

Glas- und Silberkorrosion – Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Materialien einer Museumsvitrine und dem Berner Silberschatz

Bachelorarbeit von:
Linda Leuenberger

Für den Erhalt des:

Bachelor of Arts HES-SO in Conservation
Archäologische und Ethnografische Objekte

Studienjahr 2015-2016

Abgabe der Arbeit: 25.07.2016

Jury: 31.08.2016

Seitenumfang: 77 Seiten *(mit Anhang)*

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets ».

Neuchâtel, 25 Juli 2016:

Danksagung

Ich bedanke mich zuerst bei Tino Zagermann, dem Leitenden Konservator/Restaurator des Bernischen Historischen Museums und mein Praktikumsverantwortlicher, und dem Bernischen Historischen Museum für das Angebot dieses interessanten Themas für meine Bachelorarbeit und die Unterstützung. Vom Bernischen Historischen Museum möchte ich noch folgenden Personen meinen besonderen Dank aussprechen:

- Annette Kniep, wissenschaftliche Mitarbeiterin Frühe Neuzeit und Kunsthandwerk
- Susanne Stadler, Konservatorin/Restauratorin Gemälde und Skulpturen
- Michael Vogt, Betriebstechniker

Bei Rolf Nopper, einem Silberschmied, möchte ich mich dafür bedanken, dass er sich die Zeit genommen hat meine zahlreichen Fragen zu beantworten.

Ausserdem bedanke ich mich bei Valentin Boissonnas und bei den weiteren aufgelisteten Lehrkräften oder wissenschaftlichen Mitarbeitern der Haute école Arc für die Unterstützung, die Beratung und die Beantwortung meiner Fragen:

- Laura Brambilla
- Hortense de Corneillan
- Alexis Domjan
- Thierry Jacot
- Tobias Schenkel

Auch bei Nadim Scherrer und Stefan Zumbühl, den Mitarbeitern des kunsttechnologischen Labors in der Hochschule der Künste Bern, möchte ich mich herzlich bedanken.

Für die Beantwortung meiner Fragen danke ich Helen Coxon, Senior Conservator in präventiver Konservierung im Royal Ontario Museum.

Dankbar bin ich auch allen anderen Personen, die mir bei meiner Arbeit eine Hilfe waren und hier nicht namentlich erwähnt werden.

An letzter Stelle bedanke ich mich herzlich bei meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichen.

Zusammenfassung

Die Bachelorarbeit handelt von der Glas- und Silberkorrosion in einer Vitrine im Bernischen Historischen Museum. In der Vitrine sind Objekte des Berner Silberschatzes ausgestellt. Einige Silberobjekte in der Vitrine zeigen bläuliche bis weissliche Schleier und gelbliche Trübungen auf der Oberfläche, was nicht den typischen Korrosionsprodukten auf Silber entspricht. Zudem haben sich auf der Innenseite des Deckglases der Vitrine Kristalle gebildet. Die Arbeit sollte aufzeigen, um was es sich bei diesen Phänomenen handelt, wie und warum die Korrosionen vorstattengehen und was dagegen unternommen werden kann.

Da die Korrosion von Silber und Glas vom Klima, Luftschadstoffen und Schadstoffen auf der Oberfläche abhängt, wurde zu diesen Punkten recherchiert und untersucht. Zusätzlich wurde die Oberfläche von mehreren Silberobjekten mit dem XRF und Proben von Partikel mit dem REM und FTIR-Spektrometer analysiert. Die Kristalle auf dem Glas wurden mit dem FTIR-Spektrometer identifiziert.

Die Resultate der Arbeit sind, dass in der Vitrine einerseits wegen den Konstruktionsmaterialien und andererseits wegen der Dichtheit erhöhte Schadstoffkonzentrationen herrschen. Besonders die Stufenkonstruktion aus MDF und Nadelholz, die als Sockel für die Objekte dient, emittiert hohe Werte an Formaldehyd und Ameisensäure.

Unter dem Einfluss der Ameisensäure und Formaldehyd hat sich ein «crizzling» auf dem Glas entwickelt, obwohl das Klima in der Vitrine konstant und eher trocken ist. Vermutlich führt die Beleuchtung zu instabilen Bedingungen, indem das Glas morgens erwärmt wird und abends wieder abkühlt. Der Einfluss der Beleuchtung zeigt sich in der Verteilung der Kristalle, die sich in der am stärksten beleuchteten Zone konzentrieren. Neben den Kristallen ist das Glas auch von «fogging» betroffen, bei dem sich Schlieren auf dem Glas bilden. Das «fogging» besteht aus Depots von organischen Substanzen.

Ähnlich wie das «fogging» haben sich vermutlich auch die Schleier auf dem Silber gebildet. Die Trübungen bestehen möglicherweise aus dickeren Schichten von Silbersulfiden gemischt mit organischen Substanzen, die aus den Konstruktionsmaterialien der Vitrine emittiert werden. Wieso einige Objekte stärker anlaufen als andere, liegt vermutlich bei den meisten Objekten an der dünneren Vergoldung, durch wiederholte Behandlungen mit abrasiven Mitteln.

Die Dichtheit der Vitrine ist wichtig, um das Silber vor Schwefelgasen von aussen zu schützen. In diesem Fall hat die Dichtheit zu einer erhöhten Konzentration von organischen Luftschadstoffen geführt. Die Schadstoffe müssen reduziert werden, indem die Stufenkonstruktion durch eine Konstruktion aus Metall ersetzt und ein Umluftfilter mit Aktivkohle in der Vitrine installiert wird. Die Scheinwerfer sollten mit IR-Filtern versehen werden und das Glas muss regelmässig gereinigt werden. Um das Silber sanfter behandeln zu können, muss geprüft werden, ob die Trübungen mit organischen Lösemitteln entfernt werden können.

Résumé

Ce travail de Bachelor a comme sujet la corrosion du verre et de l'argent dans une vitrine du Musée d'Histoire de Berne. Des objets du Berner Silberschatz sont exposés dans la vitrine. Certains objets en argent sont affectés par des voiles de surface avec une couleur tirant sur le bleu et le blanc et des ternissures flavescentes, ce qui ne correspond pas aux produits de corrosion typique de l'argent. De plus, des cristaux se sont formés à l'intérieur sur le plafond de la vitrine. Ce travail est censé de démontrer la nature de ces phénomènes, la manière et la raison du développement de cette corrosion et la manière possible de gérer ce problème.

Puisque la corrosion de l'argent et du verre dépend du climat, des polluants volatiles et des polluants à la surface du verre et de l'argent, des recherches et des examens ont été faits sur ces points-là. Par ailleurs, la surface de plusieurs objets en argent a été analysée avec l'XRF et des échantillons des particules trouvés sur l'argent ont été analysés avec le MEB et le spectromètre FTIR. Les cristaux sur le verre ont également été identifiés avec le spectromètre FTIR.

Les résultats du travail sont, que l'air de la vitrine a des concentrations des polluants élevées d'une part à cause des matériaux de construction et de l'autre part à cause son étanchéité. Surtout les marches de présentation composées de MDF et de bois de conifères, qui sont utilisées comme socle pour les objets, émettent de hauts taux de formaldéhyde et d'acide formique.

Sous l'influence de l'acide formique et du formaldéhyde le « crizzling » se développe sur le verre, bien que le climat dans la vitrine soit constant et plutôt sec. Vraisemblablement l'éclairage mène à des conditions instables par échauffement lorsqu'il est allumé et refroidissement lorsqu'il est éteint. L'influence de l'éclairage se montre dans la répartition des cristaux, qui sont concentrés dans les zones fortement éclairées. En plus des cristaux, le verre est aussi affecté de « fogging », qui se caractérise par une formation de voiles de substances organiques qui se déposent sur le verre.

Similairement au « fogging », des voiles se sont formées sur l'argent. Les ternissures consistent possiblement en couches plus épaisses des sulfures d'argent et des substances organiques, qui ont été émis des matériaux de construction de la vitrine. La raison pour laquelle certains objets sont plus affectés que d'autres est que pour la plupart des objets la dorure est vraisemblablement plus fine, à cause des traitements répétés avec des produits abrasifs.

