

»EIN DAUERNDEN [...] ANDENKEN« – AXEL KREFTINGS REDUKTIONSMETHODE

ANWENDUNGSGESCHICHTE AN DER BERLINER ANTIKENSAMMLUNG UND IHRE ANALYTISCHE UND EXPERIMENTELLE BETRACHTUNG

Der Ingenieur A. Krefting erläuterte im Jahr 1887 dem Konservator des Historischen Museums in Helsingfors, H. Appelgren, seine »einzig rationelle Methode um Metallgegenstände aus der Vorzeit vor fortsetzender Zerstörung durch Rost zu bewahren«, die Appelgren 1897 in deutscher Übersetzung publizierte¹. Weit weniger die dänische Originalschrift Kreftings², als vielmehr die Publikation der deutschsprachigen Fassung beeinflusste später wie keine andere Methode die Bronzerestaurierung an der Berliner Antikensammlung³ und anderen Institutionen weltweit⁴.

Kreftings Methoden für antike Bronzen auf der Museumsinsel

Ein Jahr nach der deutschen Erstveröffentlichung des Krefting'schen Verfahrens legte F. Rathgen als erster Direktor des 1888 gegründeten Chemischen Laboratoriums an den Königlichen Museen zu Berlin die Erstausgabe seines viel beachteten Handbuchs vor. Als Ergebnis von Literaturrecherchen und zahlreichen Hinweisen der internationalen Fachschaft beschreibt die Rezeptesammlung einige Methoden für die als Konservierung verstandene vollständige Abnahme der als »wilde Patina« gefürchteten krustigen Chloridkorrosion mit ihren besonders zerstörerischen Auswirkungen, »welche die Archäologen als eine Pest für die Sammlungen bezeichnen«⁵. Unter den verschiedenen Vorschlägen wurde auch die Methode Kreftings genannt, die sich Rathgen 1892 von dem Ingenieur vorführen ließ⁶.

Das Verfahren sah vor, dass an den antiken Bronzen eine oder mehrere Stellen mittels Feilen bis zur metallischen Substanz von Korrosion befreit wurden. Danach umwickelte man die Antiken in dichter Packung⁷ mit Zinkfolienstreifen und in verdünnter Natronlauge erfolgte die elektrochemische Reduktion der Korrosionskruste zu einer dunklen metallischen Auflage, die sich nach dem Passivieren mittels schwacher Säuren durch Bürsten unter Wasser entfernen lassen sollte. Die Behandlung galt als beendet, sobald die Bronzen von Korrosion befreit waren und die Metalloberfläche eine mehr oder weniger dichte bis transparente braune oder schwarzbraune Schicht überzog. Diese Färbung entsprach seinerzeit dem ästhetischen Eindruck eines gealterten antiken Artefakts mit einer Oberfläche, die man als das antike Äußere verstand. Die Nachbehandlung bildete das Auslaugen der Chemikalienreste im Wasserbad⁸. Für Bronzen empfahl das Handbuch einen Überzug mit dem Cellulosenitrat Zapon statt der bei Eisenobjekte eingesetzten Wachse, die sich nach einigen Erfahrungen als weniger geeignet erwiesen, Funden aus Kupferlegierungen die gewünschte Erscheinung zu verleihen⁹.

Die seinerzeit fundamentale Erkenntnis, die elektrochemische Reaktion zwischen zwei unterschiedlich edlen Metallen mittels Elektrolyt zur »Konservierung« archäologischer Metallartefakte einzusetzen, hatte bis zum Ausgang des 19. Jahrhunderts international zur Entwicklung weiterer elektrochemischer und elektrolytischer Methoden geführt. Und doch schränkte bereits Appelgren¹⁰ wie auch später Rathgen die Erwartungen dahingehend ein, »dass Bronzen mit tiefgehender Zersetzung [...] durch die



Abb. 1 Hase (Inv.-Nr. Fr. 2398), von F. Rathgen vermutlich nach dem Finkener'schen Verfahren reduziert. – (Foto U. Peltz).

Reduktion wieder das Aussehen gewinnen sollen, welches sie nach ihrer Fertigstellung im Alterthum besaßen, heisst Unmögliches fordern«, womit Rathgen auf die vollständige oder teilweise Zerstörung von Funden eingeht, denn das Reduktionsprodukt ist keine »zusammenhängende Schicht, sondern ein loses zu Boden fallendes Pulver«¹¹.

Für das Laboratorium grenzte Rathgen den Anwendungshorizont des Krefting'schen Verfahrens auf Eisenfunde ein, lediglich zur Freilegung von Bronzen des Berliner Münzkabinetts entwickelte er das Verfahren dahingehend weiter, dass gleich mehrere Münzen im Sandwichsystem aus Originalen und Zinkfolie behandelt werden konnten¹². Hingegen räumte er dann im 1912 editierten Vortrag zur Bronzebehandlung dem Verfahren nach Krefting den gleichen Stellenwert wie der Finkener'schen Elektrolyse¹³ ein und erweiterte das Anwendungsspektrum auch auf Funde, »die eine gutartige Patina besitzen die aber durch ihre Dicke oder durch die Anreicherung erdiger Teile die Form des Gegenstandes ent-

stellen«, wobei dann in der 1924 erschienenen Zweitauflage seines Handbuches zu lesen ist, dass »das Krefting'sche Verfahren im Berliner Museumslaboratorium nur selten angewendet« wurde¹⁴, man also zumeist die Methode nach R. Finkener praktizierte. Sicher führt Rathgen daher keinerlei konkrete Beispiele bei der Beschreibung des elektrochemischen Verfahrens auf, obwohl er generell in allen drei Schriften seine Forschungsergebnisse auch an Funden des Antiquariums, der damaligen Berliner Sammlung antiker Kleinkunst, illustrierte. Zudem lässt sich durch die spärliche Quellenlage nur für ganz wenige antike Bronzen ihre Behandlung im Chemischen Laboratorium zweifelsfrei belegen.

Für den Hasen (Inv.-Nr. Fr. 2398; **Abb. 1**) ist überliefert, dass die Bronze »von Rathgen entrostet«¹⁵ wurde, wobei das Restaurierungsbild mit der eher rötlichbraunen Reduktionsoberfläche nicht für das Verfahren nach Krefting, vielleicht damit doch eher für die Finkener'sche Methode¹⁶ spricht. Deutlich hingegen zeigt der etruskische Krieger (Inv.-Nr.

Misc. 7908; **Abb. 2**) das vertraute Oberflächenbild durch die Krefting'sche Reduktion. Unmittelbar nach der Erwerbung im Jahr 1907 war die Statuette noch mit einer leicht krustigen Korrosionsschicht überzogen¹⁷, die sie spätestens bis 1922¹⁸ durch die reduzierende Reinigung – sicher nach dem Krefting'schen Verfahren – verloren hatte. Im Erwerbungs-jahr der Statuette trat C. Brittner als wissenschaftlicher Mitarbeiter seinen Dienst im Laboratorium an¹⁹, der vor der Drucklegung der Zweitaufgabe des Handbuches Rathgens »an der Durcharbeitung der verschieden Konservierungsverfahren [...] einen wesentlichen Anteil hatte«²⁰ und durchaus die Kriegerstatuette reduziert haben könnte. Ganz sicher wurde sie im Laboratorium und nicht vom Restaurator des Antiquariums C. Tietz behandelt, der den reduzierenden Methoden kritisch gegenüber gestanden haben muss²¹, so dass Tietz vielleicht nur wenige Bronzen für derlei Forschungszwecke dem Laboratorium zur Verfügung stellte²².

Ganz sicher wissen wir dies von seinem Sohn H. Tietz²³, der nach dem Tod des Vaters im August 1921 für die Restaurierungsarbeiten an der Sammlung der antiken Kleinkunst zuständig war und dem sich gleichermaßen die Reduktion nach Krefting bis zu seinem Ausscheiden am Ende des Zweiten Weltkrieges nicht zuweisen lässt.

