierenden Kupfersulfate wird deutlich, daß es eine Abstufung der Kupfersulfate gibt, die vom Brochantit (schwefelarm, alkalisch) bis zum normalen Kupfersulfat (schwefelreich, neutral) reicht. Unter den in Mitteleuropa vorherrschenden Bedingungen finden sich in erster Linie die schwefelärmeren Korrosionsprodukte Brochantit und Antlerit, wobei die Interpretation im Hinblick auf die Umweltbelastung z. T. erschwert ist, weil sich der Antlerit – unabhängig von der Schadstoffbelastung – auch unter ganz bestimmten Beregnungsbedingungen, z. B. an Wasserablaufkanten (mit erhöhter Gipskonzentration) vorrangig bilden kann.

In Ost-Deutschland wurde das noch schwefelreichere Basische Kupfersulfat  $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  gefunden. Unter extremen Bedingungen, z. B. in einer Bewitterungskammer mit Schwefeldioxidkonzentrationen in der Größenordnung von  $10.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wird quasi als ärgstes Korrosionsprodukt, auch Kupfersulfat gebildet werden.

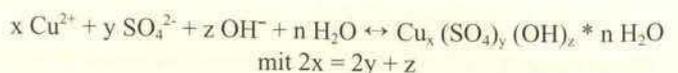
Zum besseren Verständnis der Befunde soll das einfachstmögliche chemische Modell für das in einer Lochfraßgrube auftretende elektrochemische Lokalelement verwendet werden (Farbtafel X.3). Die kathodische Teilreaktion des Lokalelementes, gleichbedeutend mit einer Reduktion des elementaren Sauerstoffs zu Hydroxid, benötigt Sauerstoff und Wasser:



Sie läuft deshalb vorrangig an der Oberfläche der Bronze, d. h. nicht im Inneren der Korrosionsgruben ab. Da der Lochfraß und mit ihm der Materialabtrag an Kupfer in der Tiefe stattfinden, muß die anodische Teilreaktion, gleichbedeutend mit der Oxidation von Kupfer, auch dort passieren:



Falls gleichzeitig gelöste Kupfer-, Hydroxid- und Sulfat-Ionen in der Korrosionsgrube vorhanden sind, bilden sich sofort schwerlösliche, basische Kupfersulfate, wie z. B. Antlerit oder Brochantit, die als grüner Niederschlag ausfallen (Farbtafel X.4):



Verbindung	Chemische Formel	Hydroxid / Kupfer	Sulfat / Kupfer
Brochantit	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	1.50	0.25
Antlerit	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	1.33	0.33
Strandbergit <sup>20</sup>	$\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 * 2 \text{H}_2\text{O}$	1.20	0.40
Basisches Kupfersulfat <sup>21</sup>	$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 * 5 \text{H}_2\text{O}$	1.20	0.40
Kupfersulfat	$\text{CuSO}_4 * 5 \text{H}_2\text{O}$	0.00	1.00

Tab. 5. Stöchiometrische Verhältnisse der diskutierten Kupfersulfate

In den Analysen des Korrosionsgrubenhinhalts wurden neben löslichen Sulfat-Ionen ausnahmsweise auch lösliche Kupferionen gefunden (Tab. 4, grau unterlegt). Die lokale Hydroxidkonzentration entzieht sich der direkten Bestimmung. Als charakteristisches schwerlösliches Korrosionsprodukt wurde das basische Kupfersulfat  $\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 * 2 \text{H}_2\text{O}$ , das Sulfat mit dem geringsten Hydroxidgehalt unter den schwerlöslichen Kupfersulfaten, ermittelt. Es kann deshalb angenommen werden, daß nur wenig Hydroxid in den Korrosionsgruben vorhanden ist, so daß sich – wenn überhaupt – nur ein Korrosionsprodukt mit dem niedrigsten Hydroxidgehalt bilden kann. Dieser Mangel an Hydroxidionen ist gleichbedeutend mit einem Überschuß an Protonen, d. h. mit einem chemisch sauren Zustand, der letztendlich auf die hohe atmosphärische Schwefeldioxidkonzentration zurückzuführen ist: Die in der kathodischen Teilreaktion entstandenen, alkalischen Hydroxidionen werden durch saure Atmosphäriken an der Bronzeoberfläche neutralisiert, noch bevor sie sich in den Lochfraßgruben mit anderen Ionen zu stabilen Korrosionsprodukten umsetzen könnten.