L'étanchéité de la vitrine est importante pour la protection de l'argent des gaz de composés sulfureux de l'extérieur. Dans ce cas, l'étanchéité a mené à des concentrations élevées des polluants organiques volatils. Les polluants doivent être réduits en remplaçant les marches avec une construction en métal et en installant un système de filtration avec du charbon actif. Les projecteurs doivent être garnis de filtres des rayons IR et le verre doit être nettoyé régulièrement. Pour pouvoir traiter l'argent d'une manière plus douce, il faut vérifier si les ternissures peuvent être enlevées avec des solvants organiques.

Abstract

This Bachelor Thesis is about the corrosion of glass and silver inside a display case of the Bernisches Historisches Museum. The objects exhibited in the display case belong to the Berner Silberschatz. Several objects in the display case show blueish-whitish hazes and yellowish tarnishing, which are not corresponding to typical corrosion products on silver. In addition, crystals formed on the inside of the glass top of the showcase. This paper shall disclose what the matter of this phenomenon is, how and why the corrosion occurs and what can be done against it.

As the corrosion of silver and glass depends on the climate, volatile pollutants and pollutants on the surface, these points were the matter of the investigations. The surface of several silver objects have been analysed by XRF and samples of particles have been analysed by REM and FTIR spectroscopy. The crystals on the glass have also been identified by FTIR spectroscopy.

The results of the paper are, that there are increased concentrations of pollutants in the showcase because of the construction materials and how airtight the unit is. The construction with the steps made of MDF and pinewood, which serves as pedestal, emits high levels of formaldehyde and formic acid. Under the influence of formic acid and formaldehyde the crizzling has developed on the glass in spite of the consistent and rather dry climate in the vitrine. Presumably the lighting leads to instable circumstances as the glass heats up in the morning and cools down in the evening. The influence of lighting can be seen in the arrangement of the crystals, which concentrate in the more illuminated areas. As well as the crystals the glass is also affected by fogging, which consists of hazes from organic substances.

The hazes on the silver have supposedly been forming likewise the fogging on the glass. The tarnish possibly consists of bulky layers of silver sulphides mixed with organic substances, which have been emitted from construction materials. The fact that some objects tarnish more intensely than others is presumably because of the thinner gilding layer caused by repeated treatments with abrasive products. A well-sealed showcase is important as it protects silver of sulphurous gases from outside. In this case the sealing has been leading to an increased concentration of organic volatile compounds. The pollutants have to be reduced by replacing the MDF and wood construction with a metal construction and by installing a filter system with activated charcoal in the showcase. The spotlights should be supplied with an IR-filter and the glass has to be cleaned regularly. In order to preserve the silver more gently, it must be investigated to see if the tarnish can be removed with organic solvents.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
1 Methodik	8
1.1 Silber	8
1.2 Glas	9
1.3 Klima und Luftschadstoffe	9
2 Der Berner Silberschatz	10
2.1 Beschreibung	10
2.1.1 Objektbeschreibungen	10
2.1.2 Geschichte und Provenienz	12
2.1.3 Konservierungsgeschichte	12
2.2 Silberkorrosion	14
2.3 Konservierungszustand des Silberschatzes	15
2.4 Diagnose	16
2.4.1 Anorganische Luftschadstoffe	17
2.4.2 Organische Luftschadstoffe	18
2.4.3 Klima	19
2.4.4 Oberfläche	19
2.4.5 Schlussfolgerung	22
2.5 Prognose	22
3 Die Stufenvitrine	23
3.1 Beschreibung	23
3.1.1 Objektbeschreibung	23
3.1.2 Umgebung der Vitrine	24
3.1.3 Herkunft der Vitrine	25
3.2 Glaskorrosion	26
3.3 Konservierungszustand der Vitrine	27
3.4 Diagnose	28
3.4.1 Crizzling	28
3.4.1 Fogging	28
3.4.2 Schadstoffe	28
3.4.3 Klima	29
3.4.4 Schlussfolgerung	30
3.5 Prognose	30
4 Diskussion	30
5 Empfehlungen zur Optimierung der Bedingungen	33
5.1 Passive Konservierungsmassnahmen	33

5.2	Aktive Konservierungsmassnahmen	34
5.2.1	Silber	34
5.2.2	Glas	34
	Fazit	35
	Literaturverzeichnis	36
	Abbildungsverzeichnis	39
	Bildrechte	41
	Tabellenverzeichnis	42
	Abkürzungsverzeichnis	43
	Glossar	44
	Anhang 1: Abbildungen	45
	Anhang 2: Objekte in der Stufenvitrine	52
	Anhang 3: Konservierungsgeschichte	53
	Anhang 4: Zustandserfassung der Objekte	54
	Anhang 5: Materialien in der Vitrine	56
	Anhang 6: Klimagraphiken	57
	Anhang 7: Untersuchungen	58
	Anhang 8: Material und Geräte	77

Einleitung

Diese Bachelorarbeit handelt von der Korrosion von Silberobjekten und vom Glas der Vitrine, in der die Objekte ausgestellt sind. Die besagte Vitrine befindet sich im Bernischen Historischen Museum und die Silberobjekte sind Teil des Berner Silberschatzes. Der Berner Silberschatz beinhaltet das Berner Zunftsilber und weitere weltliche Silberwaren aus der Stadt oder dem Kanton Bern. Das Bernische Historische Museum gehört zu den bedeutendsten Schweizer Museen und bewahrt archäologische, kulturhistorische und ethnografische Sammlungen. Das Museum bemüht sich darum, die Objekte seiner Sammlung bestmöglich zu erhalten.

Sowohl die Silbergegenstände, als auch das Glas der Vitrine zeigen ungewöhnliche Korrosionserscheinungen, die einer Untersuchung bedürfen, um etwas dagegen unternehmen zu können. Aus diesem Grund wurde diese Bachelorarbeit in Zusammenarbeit mit dem Bernischen Historischen Museum erstellt.

Die Arbeit soll einerseits mehr Klarheit über die Trübung auf den Silberobjekten in der Vitrine geben und andererseits über die Gründe einer Kristallbildung am Vitrinenglas aufklären. Das Ziel ist, die Faktoren, welche zu diesen Phänomenen führen zu identifizieren, oder zumindest einzugrenzen und herauszufinden, was gemacht werden kann um die Situation zu verbessern. Da beide Phänomene zum gleichen Zeitpunkt bemerkt wurden, stellt sich die Frage nach einem Zusammenhang, die in der Arbeit ebenfalls beantwortet werden soll.

Die Vitrine, um die es in dieser Arbeit geht, ist die Vitrine Nummer 10 im Ausstellungsraum «der Berner Silberschatz» im Museum. Die Vitrine wird in dieser Arbeit auch als «Stufenvitrine» bezeichnet, um sie von den anderen Vitrinen abzugrenzen. Diesen Namen erhält sie wegen dem Sockel mit Stufen als Inneneinrichtung. Damit keine Verwechslung mit dem Unterbau der Vitrine und dem Sockel für die Objekte in der Vitrine entsteht, wird der Sockel in der Arbeit «Stufenkonstruktion» genannt. Wenn von einem Ausstellungsraum die Rede ist, ist immer der Raum gemeint, in dem sich die Stufenvitrine befindet.

In der Arbeit werden die Korrosionen von Silber und Glas zuerst getrennt erarbeitet. Danach wird in der Diskussion auf beide Phänomene im Kontext der Vitrine eingegangen. Schliesslich folgen Empfehlungen, wie die Situation verbessert werden kann.

1 Methodik

Die Vorgehensweise, um die Auslöser und die Faktoren für die Glas- und Silberkorrosion zu finden, kann in drei Teile aufgegliedert werden. Zum einen wurden die Eigenschaften und die spezifischen Faktoren der Silberkorrosion untersucht und zum anderen die der Glaskorrosion. Das Klima und die Luftschadstoffe spielen für beide Materialien eine Rolle und wurden in Anbetracht beider Materialien untersucht. Aufgrund der Ergebnisse wurden zum Schluss Lösungsvorschläge ausgearbeitet.