Grabungstaugliches Verfahren zur Funderhaltung

Rathgen trug im Herbst 1926 dafür Sorge, dass die elektrochemische Reduktion von Berlin aus die Grabung im samischen Heraion erreichte²⁴. Der seinerzeit mit Tietz in Athen weilende Rathgen folgte einer Bitte des Grabungsleiters E. Buschor, »um ihn wegen der Konservierung dortiger Funde zu beraten«²⁵. Die schon zuvor sorgenvoll beobachteten Zerfallserscheinungen an den Bronzen kann als ausschlaggebender Grund für Rathgens Beorderung nach Samos verstanden werden. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass Buschor die Anregungen des anerkannten Konservierungswissenschaftlers dank-



Abb. 2 Kriegerstatuette (Inv.-Nr. Misc. 7908), vor 1922 im Chemischen Laboratorium nach der Methode Kreftings reduziert. – (Foto U. Peltz).

bar annahm und umsetzte. Hierunter eben auch die elektrochemische Reinigung, wobei die Löwenkämpfergruppe (Inv.-Nr. B 190) als früheste nachgewiesene Restaurierung von 1929²⁶ oder die ein Jahr später behandelte Stützfigur²⁷ (Inv.-Nr. B 3; **Abb. 3**) im Restaurierungsbild den nach Krefting reduzierten Berliner Bronzen so sehr gleichen, dass von einem Transfer dieser Methode auszugehen ist,



Abb. 3 Weibliche Gerätestütze (Inv.-Nr. B 3), nach Krefting auf der Grabung im Heraion von Samos behandelt. – (Foto U. Peltz).

mit der man dann ab Mitte der 1930er Jahre seriell auf Samos Funde vor dem endgültigen Verfall zu retten versuchte. Als ein weiteres Beispiel für die Übernahme der effektiven und kostengünstigen Methode zur Reinigung von Bronzefunden und ihrer Bewahrung vor nachhaltiger Folgekorrosion sind hier die von Berlin aus organisierten Grabungen im Zeusheiligtum von Olympia zu nennen. Zwischen 1938 und 1960 unterstützte R. Kuhn als Restaurator am Chemischen Laboratorium und ab 1950 am Ägyptischen Museum die Funderhaltung im Heiligtum mit der Ein- und konstanten Fortführung der Reduktion nach Krefting²⁸.

Routinierte Anwendung nach dem Zweiten Weltkrieg

Durch die frühen Bemühungen in Olympia genoss Kuhn als »Meister der reduzierenden Bronzerestaurierung« gerade unter den klassischen Archäologen hohes Ansehen und seine Lebensleistung würdigte man mit der korrespondierenden Mitgliedschaft am Deutschen Archäologischen Institut²⁹. Auf der Museumsinsel praktizierte Kuhn vermutlich bis zu seinem Ausscheiden im Jahr 1969 an zahlreichen Bronzen des Ägyptischen Museums und in Amtshilfe an einigen der Antikensammlung das, was er in dem ab 1928 von Brittner geleiteten Chemischen Laboratorium³⁰ erlernte, die Reduktion mittels Krefting'schem Verfahren. Aber nicht nur die zuständigen Altertumsforscher schätzten nach dem Zweiten Weltkrieg noch immer die reduzierte Bronzeoberfläche, auch in der Restauratorenschaft wurde gerade das Krefting'sche Verfahren als wichtige Reinigungsmethode angesehen. Die im Jahr 1955 erschienene Schrift H. J. Ersfelds aus dem Museum für Ur- und Frühgeschichte Weimar³¹, von dem über Jahre viel beachtete Impulse für die Restaurierung von archäologischem Kulturgut ausging, präferierte das Verfahren und kann Kuhn im Fortbestand seiner bisherigen Arbeitsweise bestärkt haben³².

Als Restaurator der ägyptischen Abteilung hatte Kuhns Engagement für die Antikensammlung auf

der Museumsinsel seine Grenzen. Folgerichtig war man hier mit der Rückkehr ihrer nach dem Zweiten Weltkrieg von der Sowjetunion beschlagnahmten Bestände auf der Suche nach einer eigenen Hilfskraft im Bereich der Bronzerestaurierung³³. Unter den Transportarbeitern der beauftragten Spedition zeichnete sich W. Rakel durch Geschicklichkeit und Interesse an den Antiken aus, so dass er im Oktober 1958 seinen Dienst auf der Museumsinsel antrat und bei Kuhn das Restaurieren von antiken Bronzen mittels Reduktion nach Krefting erlernte. In die Ausbildungszeit fällt die von Kuhn vorgenommene Behandlung einiger Bronzen³⁴, hierunter eine Greifenprotome (Inv.-Nr. Sa 89; **Abb. 4**), und man kann vermuten, dass Kuhn die Antiken gemeinsam mit seinem Schüler bearbeitete. Für den Kesselaufsatz ist das Krefting'sche Verfahren nicht eindeutig belegt, hingegen sind wir gut darüber informiert, dass Rakel eben jene Methode, die er bei Kuhn erlernte, unvermindert praktizierte und deren Richtigkeit und Aktualität er dem kurz nach seiner Anstellung erschienen Wiener Handbuch von G. Mazanetz entnahm³⁵. Mazanetz beschreibt ausführlich die »Methode von Krefting« mit Variationen, dem Auslaugen, der Trocknung und den Möglichkeiten der Konservierung. Die vollständige Abnahme der Korrosionsschichten fasst Mazanetz so zusammen: »Mit einem Wort, man wird sie immer dann entfernen müssen, wenn man den Gegenstand so zeigen will, wie er einmal war«³⁶.

Nur ein Jahr nach seiner Ausbildung wurde Rakel selbst Lehrmeister. Die Dresdner Skulpturensammlung entsendete den Kunstformer M. Zehrfeld zur »Ausbildung als Restaurator für antike Kunst in [die] Restauratorenwerkstatt der Antikenabteilung der Staatlichen Museen zu Berlin«³⁷, der hier 1961 durch Rakel in der reduzierenden Behandlung von Bronzen nach der Methode Kreftings angeleitet wurde und dies an dem flaschenförmigen Gefäß (Inv.-Nr. Misc. 8560; **Abb. 5a-d**) weitestgehend fotodokumentarisch erfasste³⁸. Die nicht nur im Bericht sondern immer wieder unberücksichtigten Details der Anwendung sollen an dieser Stelle als mündliche Überlieferung Zehrfelds die konkrete Umsetzung der Methode an der Berliner Sammlung

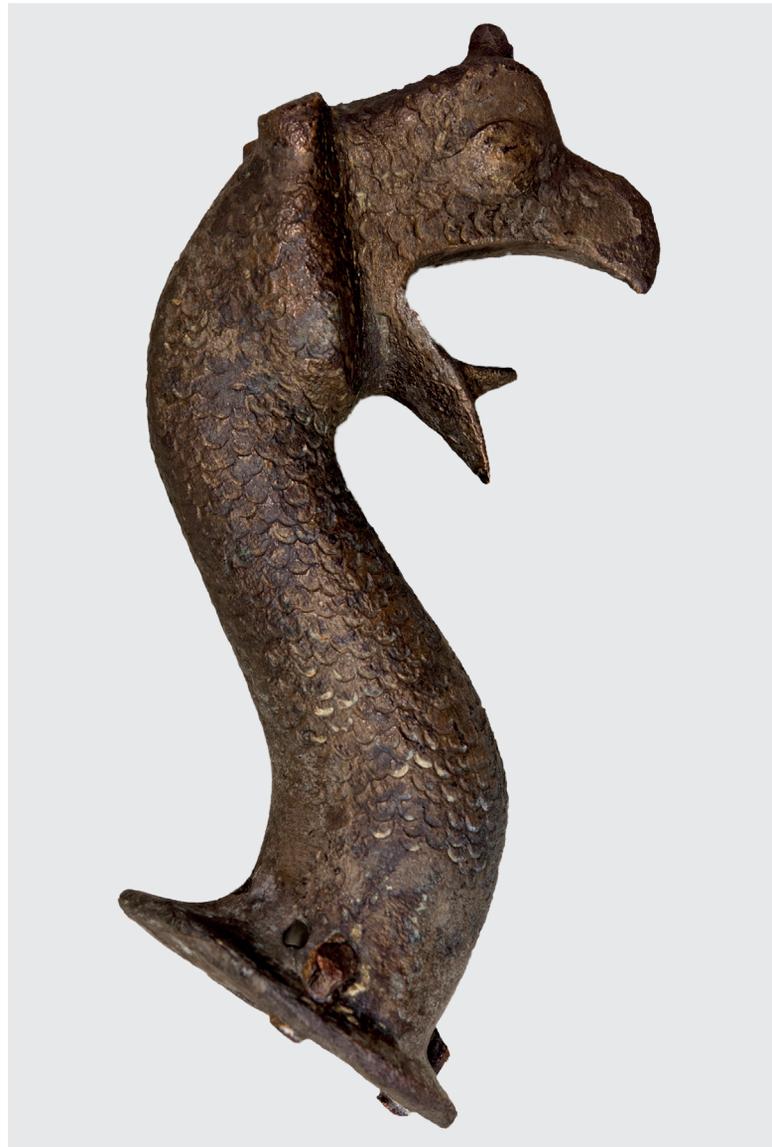


Abb. 4 Greifenprotome (Inv.-Nr. Sa 89), durch R. Kuhn im Jahr 1959 elektrochemisch nach Krefting behandelt. – (Foto U. Peltz).

verdeutlichen. Das enorme Arbeitsvolumen an der Antikensammlung verhinderte, alle zur Restaurierung eingelieferten Bronzen dem mehrtägigen Feuchtkammertest zu unterziehen. Zehrfeld und Rakel konnten also nicht immer die Behandlungsbedürftigkeit mit dem noch immer von Mazanetz³⁹ favorisierten Testverfahren überprüfen und reduzierten dennoch. In Vorbereitung der Arbeiten wurde dünnes Zinkblech in schmale Streifen geschnitten und in Schuppen geliefertes Natriumhydroxid in Wasser gelöst zur 5-10%igen Lauge aufbereitet.



