

„Archäosideroprophylakt“ - Entsalzung von Eisensunden mit Hydroxylamin

von Christian-Heinrich Wunderlich, Halle (Saale)

Daß Eisen unter dem Einfluß von Salzen schneller korrodiert, ist nicht nur die leidvolle Erfahrung streusalzgeschädigter Autobesitzer. Auch archäologische Eisensunden korrodieren besonders schnell, wenn der Boden, in dem sie gelagert haben, salzhaltig ist. Besonders korrosionsfördernd sind dabei chloridische Salze. Zum grundlegenden Verständnis sei hier nochmals das Schema der Eisenkorrosion angeführt (Abb. 1):

Bei dem als „Rosten“ bezeichneten Vorgang wird metallisches Eisen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff zu mehr oder weniger schwammigen Schichten von Eisenoxidhydraten („Rost“) oxidiert (vgl. Abbildung). Der Prozeß kann in räumlich voneinander getrennte Einzelprozesse aufgeteilt sein. Der kathodische Prozeß besteht in der Reduktion von Luftsauerstoff in Wasser zu Hydroxidionen unter Aufnahme von Elektronen. Der anodische Prozeß, der punktuell an der Metalloberfläche ablaufen kann (Lochfraß), besteht in der stufenweisen Oxidation von metallischem Eisen. Unter Abgabe von zunächst zwei Elektronen geht das Eisen in relativ leicht lösliche Eisen(II)-Ionen über, die abtransportiert und durch weitere Oxidation unter Elektronenabgabe in Eisen(III)-Ionen überführt werden. Das Eisen(III)-Ion wird von Wasser komplexiert, der Eisen(III)-Aquo-komplex zerfällt unter Protonenabgabe¹ schrittweise zu unlöslichen Eisenoxidhydraten (Rost). Je länger die Eisenionen in Lösung bleiben, um so lockerer wird der Rost und um so schneller ist die Korrosionsgeschwindigkeit.

Die beim anodischen Prozeß freiwerdenden Elektronen wandern durch das Metall an die Orte, wo der kathodische Prozeß bevorzugt ablaufen kann (z. B. an sauerstoffreichen Stellen). Nun muß nur noch der „Stromkreis“ geschlossen werden, und das geschieht durch das wäßrige Medium, das um so leitfähiger ist, je höher sein Salzgehalt ist (Elektrolyt).

Ein korrodierendes Eisenobjekt kann man daher mit einer durch Salzlösung kurzgeschlossenen Taschenlampenbatterie vergleichen, die sich mehr oder weniger rasch unter Auflösung des Metalles „verzehrt“.

Daß der anodische und der kathodische Prozeß räumlich getrennt voneinander ablaufen, zeigt folgender Versuch: Auf eine frisch sandgestrahlte Eisenplatte wird eine Lösung aus 1 % Natriumchlorid und 0,01 % Phenolphthalein getropft. Nach wenigen Minuten beginnen sich in den Tropfen einige Zonen, meistens an den Rändern, rosa zu färben. Die rosa Zonen intensivieren sich innerhalb einer Stunde immer mehr, ohne daß sich die Färbung auf den gesamten Tropfen ausdehnt. Unter der ungefärbten Flüssigkeitszone beginnt die Rostbildung. Nach Abnahme der Flüssigkeit kann man sehen, daß sich unter der rosa gefärbten Zone dagegen kein Rost gebildet hat. Erklärung: Die rosa Zone zeigt, daß sich hier OH⁻-Ionen gebildet haben, d. h. hier spielt sich der kathodische Prozeß ab. Im anodischen Prozeß bildet sich Rost, in diesen Zonen werden die im kathodischen Prozeß freiwerdenden OH⁻-Ionen wieder verbraucht, weshalb dort das Phenolphthalein farblos bleibt.