1.1 Silber

Um mehr über die Silberkorrosion in der Stufenvitrine herauszufinden, wurde der Zustand der Silbergegenstände erfasst (siehe Anhang 4, S. 54-56). Die Objekte wurden aufmerksam beobachtet, um verstehen zu können um was es sich bei den Schleiern handelt. Auch andere Objekte des Berner Silberschatzes im selben Ausstellungsraum wurden untersucht und mit den Objekten in der Stufenvitrine verglichen. Ein Objekt wurde durch ein Mikroskop betrachtet und Proben von auffälligen Partikeln auf der Oberfläche wurden entnommen. Da die Zusammensetzung der Partikel ohne qualitative Analysen nicht bestimmt werden konnte, wurde sie im kunsttechnologischen Labor der Hochschule der Künste Bern (HKB) mit Hilfe von einem REM, Raman und FTIR-Spektrometer identifiziert. Auch für die Identifizierung der Schleier auf der Silberoberfläche wurde ein Analyseversuch gemacht, jedoch ergebnislos.

Zwecks der Bestimmung der Auslöser für die Silberkorrosion wurde über folgende Faktoren nachgeforscht:

- Legierung
- Vergoldung
- Oberflächenbeschaffenheit
- Rückstände von Benutzungen und Behandlungen
- Klima und Luftschadstoffe

Mit schriftlichen Quellen konnte der Feingehalt des Silbers bestimmt werden. Eine XRF-Analyse diente dazu herauszufinden, was sich neben dem Silber in den Legierungen befindet und die Dicke der Vergoldung von mehreren Objekten zu vergleichen. Die Oberflächenbeschaffenheit bezieht sich darauf, ob die Oberfläche verdichtet oder eher porös ist, was mit der Bearbeitung des Silbers zusammenhängt¹. Recherchen über die Konservierungsgeschichte sollten aufzeigen, ob ein Zusammenhang zwischen bestimmten Behandlungen und dem Anlaufen besteht. Dazu wurde in Restaurierungsprotokollen aus den 70er bis 90er Jahren und einem Handbuch von Friedrich W. Rathgen nach Behandlungsmethoden für das Silber gesucht. Zudem wurde der Silberschmied, welcher die Objekte seit den 90er Jahren behandelt, zu seinem Vorgehen und seinen Produkten befragt (siehe Anhang 3, S. 53f.). Das Produkt,

¹ Krehon, 1991, S. 239.

welches in den meisten Fällen benutzt wird, wurde mit einem Oddy-Test auf seine Auswirkung auf Silber getestet.

1.2 Glas

Für die Untersuchung des Glases wurde eine Zustandserfassung mit einer Kartierung gemacht (siehe Abb. 38, Anhang 1, S. 50). Um die Kristalle besser erkennen zu können, wurde die Oberfläche von oben mit einem Dino-lite® Mikroskop dokumentiert. Mit Hilfe von wissenschaftlichen Artikeln wurde herausgefunden, um was es sich bei den Kristallen handeln könnte. Um die Vermutung zu bestätigen, wurden die Kristalle mit dem FTIR-Spektrometer analysiert. Auch die anderen Vitrinen im Ausstellungsraum, die keine Kristallbildung haben, wurden genauer in Augenschein genommen, um herauszufinden, was sie von der Stufenvitrine unterscheidet. Mit einem Luxmeter wurden das sichtbare Licht, die UV-Strahlung und die IR-Strahlung gemessen, um zu ermitteln, ob die Kristallbildung etwas damit zu tun haben könnte.

1.3 Klima und Luftschadstoffe

Zur Klimamessung war vier Wochen lang ein Datenlogger in der Vitrine. Die Daten informieren über die Klimaschwankungen innerhalb von 24 Stunden und geben Auskunft darüber, ob es in der Vitrine eher feucht oder eher trocken ist. Dank eines Berichts des Gebäudetechnikers über das Klima im Ausstellungsraum konnten die Klimawerte ergänzt werden.

Alle Materialien, die Teil der Vitrine und Inneneinrichtung sind, wurden so gut wie möglich dokumentiert und identifiziert (siehe Anhang 5, S. 56), mit dem Ziel herauszufinden, welche Schadstoffe in der Vitrine vorhanden und was die Quellen sind. Zusätzlich wurden vier Materialien einem Oddy-Test unterzogen, um zu eruieren, ob sie eine korrosive Wirkung auf das Silber haben. Mit dem Reaktionsverhalten des Bleis und des Kupfers kann gleichzeitig ein Hinweis auf die Korrosivität der Materialien auf das Glas gewonnen werden. Für eine Einschätzung der Konzentration der Luftschadstoffe in der Vitrine wurde auf Werte aus der Literatur und aus Luftanalysen in Vitrinen des Bernischen Historischen Museums aus dem Jahr 2009 zurückgegriffen.

2 Der Berner Silberschatz



Abb. 1: Die 35 Silberobjekte in der Stufenvitrine.

2.1 Beschreibung

2.1.1 Objektbeschreibungen

Bei den Objekten handelt es sich um 34 Trinkgeschirre und einem Waschgeschirr aus teilvergoldetem Silber (siehe Abb. 1 und Tabelle 5, Anhang 2, S. 52f.). Email, Glas, Messing und Holz sind weitere Materialien, die an wenigen Objekten zu finden sind. Die Trinkgeschirre sind prunkvoll verzierte *Pokale*, *Trinkschalen*, *Becher* oder figürliche Gefässe. Meist können die Objekte durch Auseinanderschrauben in ihre Einzelteile zerlegt werden. Vier Pokale sind sogenannte *Buckelpokale*. Die Wände der *Kuppa* (siehe Glossar, S. 44), des Deckels, des *Nodus* und des Fusses sind mit halbrunden Zierbuckeln geschmückt. Auffällig sind auch die aus Silberblech geschnittenen Blumen und Blätter, welche als Blumenstrauß den Deckel zieren. Ein weiteres Gestaltungsmittel, das bei anderen Pokalen in der Vitrine verwendet wurde, ist eine durchbrochene Silberverkleidung der Kuppa, des Deckels oder des Fusses (siehe Abb. 2). Die silberne Auflage ist meist zu Blattranken geformt und bildet einen farblichen Kontrast zum darunterliegenden vergoldeten Silber. Die meisten Pokale und Trinkschalen haben anstelle eines *Schafts* eine Figur welche die Kuppa trägt oder auch als Deckelknäuf bei den meisten Pokalen dient. Die figürlichen Gefässe haben die Form von Tieren, Menschen oder Gegenständen. In der Vitrine sind unter



Abb. 2: Der Samuel-Tillier-Pokal. ©BHM

anderem Löwen, Hirsche und ein Schiff zu sehen (siehe Abb. 1, S. 10). Das Büttenmännlein besteht als einzige Figur in der Vitrine aus gefasstem Holz und trägt eine Weinkufe aus Silber (siehe Abb. 26, Anhang 1, S. 47). Neben drei normalen Bechern sind auch zwei *Sturzbecher* ausgestellt. Der eine davon, der Röllibecher, ist kegelförmig mit drei Schellen am Rand und einer durchbrochenen Kugel an der Spitze, in der sich ein Würfel befindet (siehe Abb. 22, Anhang 1, S. 46). Das Waschgeschirr besteht aus einer Kanne und einem Becken (siehe Abb. 15, Anhang 1, S. 45). Die Schenkkanne in Form einer *Helmkanne* passt genau in das Mittelmedaillon des Beckens.