Abb. 5 Flaschenförmiges Gefäß (Inv.-Nr. Misc. 8560), Reduktion mittels Krefting'schem Verfahren 1961: **a** Zustand vor der Restaurierung. – **b** Innenraum ausgefüllt mit Zinkblechstreifen. – **c** dicht mit Zink umwickeltes Gefäß. – **d** Behandlung im Laugebad. – (Fotos M. Zehrfeld).

Grundsätzlich legte man an den Bronzen einen Teilbereich bis zum Grundmetall frei, so dass der elektrische Kontakt mit der flächigen und dichten Umwicklung aus Zinkstreifen gesichert war. Dies verwundert, da keine der bisher begutachteten Antiken in irgendeiner Form derlei Feilspuren und somit metallische Partien aufweisen. Die **Abbildung 5b** aus Zehrfelds Bericht verdeutlicht erstmalig, dass auch der Innenraum der Bronzen mit Zinkstreifen ausgefüllt war. Die Abnahme der Korrosionskruste war von Sichtkontrollen begleitet und zumeist nach einer Woche abgeschlossen⁴⁰. Gegebenenfalls wurde aufgebrauchtes Zink durch eine neue Packung ersetzt. Die Abnahme einer dicht aufliegenden schwarzen schlammähnlichen Schicht (Kathodenschlamm) gelang soweit wie möglich mittels Handmessingbürsten unter fließendem Wasser⁴¹. Laugereste sollten durch wiederholtes Auskochen vorerst in Leitungswasser und am Behandlungsende in destilliertem Wasser gebunden werden, sobald das Wasser keine sichtbaren Verschmutzungen mehr aufwies, galt dieser Prozess als abgeschlossen. Die Trocknung erfolgt in einem Wärmeschrank. Die konservierende Schutzschicht bildete Zaponlack gelöst in Nitroverdünnung. In den wirtschaftlich schwierigen Nachkriegsjahren war das Cellulosenitrat nicht immer vorrätig, was Rakel und Zehrfeld dazu anregte, den Lack selbst herzustellen, indem verbrauchtes oder sogar unbenutztes Fotofilmmaterial in Nitroverdünnung aufgelöst wurde⁴². Als Ergänzungsmasse verwendete Zehrfeld an der Flasche (**Abb. 6**) eine ähnliche Substanz, wie sie Rathgen für Eisenobjekte beschrieb⁴³. Die Farbe von rostigem Eisen gleicht der Oberfläche reduzierter Bronzen, so dass der Kitt auf der Museumsinsel universell eingesetzt wurde. Zehrfelds Ausführungen lassen keinen Zweifel daran, dass während seiner Ausbildungszeit die reduzierende Reinigung nach der originalen Methodenanleitung Kreftings und nicht einer der Modifizierungen angewendet wurde. Sehr ausführlich beschreibt dies eine Abhandlung über die Restaurierung zweier etruskischer Attaschen (Inv.-Nr. Misc. 7909-7910; **Abb. 7a-b**)⁴⁴. Zu lesen sind neben Ausführungen über Vorzustand und Korrosionsverhalten archäologischer Funde aus

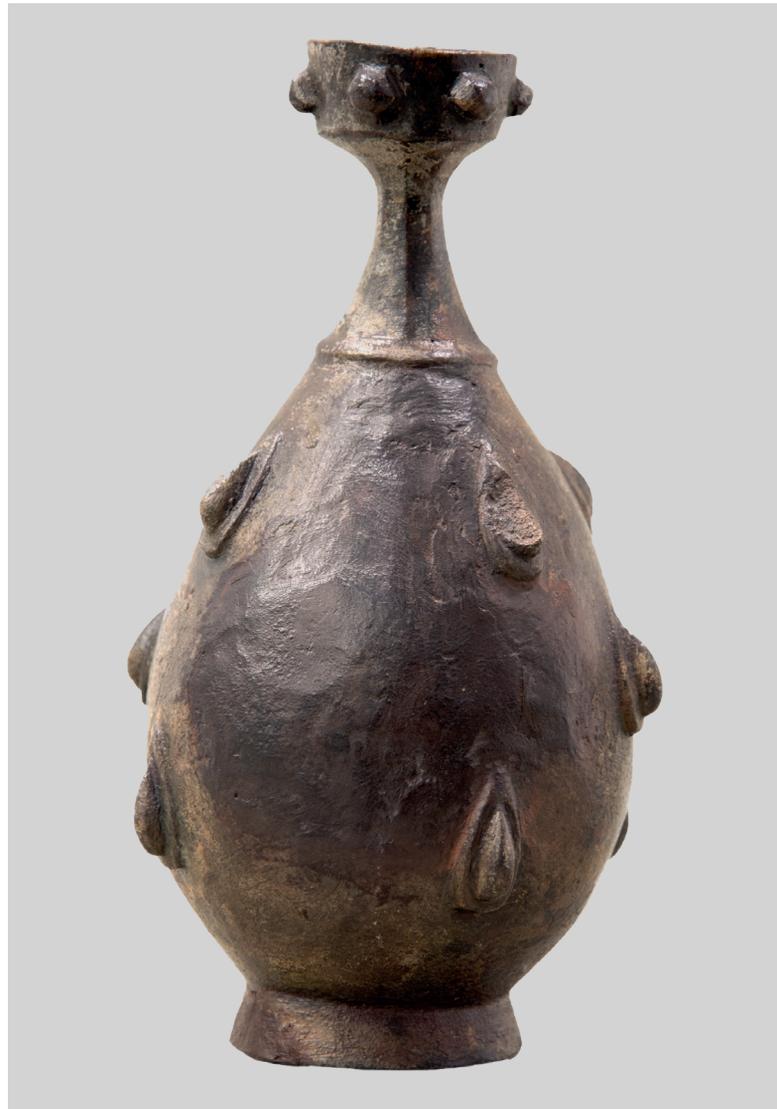


Abb. 6 Flaschenförmiges Gefäß (Inv.-Nr. Misc. 8560), heutiger Zustand, reduziert und mit Eisenkitt ergänzt. – (Foto U. Peltz).

Kupferlegierungen auch präzise Erläuterungen zur Wirkungsweise der elektrochemischen Reduktion nach Krefting bis hin zur Nachbehandlung und Konservierung mittels Zapon. Die Attaschen und die von Zehrfeld behandelte Flasche, wie auch der erwähnte Greif weisen die genannte monochrome Cuprit-haltige, braune bis schwarzbraune kompakte Färbung auf, die sich in Oberflächenverletzungen aller Art als eher lockere pulvrige Auflage finden lässt. Eben jenes Restaurierungsbild kennzeichnet alle von Rakel bis 1972⁴⁵ auf immer wieder gleiche Weise behandelten Bronzen.



Abb. 7 Attaschen (Inv.-Nr. Misc. 7910), Reduktion mittels Krefting'schem Verfahren in der ersten Hälfte der 1960er Jahre: **a** Erscheinung vor der Restaurierung. – **b** reduzierter Zustand. – (Fotos W. Rakel).



Abb. 8 Gefäßhenkel (Inv.-Nr. Fr. 1398), nach der Reduktion entstandene grüne Auflage (Socoformacit). – (Fotos U. Peltz).

An einigen Funden lassen sich heute Folgekorrosionen nachweisen, wie beispielsweise die pulvrige, hellgrüne Auflage an den etruskischen Gefäßhenkeln (Inv.-Nr. Fr. 1398 u. 1398a; **Abb. 8**) in Bereichen mit krustiger und poriger Oberfläche oder die weißen, flächig schlierigen Veränderungen an der Bekrönung eines römischen Tischbeines (Inv.-Nr. Fr. 1558 i 5; **Abb. 9**). Ihre erstmalige Untersuchung verdeutlicht, dass sich die Phänomene auf Chemikalienreste der Behandlung wie auch auf Einflüsse der Aufbewahrung in den Holzschränken des 1961 eingerichteten Bronzemagazins⁴⁶ zurückführen lassen.

Erkrankte Bronzen

Im Zuge einer Semesterarbeit entstand eine Testreihe an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, in der das Verfahren nach Krefting anhand von Kupfermünzen und Kupfercoupons nachgestellt wurde. Die Beobachtungen und Ergebnisse der Analysen der auftretenden Korrosionsprodukte geben Hinweise darauf, ob ein Objekt nach dem Krefting'schen Verfahren bearbeitet sein könnte und falls ja, mit welchen Korrosionsprodukten zu rechnen ist. Angewendet wurde die Me-

thode hauptsächlich bei Objekten mit Chloridkorrosion – der oben erwähnten Pest, seinerzeit auch Bronzekrankheit genannt.