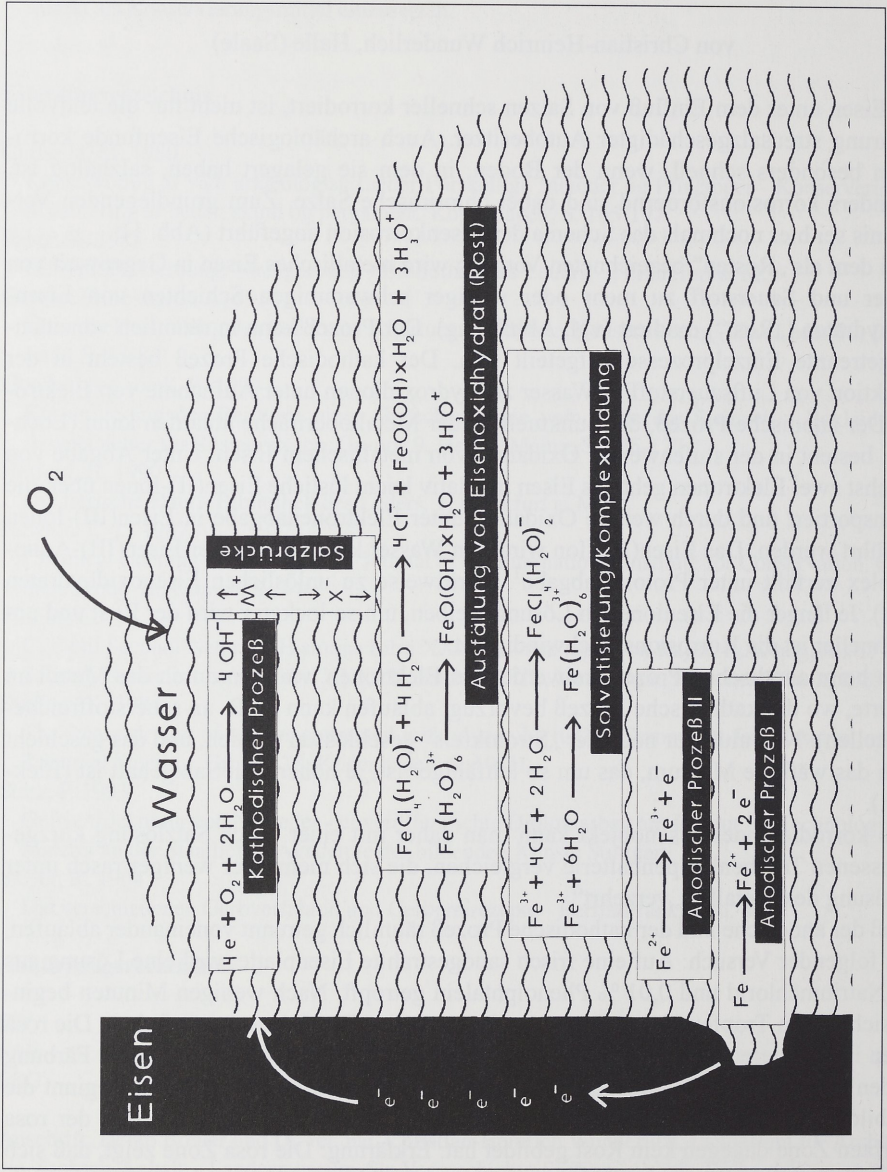


Abb. 1: Mechanismus der Eisenkorrosion

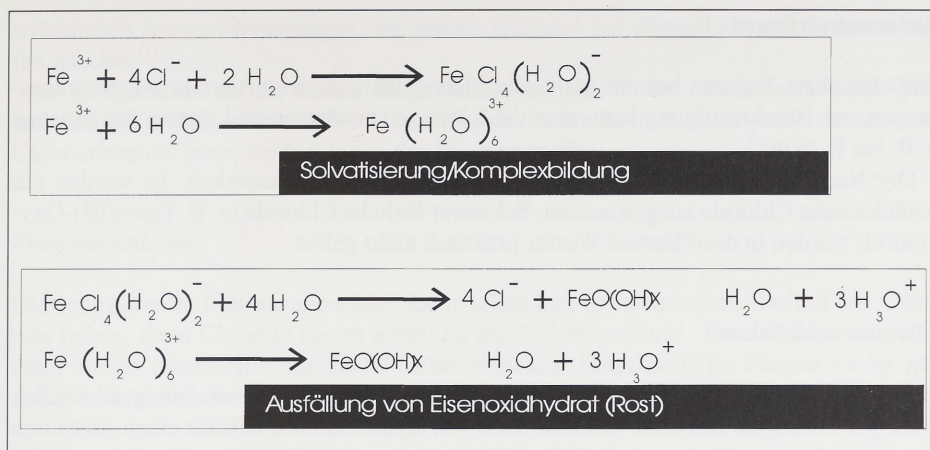


Abb. 2: Chloridkatalyse-Mechanismus

Für die korrosionsfördernde Wirkung der Salze auf Eisen sind zwei Faktoren verantwortlich:²

- a) Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers (Elektrolytwirkung)
- b) Komplexbildung der Eisenionen. Besonders Chloride wirken korrosionsfördernd, weil Chloride mit Eisen(III)-Ionen relativ stabile Chlorokomplexe formieren, die weitaus löslicher und mobiler als die entsprechenden Aquo/Hydroxo-Komplexe sind (Abb. 2).

Zur Konservierung archäologischer Funde sind daher schon sehr früh Verfahren vorgeschlagen und praktiziert worden, die eine Verminderung des Salzgehaltes, insbesondere eine Entfernung der Chloride zum Ziel hatten.

So schreibt schon der vom preußischen Kultusministerium 1888 herausgegebene „Kurze Leitfaden zur Conservierung von Alterthümern“³ vor, Eisenfunde in natriumcarbonathaltigem Wasser auszulaugen. Auf diese Weise wurden zwei Dinge erreicht: In dem leicht alkalischen Medium wurden die leicht löslichen Chloride in Hydroxide überführt. Die entstehenden Eisen(III)-Oxidhydrate sind in Wasser unlöslich, Eisenionen sind unter diesen Bedingungen weniger mobil, wodurch der Korrosionsprozeß behindert wird. Das alkalische Medium wirkt zusätzlich korrosionshemmend, indem es einmal den kathodischen Prozeß bremst, und andererseits die Löslichkeit der Eisenionen stark herabsetzt.