Da zur Zeit der Herstellung der Objekte im deutschsprachigen Raum nur Silberwaren aus Legierungen von 14 Lot Feinsilber und 2 Lot Zusätzen mit dem Beschauzeichen der Stadt versehen wurden², kann den meisten Objekten der Feingehalt von 87.5% zugeschrieben werden. Eines der Objekte hat einen Garantiestempel von Frankreich, den von 1672 bis 1789 nur Objekte mit 95.8% Feingehalt erhielten³. Nur der Baldachin-Pokal, das Büttenmännlein, der Münzbecher und das Waschgeschirr haben kein Beschauzeichen (siehe Tabelle 5, Anhang 2, S. 52f.). Der Legierungsanteil neben dem Silber bestand vorwiegend aus Kupfer mit Gold und Blei als Verunreinigungen⁴. Das Silber erhielt der Goldschmied oft vom Auftraggeber und häufig handelte es sich um nicht mehr brauchbare Münzen, Silbergeschirre oder sonstige Silberwaren. Das Silber musste zusammengeschmolzen werden und der richtige Anteil Zusatz, meist Kupfer, wurde zugegeben⁵. Die Kupa und der Fuss der Pokale, Schalen und Becher wurden durch *Treiben* geformt, danach *graviert*, *punziert* oder *ziseliert* und schliesslich mit Schaber, Feile und Polierstab überarbeitet⁶. Die dekorativen Figuren und Ornamente an den Pokalen, die Henkel, der Nodus und die figürlichen Gefässe wurden gegossen. Die Oberfläche des Silbers wurde mit der Technik der Feuervergoldung vergoldet. Dazu wurde mit Quecksilber und Gold eine als Amalgam bezeichnete Paste hergestellt und auf die zu vergoldenden Stellen gestrichen⁷. Durch die Erhitzung des Objekts verdampft das Quecksilber. Zurück bleibt eine fest mit dem Silber verbundene Goldschicht, welche porös ist⁸. Durch die Politur mit einem Achat wird die Oberfläche verdichtet⁹. Um den gewünschten Farbton der Vergoldung zu erhalten, wurde die Oberfläche mit gefärbtem Wachs oder korrosiven Salzgemischen verfärbt¹⁰. Die Goldschicht hat am Schluss eine Stärke von 2-10 µm¹¹ und der Übergang vom Silber zum Gold ist diffus¹². Die Goldschicht, die mit der Feuervergoldung gewonnen wird, ist so stabil, dass das Material auch nach der Vergoldung noch punziert und ziseliert werden kann¹³.

² Wyss, 1996, S. 22.

³ Assour et Sumer, 2016 [online].

⁴ Costa, 2001, S. 18.

⁵ Wyss, 1996, S. 22.

⁶ Wyss, 1996, S. 15.

⁷ Wyss, 1996, S. 17.

⁸ Selwyn, 2000, S. 27.

⁹ Anheuser, 1999, S. 34.

¹⁰ Anheuser, 1999, S. 54.

¹¹ Anheuser, 1999, S. 53.

¹² Selwyn, 2000, S. 28.

¹³ Anheuser, 1999, S. 54.

2.1.2 Geschichte und Provenienz

Die Ausstellungsobjekte in der Vitrine sind Bestandteil des Berner Silberschatzes, welcher Trinkgeschirre und Ehrengaben der Berner Zünfte enthält¹⁴. Die Objekte wurden zwischen dem 16. und dem 18. Jahrhundert von namhaften Silberschmieden in Städten wie Zürich, Nürnberg und Augsburg hergestellt. Der Herstellungsauftrag kam von Zunftmitgliedern, Anlass dazu konnten beispielsweise die Aufnahme in der Zunft oder die Beendigung eines Amtes sein. In Zünften dienten die Gefässe zu geselligen Trinkgelagen und um Gäste oder neue Mitglieder willkommen zu heissen¹⁵. Die Objekte haben ihre Bedeutung als Kulturgut nicht nur dank den edlen Materialien und der aufwändigen Verarbeitung, sondern auch als Zeitzeugen des Berner Zunftwesens und dessen Traditionen¹⁶.

Bei den meisten Objekten handelt es sich um Dauerleihgaben der Zünfte an das Bernische Historische Museum. Einige Objekte werden zu besonderen Anlässen noch heute benutzt. Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts wurden Silberwaren von den Zünften, Gesellschaften und der Burgergemeinde als Leihgaben dem Bernischen Historischen Museum übergeben, wo sie in permanenter Ausstellung in Vitrinen der Schatzkammer zu sehen waren¹⁷ oder in einem Tresor gelagert wurden. Zu den früher erworbenen Objekten kamen ab Mitte des 20. Jh. neue Silberschätze aus der Gottfried-Keller-Stiftung und aus Privatbesitz zur Ausstellung hinzu¹⁸. 2006 wurde der weltliche Silberbestand in neu eingerichtete Ausstellungsräume umdisponiert, wo sie bis heute ausgestellt werden.

2.1.3 Konservierungsgeschichte

Die Konservierungsgeschichte gibt darüber Auskunft, welchen Behandlungen die Objekte in der Vergangenheit unterlaufen sind, um eventuelle Zusammenhänge mit dem Korrosionsverhalten des Silbers finden zu können.

Das Dohna-Waschgeschirr wurde zu einem unbekannten Zeitpunkt vermutlich durch Elektrolyse neuvergoldet¹⁹. Quellen nach zu urteilen war das Objekt schon vorher vergoldet²⁰. Die galvanische Vergoldung ist seit 1840 kommerziell verbreitet. Mit dieser Technik wird das Objekt in eine Lösung mit einem Goldsalz, wie beispielsweise Kaliumgoldcyanid, getaucht, und unter elektrischer Spannung setzt sich eine feine Goldschicht auf der Oberfläche ab. Die dabei entstehende Goldschicht hat eine Stärke von 0.2 bis 2 µm oder mehr²¹. Da die Oberfläche für die galvanische Vergoldung manchmal mit Quecksilber vorbereitet wurde, kann auch bei dieser Methode wie bei der Feuervergoldung ein Quecksilberanteil detektiert werden, wenn die Oberfläche analysiert wird²².

¹⁴ Richter, 2006, S. 13.

¹⁵ Ebd.

¹⁶ Wyss, 1996, S. 46.

¹⁷ Ebd.

¹⁸ Richter, 2006, S. 17.

¹⁹ Richter, 2006, S. 58.

²⁰ Wyss, 1996, S. 80.

²¹ Selwyn, 2004, S. 84.

²² Lins und Malenka, 2000, S. 277.

Die meisten Objekte kamen 1913 oder 1923 in die Sammlung. Bereits 1989 wurde Rathgens Handbuch zur Konservierung von Altertumsfunden veröffentlicht, das bis 1980 von Museen zu Rate gezogen²³ und auch vom Bernischen Historischen Museum benutzt wurde. Darin wird die galvanische Reduktion in Zitronensaft oder einer Kochsalzlösung empfohlen. Korrosionsprodukte aus Chlorsilber sollen mit Ammoniak entfernt und schwefelgeschwärztes Silber soll in eine zweiprozentige Cyankaliumlösung eingelegt werden²⁴.

Laut Behandlungsprotokollen von Silberobjekten aus dem Museum wurde in den 1980er-Jahren mit Hagerty Silver Polish® und Elektrolyse gearbeitet. In den 1990er-Jahren wird in den Protokollen erstmals eine Ultraschallreinigung erwähnt.

Seit ca. 1996 werden die Objekte vom selben Silberschmied behandelt. Der Silberschmied benutzt vorwiegend drei Produkte. Für normale Behandlungen benutzt er den Silberschaum von Silbag®, welcher Eisenoxid, Antioxidantien und einen Anlaufschutz enthält²⁵. Bei hartnäckigen Korrosionen, die mechanisch entfernt werden können, benutzt er einen Putzstein. Dieser kommt wegen seiner Abrasivität jedoch selten für Museumsobjekte zum Einsatz. Für eine punktuelle Behandlung von hartnäckig geschwärzten Stellen wird der Moreillon® Silberputz verwendet, der Thioharnstoff gelöst in Phosphorsäure enthält. Filigrane Teile wie die geschnittenen Silberblüten und -blätter werden in die Silberputz Lösung eingelegt, wenn sie geschwärzt sind. Nach der Freilegung des Silbers werden kleine Objekte in einem Ultraschallbad und grosse von Hand mit Seifenlauge gewaschen.

Ungefähr 80% der Objekte im ganzen Ausstellungsraum waren bereits bei diesem Silberschmied in Behandlung. Wann genau welches Objekt behandelt wurde, ist in der Datenbank nicht festgehalten. Rechnungen mussten hinzugezogen werden, um zumindest bei einigen Objekten herauszufinden, wann sie zuletzt behandelt wurden. Der Röllibecher wurde 2012, der Deckelpokal in Herzform 2013 und das Tafelschiff 2006 zuletzt behandelt (siehe Tabelle 5, Anhang, 2, S. 52f.). Das Dohna-Waschgeschirr wurde 2012 oder 2013 das letzte Mal wegen den Trübungen behandelt. Die steigenden Löwen sind ein Beispiel für Objekte, die noch nicht vom Silberschmied behandelt wurden.