Diese beschrieb das Auftreten von puderigen, hellgrünen Korrosionsflecken auf archäologischen Kupferlegierungen. Dabei bilden sich Kupfer(II)-hydroxychloride wie Atacamit (orthorhombisches $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, »glasig« grün), Paratacamit (rhombisches $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, blassgrün) und Clinoatacamit (monoklines $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, blass-grün). Es handelt sich mit aller Wahrscheinlichkeit um einen zyklischen Vorgang aus Hydrolyse und Oxidation, verursacht durch vorhandenes Nantokit (CuCl), welches unter Einwirkung von Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff zu Kupfertrihydroxychlorid⁴⁷ umgesetzt wird. Dieser Vorgang erfolgt unter Volumenzunahme, weshalb sich Pusteln und hellgrüne Ausblühungen auf der Oberfläche bilden. Das Kupfer(I)-Chlorid kann durch Feuchtigkeit und Sauerstoff zu Salzsäure⁴⁸ weiter reagieren:



Die gebildete Salzsäure reagiert mit weiterem Kupfer zu Kupferchlorid. Unter reduzierenden Bedingungen entsteht daraus Nantokit (CuCl), welches zur weiteren Bildung von Salzsäure beiträgt. Dies führt zu einem autokatalytischen Prozess, der mit der völligen Auflösung des Metalls endet. Durch das Krefting'sche Verfahren wird der Chloridanteil aus den Objekten entfernt.

Kreftings Methode im Experiment

Als Probekörper wurden natürlich korrodierte römische Münzen und künstlich korrodierte Kupfercoupons (2 cm × 4 cm) mit Chloridkorrosion, die nach Faltermeier erzeugt wurde⁴⁹, verwendet. Im Vergleich zu den Coupons zeigten die Münzen natürliche und stärker korrodierte Oberflächen, in die die Korrosion tiefer hineinreichte, jedoch lag bei keiner der getesteten Münzen eine Chloridkorrosion vor. Jeder Probekörper wurde entsprechend der Vorgaben an einer Stelle angeschliffen, damit die an-



Abb. 9 Bekrönung eines römischen Tischbeines (Inv.-Nr. Fr. 1558 i 5), nach der Reduktion entstandene weiße Auflage (Antlerit) am Hals und der Kopfbedeckung. – (Foto U. Peltz).

schließend darum gewickelten 0,5 cm breiten Zinkstreifen direkten Kontakt mit dem metallischen Kern hatten (Abb. 10). Die präparierten Probekörper wurden wie bei Rathgen⁵⁰ beschrieben in Gefäße mit 5%iger Natronlauge gestellt. In der Lauge stiegen sofort Gasblasen auf, weil das Kupfer als negativer Pol und das Zink als positiver reagierte, an dem Wasserstoff durch die Zerlegung von Wasser frei wurde. Dieser Wasserstoff wirkt laut Rathgen⁵¹ zum einen mechanisch, indem er Korrosionsprodukte von der Oberfläche absprengt und zum anderen chemisch, da er die Kupferverbindungen zu metallischem Kupfer reduziert. Der freiwerdende Sauerstoff indes re-

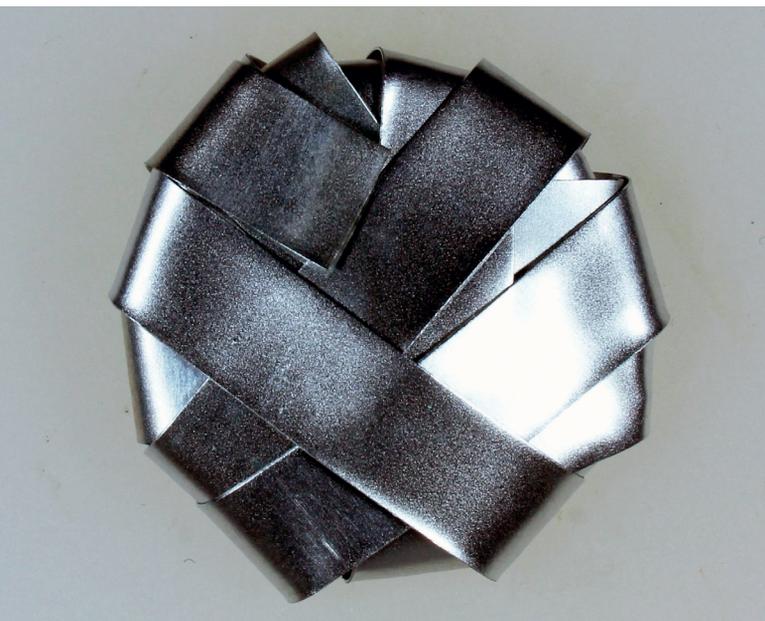
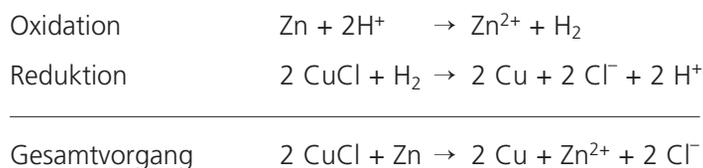


Abb. 10 Münze 1 umwickelt mit Zinkstreifen vor der Reduktion. – (Foto A. Maier).

agiert mit dem Zink zu Zinkoxid, welches sich teilweise in der Lauge löste und teilweise als weißer Niederschlag abschied. Gegen Ende des Prozesses hatten sich der Grund der Natronlauge gelblich und Teile der Zinkstreifen schwarz verfärbt. Die bei der Reduktion freiwerdenden Chloride wurden durch die Natronlauge zu Kochsalz gebunden.

Die elektrochemische Reduktion des Verfahrens basiert auf dem Prinzip des Galvanischen Elements. Durch den direkten Kontakt zweier Metalle tritt eine Redox-Reaktion auf, bei der das edlere Metall reduziert, während das unedlere Metall oxidiert wird. Es bildet sich ein Lokalelement. Hierfür ist, neben dem direkten Kontakt der Metalle zum Elektronentransfer, zusätzlich ein Elektrolyt notwendig, der die beiden Metalle verbindet und für den Ionentransport sorgt⁵². Das Normalpotential von Kupfer beträgt +0,34V, das von Zink -0,76V. Deshalb reagiert das Zink als negativer Pol und das Kupfer als positiver. Für Kupfer(I)-Chlorid gilt folgender Prozess⁵³:



Bei der Reaktion zersetzt sich das Zink, während Gasblasen aufsteigen. Die Natronlauge stellt den Elektrolyten dar. Da Kupfer edler als Zink ist, werden die Kupferkorrosionsprodukte zu Kupfer reduziert und das metallische Zink oxidiert, welches in Lösung geht.

Die Probekörper wurden während des Reduktionsprozesses regelmäßig bewegt. Insgesamt verblieben die Probekörper für 18 Stunden in der Lauge. Nach dem Abwickeln der restlichen Zinkstreifen war, wie an den Originalen, die Oberfläche der Probekörper dunkel verfärbt. Wie empfohlen⁵⁴, wurden vorhandene Reste der Zinkstreifen und anhaftendes Metallpulver mit weicher Messingbürste entfernt. Einige der abgewickelten Zinkstreifen waren mit einer dünnen Kupferschicht überzogen (**Abb. 11**). Dieses Phänomen trat ausschließlich bei den getesteten Münzen, nicht aber bei den Coupons auf. Wie erwähnt, lag jedoch das meiste des reduzierten Kupfers lose vor und hatte sich nur mechanisch in den Poren der Münzen erhalten⁵⁵. Anschließend wurden die Objekte in 60°C heißem Wasser mit mehreren Wechseln ausgelaugt. Darauf folgten einige Bäder in Ethanol und die Trocknung der Probekörper im Wärmeofen bei 60°C.

Visuelle Ergebnisse der Versuchsreihe

Auffällig auf den Coupons war die Ausbildung von parallel verlaufenden schwarzen Ablagerungen entlang der Kanten der Zinkstreifen. Die dunklen Spuren stammten nachweislich von der Umwicklung mit den Zinkstreifen und richteten sich dementsprechend nach deren Verlauf.

Sämtliche Coupons zeigten ein ähnliches fleckiges Erscheinungsbild. Der Großteil der Oberfläche war reduziert, glänzend und kupferfarben (**Abb. 12-13**). Über schwarzen Flecken befanden sich feinkristal-



Abb. 11 Durch die Reduktion verkupfelter Zinkstreifen von Münze 1. – (Foto A. Maier).



Abb. 12 Coupon 1 und Münze 1 direkt nach der Reduktion, noch nicht abgebürstet und ausgelaut. – (Foto A. Maier).