Das Natriumcarbonatverfahren hat jedoch auch Nachteile. Natriumcarbonat als leichtlösliches Salz wirkt selber als Elektrolyt und kann kaum restlos wieder aus den Eisenfunden ausgewaschen werden. Gerade wenn das archäologische Objekt anfangs nur wenig Salz enthält, hätte man mit der Natriumcarbonatbehandlung das Gegenteil von dem erreicht, was man eigentlich wollte.

In der Vergangenheit sind unterschiedliche Verfahren zur Entsalzung entwickelt und praktiziert worden.⁴

Auswaschverfahren

Die einfachste Variante besteht darin, die Eisenobjekte in deionisiertem Wasser auszulaugen, zur Beschleunigung kann man die Lösungen erwärmen und rühren, beschrieben z. B. bei R. Wihr.⁵

Der Nachteil besteht zunächst einmal in der geringen Wirksamkeit. Es werden nur leichtlösliche Chloride ausgewaschen. Schwerer lösliche Chloride (z. B. Eisen(III)-Oxychlorid) werden in destilliertem Wasser praktisch nicht gelöst.

Chemische Verfahren

Das Prinzip der meisten chemischen Verfahren besteht in der Anwendung alkalischer wäßriger Lösungen. Die hohe Konzentration von Hydroxidionen bewirkt einen Austausch der Chloride gegen Hydroxid. Auf diese Weise können auch Eisenoxychloride ganz oder teilweise in Oxidhydrate umgewandelt werden. Das alkalische Medium hemmt außerdem auch den kathodischen Prozeß, so daß die Oxidation des Eisens während der Behandlung im wäßrigen Medium verlangsamt wird.⁶

Ein einfaches Beispiel dafür ist das Auswaschverfahren nach Ersfeld/Bleck, wo Natronlauge (0,25 %) als Waschlauge verwendet wird.⁷

Nachteil derartiger Verfahren: In dem wäßrigen Medium sind die zu entsalzenden Funde immer noch dem Angriff des Sauerstoffs ausgesetzt, insbesondere dann, wenn der pH-Wert im Zuge des nachträglichen Auswaschens und anschließender langsamer Trocknung und Neutralisation (z. B. durch zutretendes Kohlendioxid aus der Luft) wieder ansteigt. Die im Objekt verbleibenden, nicht flüchtigen Alkalien bzw. deren Kationen stellen dann einen Elektrolyten dar, der die weitere Korrosion wieder fördert.

Das Sulfitverfahren

Um das Problem der Metallkorrosion während der alkalischen Entsalzung im wäßrigen Medium zu umgehen, wurde das Natriumsulfitverfahren entwickelt. Hierbei dient eine Lösung von Natriumhydroxid und Natriumsulfit als Entsalzungsmedium. Die reduzierende Wirkung des Natriumsulfits verhindert dabei den Angriff von Sauerstoff bzw. die weitere Korrosion des Eisens während der langen Verweildauer im Entsalzungsbad.⁸ Allerdings scheint auch dieses Verfahren seine „Tücken“ zu haben: Wird restliches Natriumsulfit nach der Behandlung nicht wieder vollständig aus dem Objekt ausgewaschen, so wird es an der Luft wiederum zum korrosionsfördernden Sulfat oxidiert. Die entstehenden Sulfate werden anschließend zwar mit Bariumhydroxid gefällt, aber es können immer noch Restnester zurückbleiben, und außerdem gestaltet sich das Entsalzungsverfahren durch die umständlichen Nachwaschprozesse nicht gerade einfach. Bei der Nachwässerung und anschließenden Trocknung kann das Eisenobjekt dann außerdem wieder leicht weiterkorrodieren.

Elektrolytische Verfahren

Bei den unterschiedlichen, in der Literatur⁹ beschriebenen „elektrolytischen“ Verfahren beruht die entsalzende Wirkung offenbar gar nicht auf der Elektrolyse, sondern auf ge-

wöhnlichen Auswaschvorgängen, die genauso gut auch bei abgeschaltetem Strom ablaufen würden.¹⁰

Es sei außerdem auf die Gefahr hingewiesen, daß sich an der Anode je nach pH-Wert aus den Chloriden hochreaktive Hypochloride bilden können oder auch elementares Chlor entstehen kann, beide können das Eisen angreifen.

Plasmaentsalzung?

Die reduzierende Plasmaatmosphäre kann selbst keinen chemischen Einfluß auf Chloride haben, denn Chloride liegen schon in der Oxidationsstufe -1 vor, lassen sich also nicht weiter chemisch „reduzieren“. Eine teilweise Entsalzung im Plasma findet nur dadurch statt, daß die salzhaltigen Korrosionsschichten abgetragen werden.