Nach der Benutzung der Zünfte werden die Weinreste vom Restaurator des Museums entfernt, die Fingerabdrücke mit Siedegrenzbenzin gereinigt und ansonsten nur sanfte mechanische Methoden angewendet.

²³ Knight, 1997, S. 36.

²⁴ Rathgen, 1898, S. 128f.

²⁵ Silbag, 2016 [online].

2.2 Silberkorrosion

Das Anlaufen von Silber wird durch die reduzierten Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS) ausgelöst, indem sich Silbersulfid (Ag_2S) auf der Oberfläche bildet. Andere Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff haben einen vernachlässigbaren Einfluss²⁶. Bereits die Innenraumkonzentration von 50-100 ppt H_2S und 300-500 ppt COS ist für die Sulfidation völlig ausreichend²⁷.

Neben den schwefeligen Schadstoffen beeinflussen Oxidationsmittel und die relative Feuchtigkeit (rF) als zwei weitere Faktoren das Anlaufen von Silber²⁸. Oxidationsmittel initiieren den Korrosionsprozess, denn H_2S kann nicht direkt mit dem Silber reagieren. Die Oxidationsmittel sind Chlor, Stickstoffdioxid (NO_2) oder Ozon (O_3) zusammen mit UV-Licht und Sauerstoff. Die Reaktion mit Sauerstoff ist meistens die Basis für die Silberkorrosion. Der Sauerstoff löst sich in der adsorbierten Wasserschicht auf der Silberoberfläche und bildet mit Silberionen ein instabiles Oxid, das mit H_2S oder COS zum stabilen Silbersulfid reagiert.

Wie bereits angesprochen dient die Wasserschicht als Medium zwischen der Metalloberfläche und der Luft. Luftschadstoffe werden in der Wasserschicht gelöst und können von dort auf das Metall einwirken. Ausserdem dient das Wasser als Elektrolyt, welches mit den darin gelösten Ionen zum Ionenausgleich beiträgt, was die Reaktionen beschleunigt. Die Wirkung als Elektrolyt und das Lösevermögen von Schadstoffen nimmt mit der Dicke des Wasserfilms auf der Oberfläche zu. Die Dicke des Wasserfilms wiederum hängt von der relativen Luftfeuchtigkeit ab. So besteht ein Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Ausmass der Korrosion²⁹.

Silber liegt meistens nicht in reiner Form vor, sondern als Legierung mit Kupfer und manchmal mit einer Vergoldung. Mit der steigenden Kupferkonzentration in der Legierung steigt auch die Anlaufgeschwindigkeit³⁰. Vergoldetes Silber beginnt zu korrodieren, sobald atmosphärische Schadstoffe durch die Goldschicht dringen können. Die Goldschicht der Feuervergoldung ist durchlässig für Luftschadstoffe, was durch den Abtrag des Goldes und durch Risse oder Fehlstellen in der Goldschicht mit der Zeit noch verstärkt wird. Durch den direkten Kontakt zwischen dem Gold und dem weniger edlen Silber und mit einem Wasserfilm als Elektrolyt entsteht eine galvanische Korrosion mit dem Silber als Anode und dem Gold als Kathode. Die Silberatome geben dabei ein Elektron ab, das vom Gold an die Oberfläche geleitet wird und dort den Sauerstoff reduziert³¹. Auch andere Substanzen im Wasserfilm, wie saure Schadstoffe, können reduziert werden. Abgesehen von der Wirkung des Goldes sind die Reaktionsmechanismen von vergoldetem Silber gleich wie beim nicht-vergoldeten Silber³². Das

²⁶ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 123.

²⁷ Selwyn, 2004, S. 150.

²⁸ Costa, 2001, S. 21.

²⁹ Costa, 2001, S.21.

³⁰ Selwyn, 2004, S. 150.

³¹ Selwyn, 2000, S. 28.

³² Selwyn, 2000, S. 29.

Silbersulfid bildet sich zuerst in den Poren und kann auf dem Gold einen Film bilden³³. Da die Goldatome der Vergoldung mit dem Silbersulfid zu AuAgS oder AuAg_3S_2 reagieren können, haftet die Korrosionsschicht stärker auf dem Gold als das Silbersulfid auf Silber. Die Gold-Silbersulfide sind also schwieriger zu entfernen als Korrosionsschichten auf Silber³⁴. Auch die Goldschicht selber kann anlaufen, wenn sie wie zur Zeit der Entstehung der Objekte nicht aus reinem Gold besteht, sondern noch Silber und Kupfer enthält. In diesen Verbindungen ist es vorwiegend das Silber welches zu Trübungen führt, während das Kupfer kaum reagiert. Dies hängt womöglich auch mit der Bildung von Gold-Silbersulfiden zusammen³⁵.

2.3 Konservierungszustand des Silberschatzes

Im Jahr 2010 wurde neben den Kristallen am Deckglas eine verstärkte Korrosion einiger Objekte in der Stufenvitrine entdeckt. Die Korrosion äussert sich durch bläulich schimmernde Schleier (siehe Abb. 3) und einer gelblichen Trübung. Diese besteht aus denselben blauen Schleiern, die auf einer gelben Schicht liegen (siehe Abb. 18, Anhang 1, S. 45). Die blauen Schleier können abgewischt werden, für die Entfernung der gelben Schicht ist jedoch Reibung nötig. 17 Objekte in der Vitrine haben blaue Schleier, davon haben 6 Objekte auch gelbe Trübungen. Am auffälligsten ist die gelbe Trübung auf dem Dohna-Waschgeschirr. Die Stufenvitrine ist nicht die einzige Vitrine im Ausstellungsraum mit betroffenen Objekten. In fünf weiteren Vitrinen gibt es Objekte mit schleierhaften Trübungen, Beispiele sind der Vulkan (Inv. Nr. 2691) und der Meisterbecher aus Thun (Inv. Nr. 40230) (siehe Abb. 28-29, Anhang 1, S. 47), obwohl in diesen Vitrinen ein Pacific Silvercloth® angebracht ist (siehe Kap. 3.1.2, S. 24), das Silber vor dem Anlaufen schützen sollte.

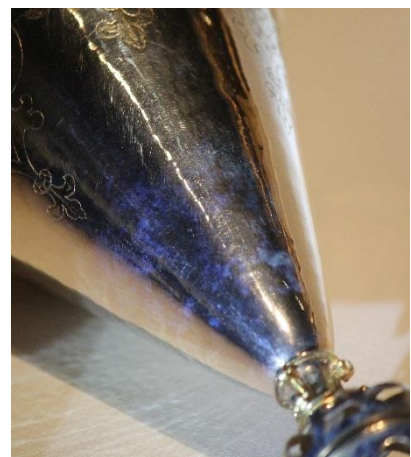


Abb. 3: Detail des Röllibechers mit Schleiern.

Die Schleier bilden sich auch auf Silberoberflächen, welche ansonsten noch in einem guten Zustand sind, und bedecken nicht die ganze Oberfläche. Auf dem Röllibecher, schimmern vereinzelte bläuliche Schleier auf der Oberfläche und am Rand auf und zwischen den vergoldeten Flächen und Gravuren trüben gelbliche Flecken den Glanz (siehe Abb. 23, Anhang 1, S. 46). Die Kanne und das Becken des Dohna-Waschgeschirrs sind grossflächig von der gelblichen, trüben Schicht bedeckt (siehe Abb. 16, Anhang 1, S. 45). Das ziselierte und punzierte Medaillon in der Mitte des Beckens und die ziselierten und punzierten Verzierungen am Rand sind jedoch bis auf einige Flecken weitgehend frei von der Trübung. Die Schicht erreicht die Punzierungen nicht ganz und so gibt es noch glänzende Flächen zwischen Punzierung und der glatten Oberfläche des Beckens (siehe Abb. 4). Auch auf der Unterseite

³³ Selwyn, 2000, S. 30

³⁴ Selwyn, 2000, S. 31.