Abb. 13 Coupon 1 und Münze 1 nach dem Auslaugen mit reduzierter Oberfläche. – (Foto A. Maier).

line weiß-graue Auflagen. Daneben war die blanke, reduzierte Kupferoberfläche zu sehen.

Die Coupons wurden vor und nach der Bearbeitung gewogen. Eine Gewichtszunahme durch die Korrosion konnte aufgrund der abblättrenden Korrosionsschicht nicht ermittelt werden. Der Gesamtgewichtsverlust nach der Behandlung war jedoch deutlich festzustellen. Dies bedeutet, dass sich die Kupferionen aus der Korrosion nicht als metallisches Kupfer auf der Oberfläche erhalten haben, sondern im Bad und durch das Abbürsten mit dem Kathodenschlamm verloren gingen.

Zusätzlich wurden neben den Probekörpern auch nur die entstandene Chloridkorrosion ohne Kupferträger

in Zink eingefaltet und reduziert. Dieser Zusatzversuch wurde durchgeführt, um zu sehen, ob die grüne Chloridkorrosion bis zum metallischen Kupfer oder nur zu einer anderen Korrosionsform reduziert wird. Die Kupferchloridkorrosion hatte nach der Reduktion teils eine blaue Färbung (**Abb. 14**); nicht alle Reduktionsprodukte waren schwarz-grau und braun, so dass die Chloride während der Versuchsdauer nicht vollständig reduziert wurden. Ähnlich blaue Korrosionsprodukte konnten bei einer Münze nach der Entfernung der Zinkstreifen festgestellt werden. Mit dem Abbürsten und Auslaugen wurde die blaue Korrosion entfernt. Das Erscheinungsbild der Münzen war nach der Reduktion unregelmäßig und fleckig. Auffällig an eini-



Abb. 14 Chloridkorrosion vor (links) und nach (rechts) der Reduktion eingeschlagen in ein Stück Zinkblech. – (Fotos A. Maier).

gen Münzen war die dunkle Oberfläche, unter der teilweise die reduzierte Kupferoberfläche zu sehen war (**Abb. 12-13**). Hauptsächlich die erhabenen Bereiche wurden hierbei reduziert. Auch auf den Münzen konnten teilweise weiße Ausblühungen festgestellt werden. Insgesamt sahen die Oberflächen nach der Reduktion narbig, uneben aus und zeigten eine braune Farbigkeit. Die Oberflächenfärbung an den Bronzen der Antikensammlung Berlin variiert hingegen von hellbraun bis schwarzbraun.

Die durch Feilen freigelegten Kanten der Münzen und Coupons waren nach der Reduktion lediglich bei zwei Münzen noch erkennbar. Hierbei handelte es sich um die Münzen, bei denen kaum eine Veränderung der Oberfläche erzielt werden konnten, so dass noch immer die blanken Bereiche an den Kanten hervortraten. An sämtlichen anderen Münzen konnten keine blanken Stellen nachvollzogen werden. Dies bestätigt die Beobachtung an Objekten der Antikensammlung Berlin, die nachweislich mit der Krefting'schen Methode bearbeitet wurden und ebenfalls keine Feilspuren aufweisen.

Analysen der Korrosionsprodukte

Neben den durchgeführten Versuchen wurden Proben von reduzierten Objekten aus den Beständen der Antikensammlung Berlin mit gleichen Schadensphänomenen untersucht (**Tab. 1**). Es handelte sich um weiße und grünliche Auflagerungen sowie um braune bis schwarze Verfärbungen der Oberfläche unbekanntes Ursprungs. Die entnommenen Proben wurden mit dem Raman-Mikroskop⁵⁶ untersucht.

Handelt es sich bei den Korrosionsprodukten um die gleichen wie auf den Münzen und Coupons? Sind dadurch Rückschlüsse auf die Behandlungsmethode möglich? Im Vergleich wurden die Korrosionsprodukte der Münzen, der Coupons und der Proben aus Berlin untersucht. Unterteilt wurden diese nach ihrer Farbigkeit in weiß, schwarz-braun und grünblau.

Bei der auf einer Münze und bei dem Versuch mit der reinen Chloridkorrosion entstandenen blauen Korrosion handelt es sich um Spertiniit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$; **Abb. 14-15**), das sich bei der Behandlung von Kupfer mit Natronlauge oder Ammoniak bilden kann⁵⁷.

Weißer Auflagen konnten sowohl bei den Münzen, als auch den Coupons beobachtet werden. Bei einem Coupon wurden die weißen Auflagen zusätzlich direkt auf dem Blech gemessen. Die Spektren der Proben stimmen sehr gut mit dem Vergleichsspektrum für Aragonit (CaCO_3) überein. Demzufolge handelt es sich eventuell bei allen Proben um Aragonit, definitiv aber um Carbonat.

Auch die reduzierten schwärzlich wirkenden Kupferoberflächen wurden gemessen. Hierbei ist unklar ob es sich tatsächlich um reines Kupfer oder eine Kupferverbindung mit Sauerstoff handelt. Fein verteilter Cuprit, der sich grundsätzlich auf der Oberfläche bildet, kann schwarz wirken. Eventuell handelt es sich deshalb bei den schwarzen Auflagen um Cuprit, dessen Spektrum entartet ist.

Die braunen bis schwarzen Proben 1-3 (**Tab. 1**) zeigten die gleichen Spektren wie die schwarzen Proben der Versuchsreihe. Auch hierbei handelt es sich wahrscheinlich um fein verteilten Cuprit.

Probe	Inv.-Nr.	Bezeichnung	Oberflächenbild	Art der Probe	Entnahme
1	Fr. 1990	Luna, Statuette, römisch	schwarzbraune bis schwarze Auflage auf poröser und narbiger Oberfläche	braune bis schwarze Auflage	Glutäen
2	Fr. 1885	Minerva, Statuette, römisch	dunkelbraune Auflage auf sehr poröser und narbiger Oberfläche,	braune Auflage	Rückseite Helmbusch
3	Fr. 2073	Herakles, Statuette, etruskisch	schwarzbraune bis schwarze Auflage auf poröser und narbiger Oberfläche	braune bis schwarze Auflage	Glutäen
4	Fr. 2066	Herakles, Statuette, etruskisch	schwarzbraune bis schwarze Auflage auf sehr poröser, narbiger und fehlerhafter Oberfläche, flächige weißgraue Auflagerungen	weißgraue Auflagerung	Rückseite rechter Oberschenkel
5	Fr. 2266	Krieger, Statuette, evtl. römisch	dunkelbraune Auflage auf ebener Oberfläche nach Reduktion, flächige weißgraue Auflagerungen	weißgraue Auflagerung	Rückseite rechter Oberschenkel
6	Fr. 1558 i 5	Büste eines orientalischen Jünglings, römisch	dunkelbraune Auflage auf wenig poröser und narbiger Oberfläche, flächige weißgraue Auflagerungen	weißgraue Auflagerung	Rückseite Körper
7	Fr. 2161 a	Statuette einer Göttin, etruskisch	schwarze Auflage auf narbiger Oberfläche	hellgrüne Korrosion	Vorderseite Gewand
8	Fr. 1398	Gefäßhenkel, etruskisch (bildet mit Fr. 1398a ein Paar)	dunkelbraune Auflage auf selten ebener, jedoch zumeist narbiger und rissiger Oberfläche, hellgrüne Korrosionsauflagerungen	hellgrüne Korrosion	Oberseite Handhabe
9	Fr. 1398a	Gefäßhenkel, etruskisch (bildet mit Fr. 1398 ein Paar)	dunkelbraune Auflage auf ebener bis narbiger und rissiger Oberfläche, hellgrüne Korrosionsauflagerungen	hellgrüne Korrosion	Vorderseite Handhabe

Tab. 1 Untersuchte Proben aus der Antikensammlung Berlin.