Das Hydroxylaminverfahren

Wie weiter oben angedeutet, besteht der Nachteil des Sulfidverfahrens in zwei Dingen: zum einen in der komplizierten Nachbehandlung bzw. der Gefahr, daß Reste des Entsalzungsmedium im Objekt verbleiben und es schädigen könnten. Zum anderen besteht die Gefahr der Nachkorrosion während der abschließenden Wässerung und Trocknung.

Bei der Suche nach einem Medium, das die Vorteile des Sulfidverfahrens mit einer leichten Nachbehandlung verbindet, fiel die Wahl auf das Hydroxylamin.¹¹ Hydroxylamin besitzt mehrere für die Entsalzung interessante Eigenschaften:¹²

- 1) Hydroxylamin bildet in Wasser alkalische Lösungen.¹³
- 2) Wäßrige Lösungen wirken stark reduzierend.¹⁴ Bei der Oxidation von Hydroxylamin in alkalischem Medium entsteht neben Wasser nur chemisch inerte Stickstoff.
- 3) Hydroxylamin wirkt als Antioxidans.¹⁵
- 4) Wichtig für die Nachbehandlung: Hydroxylamin ist flüchtig¹⁶ bzw. zerfällt (in alkalischem Medium) thermisch in die flüchtigen Stoffe Stickstoff und Ammoniak¹⁷.

Prinzip der Entsalzung mit Hydroxylamin

Eine 2,5%ige wäßrige Lösung von Hydroxylamin dient als Entsalzungsbad. Die archäologischen Objekte werden in das Bad gebracht und dieses hin und wieder bewegt. In dem alkalischen Medium werden die Chloridionen durch Hydroxidionen ausgetauscht und ausgeschwemmt. Da Hydroxylamin reduzierend und korrosionsinhibierend wirkt, können die Eisenobjekte in dem Bad nicht weiterkorrodieren.

Nach einer Verweilzeit von ca. einer Woche wird das Bad ausgetauscht (nicht nur, weil dann eine Sättigung mit Chloridionen erfolgt ist, sondern weil sich das Hydroxylamin langsam zersetzt, was man am starken Ammoniakgeruch erkennen kann).

Nach ca. zwei bis vier Baddurchgängen ist der Chloridgehalt der Korrosionsschichten dann so weit abgesunken, daß man das Objekt herausnehmen kann. Der Eisengegenstand wird unter anfangs gelinder, später stärkerer Wärmeanwendung (Infrarotstrahler) getrocknet. Gleichzeitig mit dem Wasser verflüchtigen bzw. zersetzen sich die noch in den Korrosionsschichten verbliebenen Reste überschüssigen Hydroxylamins. Anschließend erfolgt

die für Eisenfunde übliche bzw. obligatorische Behandlung mit Mikrowachs (hier sind besonders Heißbadverfahren zu empfehlen, weil durch die zusätzliche thermische Behandlung evtl. verbliebene Reste von Hydroxylamin abdampfen können).

Experimentelle Erprobung des Verfahrens:¹⁸

1) korrosionsschützende Wirkung von Hydroxylamin

Versuch 1a

Drei rechteckige, ca. 3 cm x 10 cm x 0,5 cm große Eisenstücke wurden sandgestrahlt und unterschiedlichen Umgebungsmedien ausgesetzt.

Stück 1 wurde in der Restaurierungswerkstatt offen an der Luft liegengelassen. Stück 2 wurde in ein Bad mit 2,5 % Hydroxylamin und 0,1 % Natriumchlorid gegeben. Stück 3 gelangte in ein Bad aus destilliertem Wasser, mit einem Zusatz von 0,1 % Natriumchlorid. In beiden Bädern konnte an der Flüssigkeitsoberfläche Luft hinzutreten.

Das Eisen in dem Bad ohne Hydroxylamin zeigte bereits nach einem Tag einen gelbbraunen Rostanflug und war nach 14 Tagen stark korrodiert. Das Eisen in freier Luft zeigte einen gerade erkennbaren schwachen Rostanflug. Das Eisen im Hydroxylamin-Bad erschien nach 14 Tagen noch vollkommen blank und unverändert.

Versuch 1b: Tropfenkorrosion

Auf eine frisch sandgestrahlte Eisenplatte werden sechs Tropfen aufgesetzt:

Lösungen 1-3 bestehen aus einer 0,1 %igen wässrigen Natriumchloridlösung. Lösung 2 enthält zusätzlich 2,5 % Ammoniak, Lösung 3 enthält 2,5 % Hydroxylamin. Die Lösungen 4-6 enthalten destilliertes Wasser, Lösung 5 zusätzlich 2,5 % Ammoniak, Lösung 6 enthält 2,5 % Hydroxylamin.