³⁵ Selwyn, 2000, S. 33 und 38.

des Beckens sind trübe Flecken. In der trüben Fläche auf der Oberseite gibt es runde Aussparungen von wenigen Millimetern Durchmesser in deren Mitte ein weisser Punkt ist (siehe Abb. 4). Unter dem Mikroskop stellen sich die Punkte als stern- oder stäbchenförmige, gelbe Partikel heraus, die auf der Oberfläche aufliegen (siehe Abb. 5). Unter einigen Partikeln sind kleine hellblaue Kristalle, die fest mit der vergoldeten Oberfläche verbunden sind (siehe Abb. 19, Anhang 1, S. 45). Diese Partikel konnten an keinem anderen Objekt beobachtet werden.



Abb. 4: Detail vom Dohna-Waschgeschirr mit Trübungen und Schleiern.



Abb. 5: Die sternförmigen Partikel auf dem Waschbecken durch ein Mikroskop aufgenommen.

Weitere Objekte mit den trüben Korrosionsschichten sind die Tavel-Schalen und der Deckelpokal in Herzform (siehe Abb. 20 und 27, Anhang 1, S. 46f.). An einer Tavel-Schale ist die Trübung besonders am Nodus stark, wo das Gefäss festgehalten wurde (siehe Abb. 21, Anhang 1, S. 46). Im Gegensatz zu den Schleiern entwickeln sich die normalen Korrosionsprodukte auf dem Silber von gelblichen Tönen über rote und blaue Interferenzfarben bis zu braunen oder schwarzen Schichten³⁶. Mehrere Objekte in der Vitrine weisen die üblichen Korrosionsschichten auf und wirken, als wären sie länger nicht mehr behandelt worden. Die restlichen Objekte sind in einem guten Zustand, wobei das Silber leicht dunkel verfärbt oder stellenweise matt geworden ist.

2.4 Diagnose

Die Silbergegenstände mit den Trübungen unterlaufen einem untypischen Korrosionsmechanismus, der für die Konservierung geklärt und verhindert werden muss. Da Objekte in verschiedenen Vitrinen von Schleiern und Korrosionen betroffen sind, lässt sich nicht beweisen, dass in der Stufenvitrine eine verstärkte Korrosion stattfindet.

³⁶ Costa, 2001, S. 20.

2.4.1 Anorganische Luftschadstoffe

Obwohl einige Objekte in der Stufenvitrine keine Trübungen aufweisen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass Luftschadstoffe im Zusammenhang mit den Trübungen stehen. Denn möglicherweise interagieren die Luftschadstoffe nur auf bestimmten Flächen der Silbergegenstände.

Eine Luftanalyse in zwei Museumsvitritten im Bernischen Historischen Museum im Jahr 2009 gibt über mögliche Konzentrationen einiger Schadstoffe in Vitrinen Auskunft. Da vor und nach dem Lüften der Vitrine gemessen wurde, geben die Resultate auch Auskunft über die Schadstoffkonzentrationen im Ausstellungsraum.

Die meisten anorganischen Schadstoffe entstehen durch Verbrennungsprozesse, wie beispielsweise Ozon, Stickstoffdioxid und Carbonylsulfid. Carbonylsulfid hat seinen Ursprung nicht nur in Verbrennungsgasen, sondern entweicht auch aus Ozeanen³⁷. Deshalb ist es gleichermassen auf dem Land wie in der Stadt anzutreffen³⁸. In Innenräumen ist der Mensch mit seinen schwefelhaltigen Ausdünstungen eine Schadstoffquelle³⁹. Eine Person dünstet in einer Stunde 100 µg H₂S aus⁴⁰.

Wenn das Ozon gut in einen Raum eindringen kann und dort ein kleines Oberflächen-Volumen-Verhältnis herrscht, können die Ozonwerte in einem Raum 80 % der Werte im Freien betragen. Bei Hatchfield (2002) werden 30 ppb (59.45 µg/m³) bis 50 ppb (99.08 µg/m³) Ozon als repräsentative Werte in Innenräumen angegeben⁴¹. Weil die Werte in Bern die Grenze von 100 µg/m³ nur selten übertreten⁴² und das Ozon in die Vitrine gelangen muss, um den Objekten zu schaden, ist die Konzentration in der Vitrine eher als gering einzustufen. Die Ozonwerte in der Vitrine dürften also meistens innerhalb den von ASHRAE empfohlenen Werten von 0.5-5 ppb liegen⁴³.

Da die Luft im Ausstellungsraum ungefilterte ist (siehe Kap. 3.1.2, S. 24), können NO₂-Werte als gleich hoch wie die Aussenwerte erwartet werden⁴⁴, vermutlich weichen auch die Werte in der Vitrine nicht stark davon ab. Laut ASHRAE sind NO₂-Werte von 2-10 ppb in Ordnung für normale Sammlungen⁴⁵, umgerechnet sind das ca. 3.7 bis 18.8 µg/m³ bei 25 °C. Die Tageswerte, die beim Bollwerk-Bern in Zeitraum 08.07.2015 bis 08.07.2016 gemessen wurden, übertreten in der Regel den Wert von 20 µg/m³. Die Werte reichen von 11.5 bis 71.5 µg/m³ mit einem Mittelwert von 37.8 µg/m³⁴⁶. Daraus lässt sich schliessen, dass in der Vitrine die NO₂-Werte vermutlich zu hoch sind.

In der 2009 durchgeführten Luftanalyse wurden die COS-Konzentrationen vor und nach dem Lüften der Vitrine gemessen. Die Werte betrugen damals 70-120 ppb. Vermutlich sind die Werte noch immer in

³⁷ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 117-118.

³⁸ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 123.

³⁹ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 49.

⁴⁰ Tétreault, 2003, S. 11.

⁴¹ Hatchfield, 2002, S. 15

⁴² BAFU, 2016 [online].

⁴³ ASHRAE, 2011, S. 23.15.

⁴⁴ Hatchfield, 2002, S. 12.

⁴⁵ ASHRAE, 2011, S. 23.15.

⁴⁶ BAFU, 2016 [online].

diesem Bereich oder zumindest höher als die für die Silberkorrosion notwendigen 0.3-0.5 ppb, zudem beträgt die durchschnittliche Hintergrundkonzentration in Europa 0.5 ppb⁴⁷.

Die H₂S-Werte sind normalerweise tiefer als die COS-Konzentrationen und vermutlich korrodiert das Silber vorwiegend unter dem Einfluss von COS⁴⁸. Die natürliche Hintergrundkonzentration beträgt 0.005-10 ppb⁴⁹, dazu kommen im Ausstellungsraum die Ausdünstungen der Menschen⁵⁰. Somit werden die für die Korrosion notwendigen 0.05-0.1 ppb⁵¹ H₂S erreicht.

Die Konzentrationen von Stickstoffdioxid, Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff übertreten vermutlich die von ASHRAE empfohlenen Werte (siehe Tabelle 1). Dabei sind vor allem die Carbonylsulfid- und Schwefelwasserstoffkonzentrationen wichtig, da Stickstoffdioxid ohne diese Schwefelgase keine Wirkung hat.

Tabelle 1: Werte nach ASHRAE (2011), Selwyn (2004), Hatchfield (2002) und Prüfstelle Gebäudetechnik (2009).

Einheit: ppb	Erwartete Konzentration	Nötig für Silberkorrosion	Empfohlen für sensible Materialien	Empfohlen für normale Sammlung
Ozon (O ₃)	0.5-5	-	<0.05	0.5-5
Stickstoffdioxid (NO ₂)	10-16	-	0.05-2.6	2-10
Carbonylsulfid (COS)	70-120	0.3-0.5	-	-
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	0.005-10	0.05-0.1	<0.01	<0.1

2.4.2 Organische Luftschadstoffe

Beim Oddy-Test hat sich gezeigt, dass sich die Silberplaketten mit dem Nadelholz am stärksten gelb verfärbt haben (siehe Anhang 7, S. 58-63). Es ist jedoch unbekannt, welcher Schadstoff des Holzes dazu geführt hat. Da Holz keine der Schadstoffe enthält, die bekanntlich zur Korrosion von Silber beitragen⁵², müssen andere Stoffe oder Sekundärprodukte vom Holz eine korrosive Wirkung auf das Silber haben. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Holz Schadstoffe absorbiert und während dem Oddy-Test freigesetzt hat. Das Holz trägt jedoch vermutlich, wenn überhaupt, nur einen geringen Teil zur Trübung des Silbers bei. Denn bei einem Oddy-Test herrschen Extrembedingungen bei denen andere Reaktionen als bei Normalbedingungen stattfinden können⁵³.