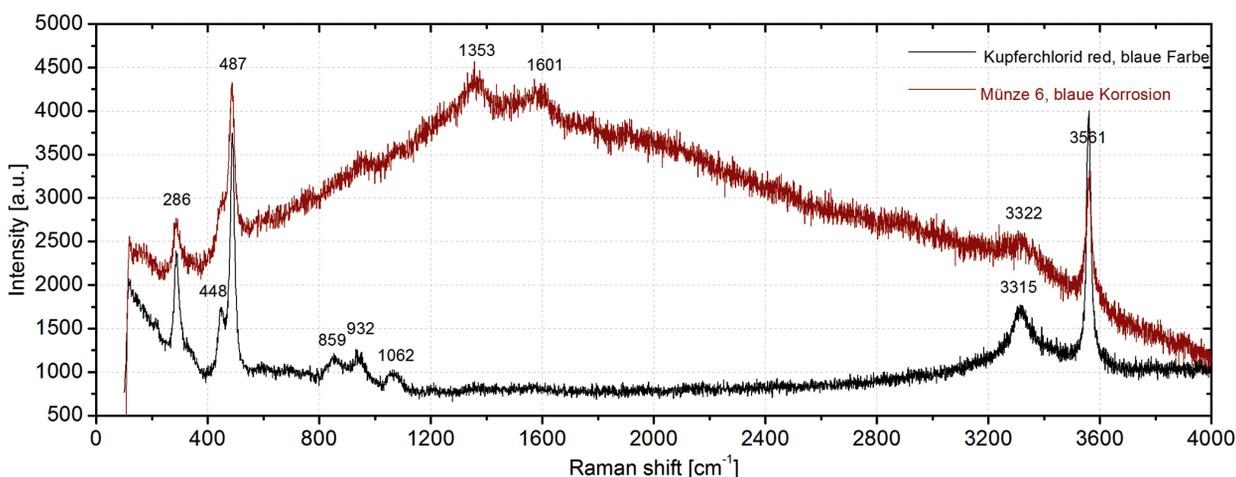


Abb. 15 Raman-Spektren von Spertiniit, den blauen Korrosionsprodukten auf Münze 6 und der reduzierten Chloridkorrosion. – (Graphik A. Maier).

Die weißen Proben 4–6 (Tab. 1) hingegen stimmten nicht mit den Korrosionsprodukten der Versuchsreihe überein. Während dort Aragonit nachgewiesen wurde, handelt es sich hierbei höchstwahrscheinlich

um Sulfatverbindungen wie Anglesit (PbSO_4) und Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$). Antlerit sollte an sich grün sein, kann aber unter dem Raman-Mikroskop je nach Beleuchtung sehr hell wirken⁵⁸.

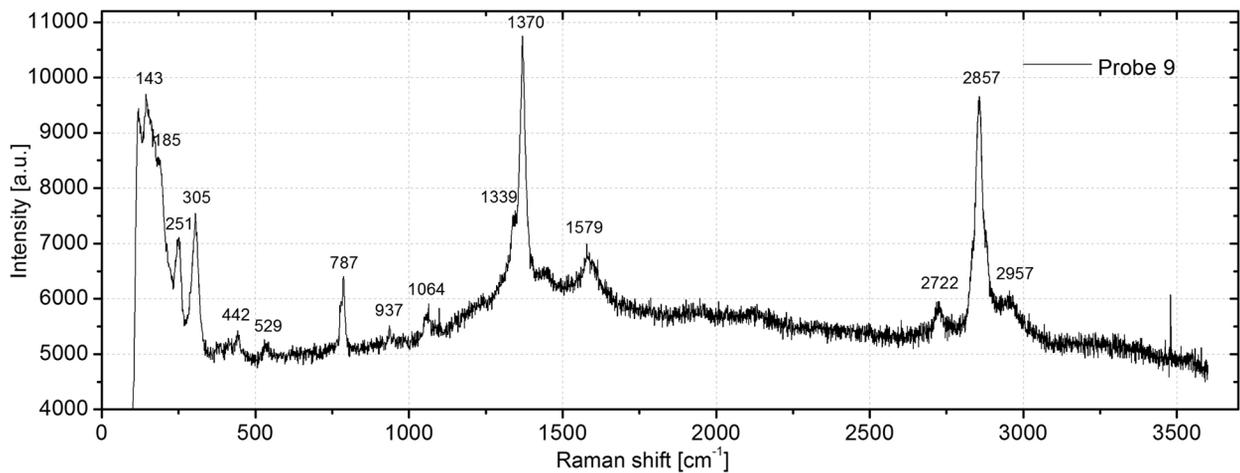


Abb. 16 Typisches Raman-Spektrum, gemessen von Socoformacit bei Probe 9. – (Graphik A. Maier).

Des Weiteren wurden die grünen Korrosionsprodukte untersucht. Bei den Proben 8-9 (**Tab. 1**) handelte es sich um Socoformacit (**Abb. 16**), bei Probe 7 um Kupferformiat. Socoformacit ist ein Natrium-Kupfer-Acetat ($\text{NaCu}(\text{HCOO})_{1+x}(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}$). Die zur Bildung notwendigen Substanzen stammen entweder aus der Luft, von Restaurierungsmaterialien oder -methoden, aus Materialkombinationen, besonders mit Glas oder von Holz und Vitrinenausstattungen, die Gase emittieren⁵⁹.

Die weißen Proben auf den Münzen und Coupons waren vermutlich Ablagerungen aus Aragonit, definitiv aber Carbonat, und stammen höchstwahrscheinlich vom Auslaugen. Bei den weißen Proben der Stücke aus Berlin hingegen handelt es sich um Sulfatverbindungen – vermutlich Antlerit – die durch Schwefel aus der Umgebung entstanden sein müssen und wohl erst nach längerer Zeit auftraten, nicht aber auf die Behandlung nach Krefting zurück zu führen sind. Es ist eher anzunehmen, dass mögliche Aragonitablagerungen an den Originalen vermutlich direkt nach der Behandlung entfernt wurden.

Die reduzierte Kupferoberfläche zeigte ein ähnliches Spektrum wie die schwarzen Auflagen, sowohl der Münzen und Coupons als auch der Proben aus Ber-

lin. Wahrscheinlicher ist aber, dass es sich bei den schwarzen Auflagen um Cuprit und nicht um reines Kupfer handelt. Die meisten Korrosionsprodukte auf der Oberfläche wären damit reduziert worden.

Die ausschließlich bei einer Münze und der reduzierten Kupferchloridkorrosion aufgetretene blaue Korrosion besteht aus Spertiniit. Weil Kupferhydroxid nur durch Hydroxidionen mit gelösten Kupfer(II)-ionen ausgefällt wird, belegt sein Vorkommen den Einsatz von Laugen. Deutlich ist, dass die Chlorverbindungen durch das Verfahren reduziert wurden bzw. entfernt werden konnten.

Bei der grünen Korrosion an den Proben der Antikensammlung handelt es sich um Socoformacit bzw. Kupferformiat, eine Korrosionserscheinung, die durch Rückstände der Natronlauge auf bzw. im Objekt und durch die Lagerung der Stücke in Holzschränken, die Formiate und Acetate emittieren, hervorgerufen worden sein kann.

Demnach können die sich durch Einwirkung von Natronlauge bzw. Natriumverbindungen⁶⁰ bildenden Kupferverbindungen Spertiniit und Socoformacit an restaurierten Bronzen auf eine Behandlung mit Natron-haltigen Lösungen hinweisen, somit auch auf die Reduktion nach Krefting.