Die chemischen Verhältnisse beim Herzog-Heinrich-Monument in Marienberg sind demnach derart ungünstig, daß sogar die andernorts noch mögliche, etwas korrosionshemmende Deckschichtbildung durch schwerlösliche, basische Kupfersulfate beeinträchtigt wird. Die Korrosion kann in den überdies gut feuchtespeichernden und salzhaltigen Kavernen deshalb direkt am Metall angreifen.

### Danksagung

Der Großteil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde von meinen Kollegen Stefan Simon, Theresia Koci, Elke Assfalg und Christian Gruber erarbeitet und ausgewertet. Die Landesdenkmalämter in Sachsen-Anhalt und Sachsen haben die Arbeiten organisatorisch und fachlich tatkräftig unterstützt. Mein besonderer Dank gilt Frau Annegret Michel und Frau Birgit Meißner vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen und Herrn Helmut Materna vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen-Anhalt. Das Vorhaben wird von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert (Förderkennziffer 05491).

### Abbildungsnachweis:

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE: Abb. 1-4; Farbtafel X.1, 2 (Verfasser); Farbtafel X.3 (Christian Gruber); Farbtafel X.4 (Elke Assfalg)

### Literatur und Anmerkungen

- BRUNO STÖCKLE/STEPHAN FITZ et al., *Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Bronze im Rahmen des UN/ECE-Expositionsprogramms. Zwischenbericht nach vierjähriger Bewitterung*, in: Werkstoffe und Korrosion, 44, 1993, S. 48-56.
- HELENA STRANDBERG, *Perspectives on Bronze Sculpture Conservation*, Dissertation, Universität Göteborg 1997.
- JOSEF RIEDERER, *Korrosionsschäden an Bronzeplastiken*, in: Werkstoffe und Korrosion, 23, 1972, S. 1097-1100.
- BERNHARD PICHLER/ALFRED VENDL, *EUREKA-Projekt EURO CARE COPAL EU 316*, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst, 6-8, 1989-91, S. 216-276.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.), *Lufthygienischer Jahresbericht 1996*, München 1997, S. 52.
- Stadt Leipzig, Amt für Umweltschutz, Abt. Umweltvorsorge; übermittelt von Frau Restauratorin Annegret Michel, Landesamt für Denkmalpflege Sachsen.
- DANIEL CHARLES, *East German environment comes into the light*, in: Science, 247, 1990, S. 274-276.
- STRANDBERG (wie Anm. 2), S. 37.
- Mündliche Mitteilung der Metallrestauratoren Wolfgang Conrad und Ulrich Sieblist.
- Das Denkmal für Herzog Heinrich den Frommen wurde von Offermann entworfen, von Gladenbeck gegossen und im Jahr 1900 enthüllt.
- Die Analysen wurden von Frau Theresia Koci und Herrn Stefan Simon durchgeführt.
- HERMANN MAERTENS, *Die Deutschen Bildsäulen-Denkmale des 19. Jahrhunderts*, Stuttgart 1892, S. 38.
- KURT DIES, *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*, Berlin 1967, S. 561.
- Es wurde ein Philips PW1800 Röntgendiffraktometer mit den im Routinebetrieb üblichen Einstellungen verwendet.
- HELENA STRANDBERG, *Structure of  $\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 * 2 \text{H}_2\text{O}$ : a Novel Corrosion Product*, in: Acta Chemica Scandinavica 49, 1995, S. 5-10.
- 10 mg der Probe werden im Ultraschallbad 20 Minuten lang mit  $1 \text{ cm}^3$  16%  $\text{NH}_3$  behandelt.
- Die Proben werden fein zerrieben und nach kräftigem Umrühren 30 Minuten in destilliertem Wasser stehengelassen.
- Messung mit Neutralbereichs-Indikatorpapier nach Verrühren mit einem kleinen Tropfen destillierten Wassers.
- MARTIN MACH/ULRIKE REINHARDT/ROLF SNETHILAGE, *Elementverteilungsbilder von Querschnitten durch Bronze- und Kupferpatina von Objekten im Freien*, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst, Bd. 4/5, 1987/88, S. 214-219.
- STRANDBERG (wie Anm. 15).
- PDF 41-0007.