Schon nach einer Viertelstunde an der Luft kann man erste Korrosionserscheinungen beobachten:

Tropfen 1 zeigt braungelbe Ausblühungen, Tropfen 2 ebenfalls, und zwar punktförmig von einzelnen „Nestern“ ausgehend. Tropfen 3 ist unverändert, allerdings ist geringe Bläschenbildung in der Flüssigkeit zu beobachten. In Tropfen 4 ist ebenfalls beginnende Korrosion in Form braungelber Ausblühungen zu beobachten, Tropfen 5 und 6 sind unverändert. Nach einer längeren Verweilzeit (ca. eine halbe bis eine Stunde) zeigt dann auch Tropfen 5 leichte Spuren von Korrosion.

Nach etwa einer halben Stunde wurde die Platte unter einer Infrarotquelle bestrahlt, bis die Tropfen weggetrocknet waren. Nach der Trocknung zeigte sich: Die Flecken 1, 2 und 4 zeigten starken braunen Rostanflug, während die übrigen Flecken sich vom blanken Eisen praktisch kaum unterschieden (lediglich leicht bräunliche waren Ränder erkennbar).

2) Anwendung am archäologischen Objekt und Überprüfung der Entsalzungswirkung

Die Experimente zur Überprüfung der Entsalzungswirkung wurden an spätmittelalterlichen eisernen Grabungsfunden vorgenommen. Es handelte sich um ein Hufeisen sowie

einige eiserne Armbrustbolzen.¹⁹ Die Funde waren stark korrodiert, der Eisenkern jedoch noch erhalten. Sie wurden in drei gleiche, etwa je 750 ml fassende Bäder gelegt.

Während der Versuche, die etwa eine Woche pro Baddurchgang andauerten, wurde das Bad täglich umgerührt, und dabei entnahm man jeweils Proben von 2 ml Badflüssigkeit. Nach einer Behandlungszeit von einer Woche wurden die Bäder ausgetauscht, d. h. die Eisenobjekte in ein frisch angesetztes Bad gegeben.

Der Chloridgehalt der Bäder wurde photometrisch²⁰ anhand der entnommenen Proben verfolgt²¹.

Den Verlauf des Chloridgehaltes zeigt (exemplarisch für das Bad mit dem Hufeisen) Abb. 3.

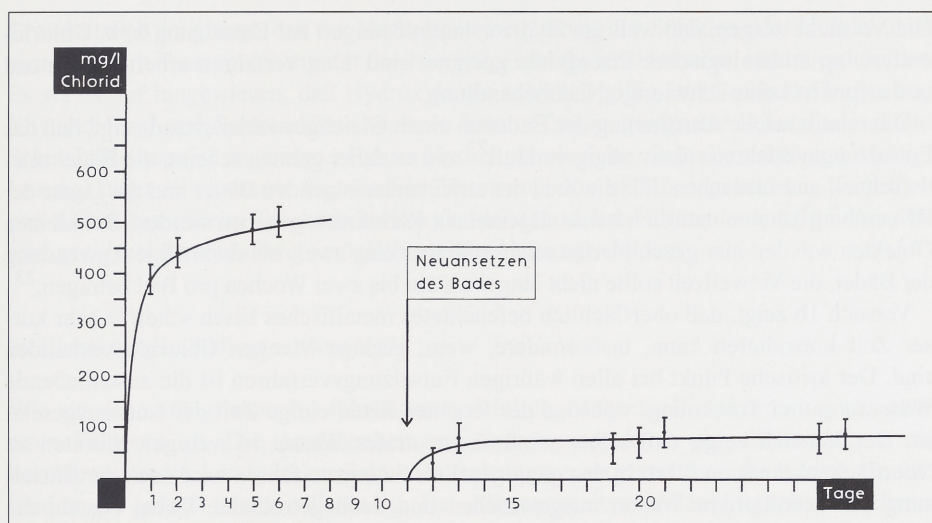


Abb. 3: Diagramm Chloridkonzentration im Bad während der Entsalzung

Im ersten Ansatz steigt der Chloridgehalt innerhalb weniger Tage stark an, um sich dann offenbar asymptotisch einer (geschätzten) Gleichgewichtskonzentration von ca. 500-600 mg/l Chlorid anzunähern. Nach dem Wechseln des Bades erfolgt wieder der schnelle Anstieg der Chloridkonzentration, wobei die Grenzkonzentration des Bades dann allerdings nur noch bei ca. 70 mg/l Chlorid liegt.

Nachbehandlung der Objekte

Die äußerlich unveränderten Eisengegenstände wurden aus dem Bad herausgenommen und zunächst unter gelinder, dann stärkerer Erwärmung unter einem Infrarot-Heizstrahler getrocknet (max. Erwärmung ca. 90-100°C).

Die Objekte schienen nach dieser Behandlung äußerlich unverändert. Danach wurden sie im üblichen Tauchverfahren in geschmolzenem mikrokristallinen Wachs (Cosmoloid H 80) bei etwa 120 Grad getränkt und gefestigt.