Anmerkungen

- 1) Appelgren 1897. – Titelzitat: Ebenda 347.
- 2) Krefting 1892.
- 3) Peltz 2009; Peltz 2012; Peltz 2013.
- 4) Bereits Appelgren erwähnt die Anwendung der Methode in der St. Petersburger Eremitage (vgl. Appelgren 1897, 347). Mit der um Abbildungen und Anhänge ergänzten englischen Übersetzung des Handbuchs F. Rathgens wurde der Grundstein für die Verbreitung des Krefting'schen Verfahrens in englischsprachigen Einrichtungen gelegt (vgl. Rathgen 1905). Nicht namentlich als Methode nach Krefting benannt, reduzierte man so spätestens ab 1925 Bronzen am Metropolitan Museum, worauf in dem 1926 vorgelegten Handbuch aus dem British Museum verwiesen wurde (vgl. Scott 1926, 37-38). Eine frühe Verbreitung in die damalige Sowjetunion erfuhr die Reduktionsmethode im Jahr 1935 durch die Übersetzung des Handbuchs Scotts in russische Sprache (vgl. Scott 1935, 51). – Zu weiteren Aspekten der Entwicklung der Reduktion an Bronzen mittels Zink und Elektrolyt, vgl. Gilberg 1988, 65.
- 5) Rathgen 1898, 26.
- 6) Ebenda 98 Anm. 99.
- 7) An dieser Stelle bleibt die bereits von Appelgren erwähnte lokale Anwendung unberücksichtigt, vgl. Appelgren 1897, 342.
- 8) Was sich nach einigen Erfahrungen am Laboratorium an Funden mit Gusskern als schwierig erwies, vgl. Rathgen 1912, 8.
- 9) Rathgen 1912, 8.
- 10) Appelgren 1897, 339-340.
- 11) Rathgen 1898, 115.
- 12) Ebenda 121-123 Abb. 47-48.
- 13) Rathgen 1912, 8. Bereits das erste Handbuch beschreibt ausführlich die Reduktion mittels Platinanode im Zyankalibad und externer Stromquelle, vgl. Rathgen 1898, 108-120.
- 14) Rathgen 1924, 91.
- 15) Handschriftlicher Vermerk im Archivexemplar der Antikensammlung: Friederichs 1871, 499 Nr. 2398.
- 16) Rathgen erwähnt abhängig von der Legierungszusammensetzung eine gelbe, goldgelbe oder rote Färbung, vgl. Rathgen 1898, 113.
- 17) Zwei sicher unmittelbar nach dem Ankauf zu datierende Glasplattenegative (ANT. Neg. 213 und 214) dokumentieren diesen Zustand.
- 18) Das Negativinventar des Antiquariums mit den Nr. 1-6497 gilt als Kriegsverlust. Der Entstehungszeitraum der Glasnegative lässt sich durch numerische Vergleiche mit weiteren Negativen eingrenzen, die als Vorlage für publizierte Fotografien dienten. 1922 wurde die etruskische Minerva (Inv.-Nr. Misc. 10819) unter Verwendung eines Abzuges des Negatives ANT. Neg. 3528 veröffentlicht (vgl. Neugebauer 1922, 95-98 Nr. 45 Abb. 45). Den neuen Zustand des Kriegers erfasste ein kurze Zeit zuvor belichtetes Negativ (ANT. Neg. 3454), so dass die Restaurierung vor 1922 erfolgt sein muss. Für Anregungen ist B. Niemeyer (Antikensammlung Berlin) zu danken.
- 19) Vgl. Staatliche Museen zu Berlin-Zentralarchiv, I/GV 370, Folio 130.
- 20) Rathgen 1924, III.
- 21) Peltz 2009, 78. – Sämtliche bislang C. Tietz zugewiesenen Bronzerestaurierungen zeichnen sich durch die vollständige Bewahrung der Korrosionsschichten bis hin zu Sinterauflagen aus.
- 22) In Rathgens Handbüchern werden beinahe ausschließlich Bronzen des Antiquariums im Kontext ihrer Veränderung durch korrosive Medien und Erscheinungsformen der Korrosionskruste erwähnt. Lediglich die heute in Moskau befindliche Schwertscheide (Inv.-Nr. Misc. 7813) wird mit der Freilegung von Dekoren als erfolgreiche Reduktion nach Finkener wiederholt zitiert (vgl. Rathgen 1898, 117 Abb. 44-45; Rathgen 1905, 136 Abb. 44-45; Rathgen 1912, 8 Abb. 62-63; Rathgen 1924, 88 Abb. 48-49).
- 23) Frdl. Mitt. H.-U. Tietz, Sohn von H. Tietz, vgl. auch Peltz 2009, 78.
- 24) Zur Geschichte der Bronzerestaurierung im Heraion von Samos, vgl. Peltz in Vorb.
- 25) Rathgen 1928, 167-168.
- 26) Im Inventar der Bronzen aus dem Heraion von Samos wird die vermutlich 1929 geborgene Gruppe als »reduziert« geführt und wurde in diesem Zustand erstmalig im selben Jahr mit Abbildung veröffentlicht (vgl. Béquignon 1929, 534 Abb. 17a). Die Kämpfergruppe war zu einem späteren Zeitpunkt mittels Kittmasse überrestauriert worden, so dass heute nur noch die Unterseite der Standplatte das charakteristische Restaurierungsbild nach Krefting aufweist.
- 27) Das 1930 inventarisierte Negativ Sam. 1680 im Fotoarchiv des Deutschen Archäologischen Instituts in Athen lichtet die Statuette in heutigem Zustand ab. Für Hilfe und Abbildungen ist J. Fuchs und J. Heiden (DAI Athen) zu danken.
- 28) Born 2007, 226.
- 29) Morenz 1962.
- 30) Brittner blieb bis 1924 im Laboratorium tätig und übernahm nach vierjähriger Dienstunterbrechung im April 1928 die Leitung (vgl. Staatliche Museen zu Berlin-Zentralarchiv, I/GV 46, Folio 4; I/GV 164). Rathgen verließ im Oktober 1927 das Laboratorium (vgl. Staatliche Museen zu Berlin-Zentralarchiv, I/GV 163).
- 31) Ersfeld 1955.
- 32) Die internationale Verbreitung der von Krefting entwickelten Reduktionsmethode verdeutlicht das viel beachtete und wiederholt verlegte Standardwerk Plenderleiths, der das Verfahren ohne Bezüge zum Erfinder und Variationen ausführlich beschreibt. – Vgl. Plenderleith 1956, 191-194.
- 33) Die von den Westalliierten zurückgegebenen Bestände gelangten an das Antikenmuseum in Westberlin. Hier folgte H.-U. Tietz minimalinvasiven Restaurierungskonzepten, die eine Reduktion gänzlich ausschlossen (vgl. Peltz 2009, 79).
- 34) Aktennotiz 11.3.1959, in: Staatliche Museen zu Berlin-Zentralarchiv, IIA/GD 276.
- 35) Mazanetz 1960, 36-53. – Ebenso war eines der Berliner Handbücher, vermutlich die zweite Auflage der Schrift Rathgens, in der Restauratorenwerkstatt vorhanden, frdl. Mitt. M. Zehrfeld.
- 36) Mazanetz 1960, 33.
- 37) Qualifizierungsvertrag 27.12.1960, in: Altregistratur Staatliche Kunstsammlungen Dresden, SKD 02/SKS 70.
- 38) M. Zehrfeld, Bericht über die Aneignung von Kenntnissen auf dem Gebiet der Restaurierung von antiken Gegenständen (unpubl. Typoskript 1961).
- 39) Mazanetz 1960, 21-23. Bereits empfohlen in: Rathgen 1924, 74-75.
- 40) Anders hingegen spricht Appelgren nach Informationen Kreftings für Eisenfunde von der Behandlung innerhalb einer Nacht und an kleinen Gegenständen von 3-6 Stunden, vgl.

- Appelgren 1897, 342. Mazanetz reduzierte innerhalb von 2-4 Tagen, vgl. Mazanetz 1960, 37.
- 41) Solche dunklen und schwarzen Teilchen ließen sich beim Bürsten aus Tiefen, Rissen und Hinterschneidungen nur schwer entfernen, vgl. Stambolov / Bleck / Eichelmann 1990, 26.
- 42) Hierbei handelt es sich um eine verbreitete Methode. Die Herstellung des Lacks aus Zelluloid, Azeton und Amylacetat für Restaurierungszwecke war seinerzeit durchaus üblich, vgl. Ersfeld 1955, 43.
- 43) Rathgen 1924, 51.
- 44) Der stilistisch wie fachlich bemerkenswerte Bericht wurde sicher nicht von Rakel, sondern vermutlich vom seinerzeit auf der Museumsinsel angestellten Chemiker verfasst. Bericht in: Staatliche Museen zu Berlin-Antikensammlung, Archiv, Restaurierungsdokumentation Inv.-Nr. Misc. 7909.
- 45) Zu diesem Zeitpunkt wurde die Anwendung der Methode an der Antikensammlung endgültig abgelehnt, vgl. Heres an Puckelwartz, 31.10.1973, in: Staatliche Museen zu Berlin-Zentralarchiv, VA 4930.
- 46) Rohde 1964, 130. – Seit Mitte der 1990er Jahre lagern die Bronzen in einem neu eingerichteten und schadstofffreien Magazin.
- 47) Scott 2002, 127.
- 48) Ebenda.
- 49) Faltermeier 1999a, 124. – Faltermeier 1999b, 33-34.
- 50) Rathgen 1924, 58-62.
- 51) Ebenda 59.
- 52) Vgl. Stambolov / Bleck / Eichelmann 1990, 11. 26.
- 53) Eggert 1994, 128-129.
- 54) Vgl. Rathgen 1924, 91. – Appelgren 1897, 335-337.
- 55) Siehe Anm. 41.
- 56) Raman-Mikroskop: RENISHAW inVia Raman Microscope mit RL 633 Laser und dem Mikroskop Leica DM2500M der Firma Renishaw GmbH. Parameter der Messungen an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart Laserleistung 380 µW, entweder 1, 3 oder 10 Accumulations, Laser 633 nm.
- 57) Eggert 2013, 167-169.
- 58) Selwyn 2004, 60. 118.
- 59) Eggert / Fischer 2012, 40-41.
- 60) Trentelman u.a. 2002, 221-222.