Organische Luftschadstoffe werden im Zusammenhang mit der Silberkorrosion meistens nicht erwähnt. Die Schleier wirken jedoch mit ihren wächsernen und schmierigen Eigenschaften eher wie organische Substanzen. Im Artikel von Hallett *et al.* (2003) wurden Silberoberflächen von Plaketten analysiert und es wurde festgestellt, dass von den Trübungen neben anorganischen Komponenten der Grossteil aus

⁴⁷ LUBW, 2016 [online].

⁴⁸ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 123.

⁴⁹ ASHRAE, 2011, S. 23.15.

⁵⁰ Tétreault, 2003, S. 11.

⁵¹ Selwyn, 2004, S. 150.

⁵² Schieweck und Salthammer, 2014, S. 149-150.

⁵³ Banik, 2013 [online].

organischen Verbindungen bis zu C₆ bestand⁵⁴. Zudem mussten sie feststellen, dass kein Zusammenhang zwischen der Anlaufgeschwindigkeit und den COS und H₂S-Konzentrationen bestand. Die Vitrinen hingegen erwiesen sich als Schutz vor dem Anlaufen⁵⁵.

Die Trübungen auf den Silberobjekten setzen sich nach diesen Erkenntnissen wahrscheinlich ähnlich wie die von Hallett *et al.* untersuchten Schichten zusammen. Die organischen Verbindungen, die dazu infrage kommen, sind Alkane, Alkohole, Carbonyle, aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbonsäureester und Siloxane⁵⁶. Kohlenwasserstoffe können normaler Bestandteil der Luft sein⁵⁷, stammen aus den Materialien der modernen Vitrinen oder von den Materialien der Stufenkonstruktion⁵⁸. Siloxane sind in hohen Konzentrationen in modernen Vitrinen anzutreffen und haben ihren Ursprung in den Silikondichtungen⁵⁹.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht geklärt werden, ob die Schleier eine korrosive Wirkung auf das Silber haben oder ob das Silber ohnehin korrodiert und sich die organischen Substanzen mit den Korrosionsprodukten verbinden.

2.4.3 Klima

Die Luftfeuchtigkeit in der Vitrine war während der vierwöchigen Messung im Mai bis Juni sehr stabil, mit Werten zwischen 19.2 bis 23.6 °C und 43.7 % bis 47.3 % rF (siehe Anhang 6, S. 57). Da es während des ganzen Jahres im Ausstellungsraum trocken ist (siehe Anhang 6, S. 58), kann davon ausgegangen werden, dass die rF-Werte auch in der Vitrine das ganze Jahr über unter 50% liegen. Für Silber gilt wie bei allen Metallen je kleiner die rF, desto besser, aber für Ausstellungsobjekte sind die Werte unter 50% rF in Ordnung und sollten nicht zu einer verstärkten Korrosion führen⁶⁰.

2.4.4 Oberfläche

Da die Silbergegenstände nur stellenweise anlaufen und nicht alle Objekte betroffen sind, muss ein Faktor, der zur Korrosion führt, direkt mit der Oberfläche zusammenhängen. Die getrübbten Oberflächen sind aus einem Grund anfälliger auf Korrosionen als andere Stellen. Dies kann mit der elementaren Zusammensetzung der Oberfläche, der Dicke der Goldschicht, der Verarbeitung, der Beanspruchung und den Rückständen auf der Oberfläche zusammenhängen. Um mehr über die elementare

⁵⁴ Hallett *et al.*, 2003, S. 791.

⁵⁵ Hallett *et al.*, 2003, S. 790.

⁵⁶ Schieweck *et al.*, 2007, S. 284.

⁵⁷ Royal Ontario Museum, 2016 [online].

⁵⁸ Schieweck *et al.*, 2007, S. 284.

⁵⁹ Schieweck, 2009, S. 71.

⁶⁰ PAS 198:2012, S. 29.

Zusammensetzung der Oberfläche herauszufinden, wurde eine XRF-Analyse an sechs Objekten durchgeführt. Von den untersuchten Objekten sind drei stark getrübt, ein Objekt hat wenige Schleier und die zwei letzten sind stabil. Von den zwei stabilen Objekten wurde eines, der Steigende Löwe (siehe Abb. 6), nie vom Silberschmied behandelt. Die Messungen ergaben, dass die Objekte mit Trübungen an der Oberfläche einen höheren Kupfergehalt und einen tieferen Goldgehalt haben. Das Becken des Dohna-Waschgeschirrs zeigt den Unterschied von Kupfer und Gold innerhalb desselben Objekts: Am glänzenden Rand wurde ein Kupferanteil von 1.56 % und ein Goldanteil von 29.87 % gemessen, auf der getrühten Rundung hingegen wurde ein Kupferanteil von 3.52 % und ein Goldanteil von 26.26 % detektiert. Der kleinere Goldanteil weist auf eine dünnere Goldschicht hin, deshalb wird vermutlich auch mehr Kupfer detektiert. Eine dünnere Goldschicht verliert die schützende Wirkung und begünstigt die Korrosion von Silber⁶¹.



Abb. 6: Der Steigende Löwe.
©BHM



Abb. 7: Vergleichsobjekt zum Dohna-Waschgeschirr aus dem Frankfurter Museum Angewandte Kunst. ©Gries

Die Goldschicht kann aus verschiedenen Gründen dünner sein. Am wahrscheinlichsten ist, dass durch die Behandlung mit abrasiven Produkten die Goldschicht abgetragen wurde. Da mit abrasiven Mitteln am besten glatte Stellen bearbeitet werden, ist die Vergoldung beim Dohna-Waschgeschirr auf den punzierten Stellen noch dicker als auf der glatten Rundung. Bereits in den 80er

Jahren wurde mit dem Hagerty Silver Polish® ein stark abrasives Mittel für die Behandlungen von Silber benutzt⁶², und auch das Produkt von Silbag® wirkt abrasiv. Möglicherweise hat sich mit den wiederholten Anwendungen von abrasiven Mitteln eine Steigerung zu stärkerem Anlaufen und dadurch häufigeren Behandlungen ergeben. Ein Vergleichsobjekt aus dem Museum Angewandte Kunst in Frankfurt hat ähnliche gelbliche Trübungen wie das Dohna-Waschgeschirr und der Abbildung nach zu urteilen auch nur auf den glatten, nicht aber auf den punzierten oder ziselierten Stellen (siehe Abb. 7).

Andere Behandlungsprodukte können die Oberfläche chemisch angreifen, wie beispielsweise die Thioharnstofflösung vom Moreillon® Silberputz, die das Kupfer aus der Oberfläche lösen kann und nach der Anwendung zum beschleunigten Anlaufen führt, da sich Moleküle des Thioharnstoffs praktisch

⁶¹ Selwyn, 2000, S. 28.

⁶² Schmidt-Ott, 1993, S. 39.

unlösbar mit dem Silber auf der Oberfläche verbinden⁶³. Nach den Ergebnissen des Oddy-Tests mit einer behandelten Silberplakette, führen auch Rückstände des Silbag® Silberschaums zu einem verstärkten Anlaufen (siehe Anhang 7, S. 58-63). Dieses Produkt enthält einen Anlaufschutz, der nach der Behandlung auf der Silberoberfläche zurückbleiben soll und als wächserner, wasserabweisender Film zu erkennen ist. Dem Ergebnis des Oddy-Tests nach blieben auch nach dem Eintauchen ins Ultraschallbad Rückstände des Films auf der Oberfläche und haben zum Anlaufen geführt, anstatt das Silber vor dem Anlaufen zu schützen. Auf dem Becken des Dohna-Waschgeschirrs wurde mit UV-Licht nach fluoreszierenden Resten von Oberflächenbeschichtungen alter Restaurierungen gesucht, es konnte jedoch nichts entdeckt werden (siehe Abb. 17, Anhang 1, S. 45).