Vor der Tränkung wurden von den oberflächlich anhaftenden Korrosionsschichten je Objekt ca. 200 mg schwere Proben zur Untersuchung des Chloridgehaltes entnommen.

Versuch 3: Überprüfung der Chloridkonzentration in der Korrosionsschicht

Die Korrosionsreste wurden im Mörser feinpulverisiert und in ca. 20 ml halbkonzentrierter Salpetersäure in der Siedehitze gelöst. Nach Erkalten wurde mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Durch Zutropfen von 2 %iger Silbernitratlösung wurden die Lösungen auf Chloride geprüft. Die Prüfung war in allen Fällen negativ (Ausbleiben einer Trübung), Chloride waren in den Korrosionsproben somit nicht nachweisbar.

Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche zeigen, daß wäßrige Hydroxylaminlösungen zur Entsalzung bzw. Chlorid-entfernung archäologischer Eisenfunde geeignet sind. Das Verfahren arbeitet schonend und erfordert keine schwierige Nachbehandlung.

Die relativ rasche Annäherung der Bäder an einen Gleichgewichtszustand zeigt, daß das Entsalzungsverfahren relativ zügig verläuft²² und es daher geraten scheint, die Bäder relativ schnell auszutauschen. Für die Zahl der aufeinanderfolgenden Bäder und die Dauer der Behandlung können natürlich keine allgemeinen Richtlinien gegeben werden. Bei kleinen Objekten wie den hier geschilderten reicht offenbar eine zwei- bis dreimalige Anwendung der Bäder, die Verweilzeit sollte nicht länger als ein bis zwei Wochen pro Bad betragen.²³

Versuch 1b zeigt, daß oberflächlich befeuchtetes metallisches Eisen schon in sehr kurzer Zeit korrodieren kann, insbesondere, wenn geringe Mengen Chloride vorhanden sind. Der kritische Punkt bei allen wäßrigen Entsalzungsverfahren ist die anschließende Wässerung und Trocknung, während der feuchtes Eisen einige Zeit der Luft ausgesetzt ist. Der Versuch zeigt, daß selbst salzfreies neutrales Wasser in wenigen Minuten zu Oberflächenkorrosion führt. In den gängigen Entsalzungsverfahren wird nach der Entsalzung mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Dabei besteht die Gefahr einer Weiterkorrosion, besonders, wenn die Entsalzung unvollständig verlaufen ist und noch Spuren von Chloriden im Objekt verblieben sind. Die Flecken 3 und 6 in Versuch 1 b zeigen, daß Hydroxylamin die Nachkorrosion bei der Trocknung praktisch verhindert. Deshalb wird nach der Hydroxylaminbehandlung auch nicht mit destilliertem Wasser ausgewaschen, sondern das Objekt direkt getrocknet. Das überschüssige Hydroxylamin verdampft dabei mitsamt dem Wasser.

Die Schutzwirkung des Hydroxylamins bei der Trocknung liegt offenbar nicht an seinem basischen Charakter. Dies zeigen die Flecken 2 und 4, wo selbst unter ammoniakalischen Bedingungen noch Korrosion stattfindet. Der Grund für die in dem Versuch (Fleck 3 und 6) beobachtete Schutzwirkung dürfte eher in der antioxidativen Wirkung des Hydroxylamins begründet sein.

Ist Hydroxylamin nun das lang gesuchte Wundermittel zur Entsalzung archäologischer Eisenfunde? Auch das Hydroxylaminverfahren garantiert keine vollständige Entsalzung. Im hier geschilderten Praxisversuch wurden nach der Behandlung nur wenige Proben von der Oberfläche entnommen. Man kann davon ausgehen, daß auch bei der Entsalzung mit Hydroxylamin Chloridnester an schwer zugänglichen Stellen verbleiben können.

Die Hydroxylamin-Methode wurde bisher im Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt nur an wenigen Objekten erprobt. Verfasser empfiehlt daher, daß an dem Verfahren interessierte Restauratoren zunächst einmal eigene Erfahrungen an „weniger wertvollen“ Objekten sammeln sollten.

Einschränkungen des Verfahrens

Hydroxylamin sollte nicht zur Entsalzung von Buntmetallobjekten oder buntmetallhaltigen Objekten verwendet werden. Korrosionsprodukte, die Kupfer in der Oxidationsstufe II enthalten (z. B. Malachit), werden durch Hydroxylamin zu schwammigen, rotbraunen Kupfer(I)-Produkten reduziert (Kupfer(I)-Oxid) und dadurch im Erscheinungsbild stark verändert.

Sicherheitshinweise

Grundsätzlich sei gesagt, daß der Verfasser keine Haftung für Schäden oder Unfälle übernimmt, die im Zusammenhang mit den hier vorgeschlagenen Methoden entstehen könnten. Es sei darauf hingewiesen, daß Hydroxylamin schwach giftig ist (GefahrstoffEinstufung Xn) und Haut und Schleimhäute verätzen kann. (Tragen geeigneter Schutzhandschuhe, Schutzbrille usw. ist angeraten.) Reines Hydroxylamin (also nicht die verdünnte wäßrige Lösung) neigt zu spontaner thermischer Zersetzung, was sich in regelrechten Verpuffungen äußern kann. Beim Trocknen hydroxylaminbehandelter Gegenstände sollte daher für eine geeignete Durchlüftung (möglichst Abzug) gesorgt werden.