Abgekürzt zitierte Literatur

- Appelgren 1897: H. Appelgren, Kreftings Methode für Reinigung und Konservierung von Metallgegenständen. Mit Zusätzen und Anweisungen. Suomen Muinaismuistoyhdistyksen Aikakauskirja 17, 1897, 336-347.
- Béquignon 1929: Y. Béquignon, Chronique des fouilles et découvertes archéologiques dans l'Orient hellénique. Bulletin de correspondance hellénique 53, 1929, 491-534.
- Born 2007: H. Born, Eisenfunde in Olympia – Zur Geschichte der Restaurierung und der herstellungstechnischen Untersuchung. In: H. Baitinger / T. Völlinger, Werkzeuge und Geräte aus Olympia. Olympische Forschung 32 (Berlin 2007) 223-242.
- Eggert 1994: G. Eggert, Metallreduktion in Flüssigkeiten. In: P. Heinrich (Hrsg.), Metall-Restaurierung – Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie (München 1994) 126-137.
- 2013: G. Eggert, Vom Zahn der Zeit zernagt: Fallstudien zur Bronzekorrosion. In: G. Eggert (Hrsg.), Was wären wir ohne die Dinge! – Zum 25jährigen Jubiläum des Stuttgarter Studiengangs Objektrestaurierung (Stuttgart 2013) 163-170.
- Eggert / Fischer 2012: G. Eggert / A. Fischer, Gefährliche Nachbarschaft. Durch Glas induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten – das GIMME-Projekt. Restauro 118/1, 2012, 38-43.
- Ersfeld 1955: H. J. Ersfeld, Funde der Vorzeit. Ihre Bergung, Konservierung und Ausstellung (Weimar 1955).
- Faltermeier 1999a: R. B. Faltermeier, A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts. Studies in Conservation 44, 1999, 121-128.
- 1999b: R. B. Faltermeier, Korrosionsinhibitoren im Test – Konservierung von archäologischem Kupfer und Kupferlegierungen. Restauro 105/1, 1999, 32-35.
- Friederichs 1871: C. Friederichs, Berlins Antike Bildwerke 2. Geräte und Bronzen im Alten Museum (Düsseldorf 1871).
- Gilberg 1988: M. Gilberg, History of bronze disease and its treatment. In: V. Daniels (Hrsg.), Early Advances in Conservation. British Museum, Occasional Paper 65, 1988, 59-70.
- Krefting 1892: A. Krefting, Konservierung af Jordfunde Jemsager. Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet. Kristiania 16, 1892, 51-57.
- Mazanetz 1960: G. Mazanetz, Erhaltung und Wiederherstellung von Bodenfundten. Bronze, Eisen, Gold, Silber, Blei, Zinn. Wiener Schriften 12 (Wien 1960).
- Morenz 1962: S. Morenz, Konservator Rudolf Kuhn 70 Jahre. Forschungen und Fortschritte, 1962, 30.
- Neugebauer 1922: K. A. Neugebauer, Erwerbungen der Antikensammlungen in Deutschland. Archäologischer Anzeiger 1922, 59-119.
- Peltz 2009: U. Peltz, Oberflächenvielfalt. Standards früherer Restaurierungen antiker Bronzen der Berliner Antikensammlung. In: U. Peltz / O. Zorn (Hrsg.), kulturGUTerhalten – Standards in der Restaurierungswissenschaft und Denkmalpflege. Beiträge des internationalen Kolloquiums. Staatliche Museen zu Berlin (Mainz 2009) 71-81.
- 2012: U. Peltz, The Etruscan »Tomb of the Warrior« from Tarquinia and the Conservation of Bronzes in the 1960s on the Museum Island in Berlin. In: G. Eggert / B. Schmutzler (Hrsg.), Bronze Conservation Colloquium, Stuttgart 2012. Extending Abstracts (Stuttgart 2012) 18-21.
- 2013: U. Peltz, Bronze. Restaurierungsgeschichte und Zustandsveränderungen – von der Auffindung bis in das 20. Jahrhundert. In: A. Babbi / U. Peltz, La Tomba del Guerriero di Tarquinia. Identità elitaria, concentrazione del potere e networks dinamici nell'avanzato VIII sec. a.C. Das Kriegergrab von Tarquinia. Eliteidentität, Machtkonzentration und dynamische Netzwerke im späten 8. Jh. v.Chr. Monographien des RGZM 109 (Mainz 2013) 221-229.
- in Vorb.: U. Peltz, »trotz aller Bepinselung mit der [...] empfohlenen Harzlösung« – Restaurierungsgeschichte der Bronzen aus dem samischen Heraion von 1910 bis 1939. Athenische Mitteilungen 126 (in Vorb.).
- Plenderleith 1956: H. J. Plenderleith, The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair and Restoration (London 1956).

- Rathgen 1898: F. Rathgen, Die Konservierung von Alterthumsfunden. Handbücher der Königlichen Museen zu Berlin (Berlin 1898).
- 1905: F. Rathgen, The Preservation of Antiquities. A Handbook for Curators (Cambridge 1905).
- 1912: F. Rathgen, Zerfall und Erhaltung von Altertumsfunden. Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes, Sonderdruck 4, 1912.
- 1924: F. Rathgen, Die Konservierung von Altertumsfunden mit Berücksichtigung ethnographischer und kunstgewerblicher Sammlungsgegenstände II-III. Metalle und Metallegierungen, organische Stoffe. Handbücher der Staatlichen Museen zu Berlin (Berlin, Leipzig 1924).
- 1928: F. Rathgen, Aus meinem Leben. Niedergeschrieben in meinem 67. Lebensjahr. Abgeschlossen Weihnachten 1928. Den Enkelkindern zur Erinnerung an ihren Großvater Friedrich Rathgen, Typoskript (1928).
- Rohde 1964: E. Rohde, Antiken-Sammlung. Forschungen und Berichte. Staatliche Museen zu Berlin 6, 1964, 124-131.
- Scott 1926: A. Scott, The Cleaning and Restoration of Museum Exhibits. Report upon Investigations Conducted at the British Museum 3 (London 1926).
- 1935: A. Scott, Očistka i restavracija muzejnih eksponatov [Übers. von V. A. Florovoj]. Izvestija Gosudarstvenoj Akademii istorii materialnoj kultury 114 (Moskau 1935).
- Scott 2002: D. A. Scott, Copper and Bronze in Art – Corrosion, Colorants, Conservation (Los Angeles 2002).
- Selwyn 2004: L. Selwyn, Metals and corrosion – a handbook for the conservation professional (Ottawa 2004).
- Stambolov / Bleck / Eichelmann 1990: T. Stambolov / R.-D. Bleck / N. Eichelmann, Korrosion und Konservierung von Kunst- und Kulturgut aus Metall 1. Restaurierung und Museumstechnik 8 (Weimar ²1990).
- Trentelman u.a. 2002: K. Trentelman / L. Stodulski / D. Scott / M. Back / S. Stock / D. Strahan / A. R. Drews / A. O'Neil / W. H. Weber / A. E. Chen / S. J. Garrett, The characterisation of a new pale blue corrosion product found on copper alloy artifacts. Studies in Conservation 47, 2002, 217-227.

Zusammenfassung / Abstract

»ein dauerndes [...] Andenken« – Axel Kreftings Reduktionsmethode. Anwendungsgeschichte an der Berliner Antikensammlung und ihre analytische und experimentelle Betrachtung

Zu Beginn der 1890er Jahre wurde die elektrochemische Reduktion nach Axel Krefting für die Abnahme von chloridhaltiger Korrosion an den Berliner Museen eingeführt. F. Rathgen und weitere Leiter chemischer Laboratorien empfahlen die unaufwändige und kostengünstige Methode zur Konservierung archäologischer Eisen- wie auch Bronzefunde und sorgten so für ihre weitreichende sowie lang anhaltende Verbreitung. Die Anwendung an Bronzen der Berliner Antikensammlung endete auf der Museumsinsel zu Beginn der 1970er Jahre und lässt sich bis in das ausgehende 19. Jahrhundert zurückverfolgen. In einem Experiment wurde an natürlich korrodierten Münzen und künstlich mit Chloridkorrosion versehenen Kupfercoupons das Krefting'sche Verfahren nachgestellt, die entstandenen Korrosionsprodukte identifiziert und mit solchen von Bronzen der Antikensammlung verglichen. Die nachgewiesenen Korrosionsprodukte Socoformacit und Spertiniit können als Hinweis auf eine Behandlung nach Krefting dienen.

»a continuous [...] remembrance« Axel Krefting's reduction methods. History of its use in the Berlin Antiquities Collection, with analytical and experimental observations

At the beginning of the 1890s, electrochemical reduction using the Axel Krefting method was introduced in Berlin's museums to remove chloride-containing corrosion layers. F. Rathgen and other heads of the chemistry laboratories recommended this simple and inexpensive method for the conservation of archaeological iron, as well as bronze, thus assuring its extensive and long-lived use. It was last used on bronzes from the Berlin Antiquities Collection in the 1970s but the method was employed since the late 19th century. An experiment was carried out where Krefting's method was recreated and used on naturally corroded coins as well as copper sheet that had been artificially corroded with chlorides. The newly formed corrosion products were then identified and compared to corrosion on bronzes in the antiquities collection. The corrosion products identified as socoformacite and spertinite could be used as an indicator of the objects being treated using the Krefting method.

Schlagworte

Antikensammlung Berlin / Restaurierungsgeschichte / Krefting'sches Verfahren / Analyse der Folgekorrosion / Socoformacit / Spertiniit