Ist Entsalzung unbedingt notwendig?

Wie aus den anfänglichen Ausführungen ersichtlich, hängt die Eisenkorrosion von mehreren Faktoren ab. Die Anwesenheit von Salzen, respektive von Chloriden, ist ein beschleunigender, katalytischer Faktor. Entsalzung verlangsamt zwar die Korrosion, verhindert sie jedoch nicht vollständig. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit korrodieren selbst salzhaltige Funde nicht. Auf einen guten Schutz von Eisenobjekten vor Feuchtigkeit muß daher unbedingt geachtet werden. In der Regel sind dafür zwei Maßnahmen gleich wichtig und entscheidend:

- 1) Eisengegenstände müssen mit einem hinreichend dicken und undurchlässigen Schutzüberzug versehen werden. Hierzu eignen sich insbesondere chemisch inerte, unpolare Überzüge wie z. B. Mikrowachse.
- 2) Eisenfunde müssen auch nach der Behandlung in möglichst stabilem, trockenem Klima magaziniert werden.

Im Landesamt für Archäologie wird die Mehrzahl der Eisenfunde nicht entsalzt, sondern nach Entfernung loser Korrosionsschichten satt mit Mikrowachs getränkt.²⁴ Nur in Sonderfällen, z. B. wenn eine starke Salzbelastung vorliegt oder die chloridtypischen Ausblühungen (braune Tröpfchen) zu beobachten sind, wird entsalzt.

Summary

„Archäosideroprophylakt“ - desalination of iron artefacts with hydroxylamine

The conservation and desalting/dechlorination of archaeological iron artifacts by application of an aqueous solution of hydroxylamine is described and discussed. Hydroxy-

lamine as an alcalic and antioxidating agent seems to be suitable for the mentioned purpose. This is proven by experiments on modern and medieval iron samples.

Anmerkungen

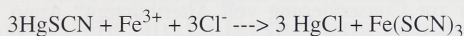
- ¹ Eisen(III)-Aquo-Komplexe sind relativ starke Säuren (Eisen(III) als Kationensäure)
- ² zu Mechanismen der Eisenkorrosion: Müller 1993
- ³ Der Autor dieser in Plakatform gedruckten Anweisungen ist unbekannt. 1888 wurde das Plakat in einer offenbar größeren Auflage vom Preußischen Kultusminister v. Gossler an die Museen im Lande versandt; näheres dazu: Eggert/Fendel 1997.
- ⁴ Einen Überblick über die bisher angewandten Entsalzungsverfahren geben Wihr 1972, Ersfeld/Bleck 1981, Rinuy/Schweizer 1982 und Herold 1990, S. 75 ff.
- ⁵ Wihr 1972
- ⁶ Im kathodischen Prozeß entstehen Hydroxidionen. Hohe Hydroxidionenkonzentration bewirkt daher einen „Druck“ auf das chemische Gleichgewicht, so daß die Reduktion des Sauerstoffs langsamer verläuft. Auch der anodische Prozeß wird verlangsamt, weil Eisen(III)-Ionen in alkalischem Medium kaum löslich sind.
- ⁷ Auch viele, angeblich „elektrolytisch“ arbeitende Entsalzungsverfahren dürften ihre Wirkung in Wahrheit dem alkalischen Medium zu verdanken haben.
- ⁸ Die Annahme, daß das Sulfid Eisen(III)-Oxidhydrate oder Eisen(III)-(Oxy-)Chloride zu Magnetit reduziert (so z. B. Rinuy/Schweizer 1982, S. 162), läßt sich experimentell nicht bestätigen. Gibt man zu einer heißen oder kalten Lösung von Natriumhydroxid und -sulfid eine verdünnte Lösung von Eisen(III)-Chlorid, so erfolgt lediglich eine gelborange Fällung von Eisenoxidhydrat.
- ⁹ Wihr 1972
- ¹⁰ vgl. dazu auch Höhn 1980
- ¹¹ Theoretisch wäre auch Hydrazin ein geeigneter Stoff. Hydrazin ist jedoch hochtoxisch und krebserregend und sollte deshalb nicht verwendet werden.
- ¹² weitere Informationen zu den Eigenschaften von Hydroxylamin: Ullmann 1977, S. 169-172
- ¹³ Der pH-Wert einer 2,5 %igen Hydroxylaminlösung liegt bei etwa 9,8.
Gleichung: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{OH} + \text{OH}^-$
- ¹⁴ Gleichung: $2 \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- ¹⁵ Ullmann 1977, S. 171
- ¹⁶ K_p 142°C
- ¹⁷ Gleichung: $3 \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- ¹⁸ An dieser Stelle dankt Verfasser Frau Christina Neubacher, Studentin der Restaurierung an der FH Erfurt, für die praktische Durchführung der Versuche im Rahmen ihres Semesterpraktikums in der Restaurierungswerkstatt des Landesamtes für Archäologie.
- ¹⁹ Die Funde stammen aus einer Grabung im Schloß Jessen, Ldkr. Wittenberg. Fundnummern der Objekte: 2 Armbrustbolzen, Befund-Nr. 250, Fund-Nr. 390p (Bad A); 3 Armbrustbolzen, Befund-Nr. 202, Fund-Nr. 372b; Hufeisen, Befund-Nr. 170, Fund-Nr. 213a
- ²⁰ Beschreibung der photometrischen Messung:
100 µl der Probeflüssigkeit (Badflüssigkeit) wurden mit 3 ml einer Reagenzlösung versetzt. Die Reagenzlösung wurde jeweils frisch angesetzt und setzte sich zusammen aus:

1) HgSCN	0,3
2) Eisen(II)Ammoniumsulfat	1,0
3) Wasserstoffperoxidlsg. 30%ig	50,0
4) Salpetersäure konz.	30,0
5) Wasser (dest.)	ad 1000,0

 Ansatz: 500 ml Pos. 5) vorlegen, 1), 2) und 4) zusetzen und lösen, dann vorsichtig Pos. 3) zusetzen

zen und mit 5) auf 1 000 ml auffüllen

Je nach Chloridgehalt entsteht eine mehr oder weniger starke Orangerotfärbung, hervorgerufen durch entstehendes Eisen(III)-Thiocyanat:



Die Färbung kann photometrisch gemessen und anhand bekannter Vergleichsstandards die Chloridkonzentration der Proben bestimmt werden (verwendetes Photometer: Spectronic 401 der Fa. Milton Roy).

²¹ Der photometrisch gemessene Chloridgehalt der Bäder (Angaben in mg/l) betrug:

Tag (Nr.)	Bad A (2 Armbrustbolzen)	Bad B (3 Armbrustbolzen)	Bad C (1 Hufeisen)
1	590	430	390
2	510	480	440
5	580	530	490
6	680	500	500

Neuansetzen der Bäder

12	40	50	30
13	70	60	80
19	120	100	60
20	130	110	70
21	120	110	90
27	230	140	80
28	210	150	90

Als Meßfehler müssen etwa 20-30 mg/l angesetzt werden. Die starken Schwankungen während der ersten Tage in Bad A könnten auch auf Fehler beim Umrühren bzw. der Probenahme zurückzuführen sein.

²² Eine denkbare (derzeit noch nicht erprobte) Variante wäre, dem Hydroxylamin-Bad noch eine stärker alkalische, ebenfalls flüchtige Hilfsbase (z. B. Triethylamin) zuzusetzen, um den Prozeß noch weiter zu beschleunigen.

²³ Eine längere Verweilzeit ist zwar nicht schädlich, aber wie der Konzentrationsverlauf in den Versuchen zeigt, kaum sinnvoll. Außerdem zersetzen sich die Hydroxylaminbäder im Lauf der Zeit unter Ammoniakbildung (unsicher am Geruch zu erkennen), wodurch die Bäder dann ihre reduzierende Wirkung verlieren.

²⁴ Der Hintergrund für diese sehr „rationelle“ Behandlung ist auch der derzeit große Fundanfall, der eine regelmäßige Entsalzung aller Eisenfunde aus Gründen der Arbeitskapazität und der damit verbundenen Kosten unmöglich erscheinen läßt.

Literaturverzeichnis

Eggert, G./Fendel, H. 1997

„Kurzgefaßte Regeln zur Konservierung von Alterthümern“ Anno 1888 - Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 2, Heft 2, Mainz, S. 134-137

Ersfeld, J./Bleck, R.-D. 1981

Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte - Weimar

Höhn, E. G. 1980

Versuche zur „elektrolytischen Entsalzung“ von Eisenfunden - Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 1, Heft 2, Mainz, S. 149-159

Herold, K. 1990

Konservierung von archäologischen Bodenfunden - Wien

Rinuy, A./Schweizer, F. 1982

Entsalzung von Eisenfunden mit alkalischer Sulfitlösung - Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 1, Heft 1, Mainz, S. 160-174

Müller, K. 1993

Lehrbuch der Metallkorrosion - Saalgau

Wihr, R. 1972

Elektrolytische Metallentsalzung - Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 1, Heft 2, Mainz, S. 31-39

Ullmann, H. 1977

Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie 13 - Weinheim/New York

Anschrift: Dr. rer. nat. Christian-Heinrich Wunderlich, Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte - Sachsen-Anhalt, Richard-Wagner-Str. 9-10, D - 06114 Halle (Saale)

Abbildungen: Verfasser

Manuskriptabgabe: 30.07.1998