Der Gebrauch der Gegenstände führt auch zur Abnutzung der Vergoldung. Die Abnutzung erfolgt einerseits mechanisch durch Abrasion und andererseits chemisch in dem die Schadstoffe von den Händen in die Oberfläche eindringen und Korrosionen verursachen. Ein Beispiel dazu ist der Nodus der linken Tavel-Schale, der an der Stelle, wo er gegriffen wird, Trübungen aufweist.

Die gelblichen, sternförmigen Partikel auf der Oberfläche des Dohna-Waschgeschirrs konnten mit Hilfe einer FTIR Analyse als Polyurethan identifiziert werden (siehe Anhang 7, S. 71-76). Das Objekt war nach dem Wissensstand der Angestellten des Museums nie in Kontakt mit Polyurethan. Bei der Verpackung wird es immer zuerst in Seidenpapier eingewickelt und wäre zu keinem Zeitpunkt in direkten Kontakt mit Polyurethanschaumstoff gekommen. Der Vergleich mit Partikeln eines Haushaltsschwamms (siehe Abb. 8 und 9) zeigt, dass es sich bei den Partikeln auf dem Waschgeschirr um Stücke aus der Schaumstoffstruktur handeln könnte, die vermutlich bei der Reinigung hinterlassen wurden. Die Tatsache, dass unter einigen der Partikel bläuliche Kristalle gefunden wurden, lässt die Vermutung zu, dass diese Partikel mit dem Kupfer in der Legierung reagieren. Denn Kupferverbindungen haben oft Blautöne⁶⁴.

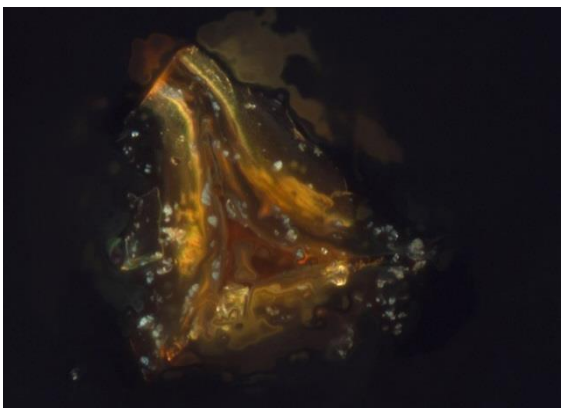


Abb. 8: Lichtmikroskopaufnahme eines Partikels, der auf dem Waschbecken gefunden wurde. ©HKB

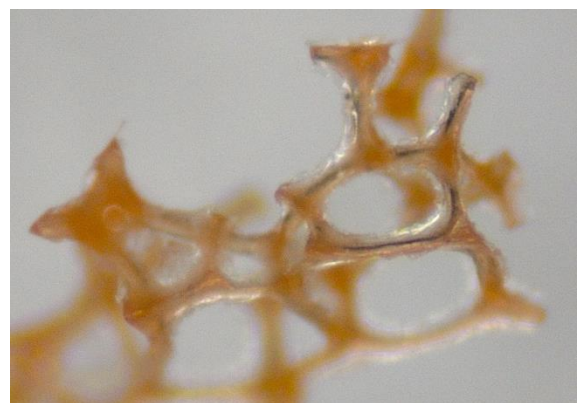


Abb. 9: Die Struktur eines Haushaltsschwamms durch ein Mikroskop betrachtet.

⁶³ Contreras-Vargas *et al.*, 2013, S. 231.

⁶⁴ Selwyn, 2004, S. 66.

2.4.5 Schlussfolgerung

Aus den Auswertungen der Faktoren lässt sich der Schluss ziehen, dass die Schleier auf den Silberoberflächen vermutlich aus Depots von organischen Substanzen bestehen und sich die Trübungen wegen einer Kombination von organischen Substanzen und reduzierten Schwefelgasen mit Silberionen gebildet haben. Dabei ist vermutlich die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Luft stärker für das Ausmass der Trübung verantwortlich als die Konzentration der reduzierten Schwefelwasserstoffe. Die Schleier und Trübungen bilden sich auf anfälligen Oberflächen, deshalb sind nicht alle Objekte oder nur bestimmte Partien von Objekten betroffen. Die Anfälligkeit der Oberflächen rührt vermutlich von der dünneren Vergoldung her, welche wiederum das Resultat der Reinigung mit abrasiven Mitteln ist.

2.5 Prognose

Das schnelle Anlaufen der Objekte bedeutet, dass die Originalsubstanz Silber schneller in Silbersulfid umgewandelt wird. Die Oberfläche verändert sich und verliert ihren Glanz, der wichtig ist, da die Objekte die Betrachter mit ihrem Prunk beeindrucken sollen. Um den Glanz und die ursprüngliche Ausstrahlung des Silbers zurückzugewinnen, müssen die Objekte behandelt werden. Durch jede Oberflächenbehandlung mit abrasiven Mitteln gehen ca. 150nm des Originalmaterials verloren⁶⁵, neben dem Materialverlust des Silbers und der Veränderung der Oberflächenstruktur, wird auch die Vergoldung abgetragen, was zu gravierenden optischen Veränderungen führt und die Oberfläche zusätzlich angreifbar macht (siehe Kap. 3.2, S. 14f.)⁶⁶.

⁶⁵ Dubus *et al.*, 2007, S. 259.

⁶⁶ Selwyn, 2000, S. 28-29.

3 Die Stufenvitrine



Abb. 10: Das Schau-Büffet, in der Arbeit Stufenvitrine genannt.

3.1 Beschreibung

3.1.1 Objektbeschreibung

Die freistehende Vitrine besteht aus einem Glaskubus auf einem Sockel (siehe Abb. 10). Für den Glaskubus wurde Verbundsicherheitsglas (VSG) verwendet. Dieses ist aus einer PVB-Folie zwischen zwei modernen Natrium-Silikat Glasscheiben aufgebaut⁶⁷. Eine 2'200 x 1'400 mm² grosse Glasplatte in einem Glasaufnahmeprofil aus Edelstahl bildet die Decke der Vitrine. Die Vitrinenwände setzen sich aus je zwei VSG-Scheiben pro Seite zusammen, welche mit dauerelastischem, neutral vernetzendem Silikon verklebt sind. Das obere Glasaufnahmeprofil besteht aus Edelstahl. Das untere Glasaufnahmeprofil und der Sockel bestehen aus pulverbeschichtetem Aluminium. Die Vitrine verfügt über einen Einlegeboden aus einem lackierten, schadstofffrei verleimten Holzwerkstoff. Die Vitrine ist mit Sicherheitstechnik ausgestattet. Mit einer Höhe von 2'000 mm und einer Fläche von 2'200 x 1'400 mm² hat die Vitrine ein Volumen von ungefähr 6 m³. Die Vitrine wurde nach modernen Standards gebaut und hat demnach eine hohe Dichtheit.

Als Inneneinrichtung befindet sich in der Vitrine eine Stufenkonstruktion, die aus drei unterschiedlich hohen Gestellen aufgebaut ist. Die Gestelle sind aus einem Gerüst aus Nadelholz mit Platten aus MDF

⁶⁷ Glas Trösch, 2016 [online].

konstruiert. Eine weitere MDF-Platte dient als Rückwand. Beim MDF handelt es sich um Holzfaserplatten mit *E1* Qualität. Die Gestelle und die Rückwand sind mit einem Molton aus Baumwolle und einem Leintuch überzogen (vgl. Abb. 30 und 31, Anhang 1, S. 48). Die Textilien sind mit Heftklammern am Holzgestell befestigt, das Holz und die MDF-Platten sind mit Schrauben und Klebstoff auf PVAc-Basis verbunden.

3.1.2 Umgebung der Vitrine

Der Ausstellungsraum, in dem die Vitrine ausgestellt ist, hat keine direkte Tür zur Treppe oder zu einem Eingangsbereich, sondern nur zu einem Nebenraum. Die Wand gegenüber der Tür ist eine Aussenwand mit Fenstern. Im Raum befinden sich insgesamt 16 Vitrinen (siehe Abb. 32, Anhang 1, S. 48). Die anderen Vitrinen wurden zum gleichen Zeitpunkt und mit denselben Materialien wie die Stufenvitrine hergestellt. In den freistehenden Vitrinen gibt es Sockel aus mit Dispersionsfarbe gestrichenem MDF und Nadelholz, welche mit Leim und Schrauben verbunden sind. An der Rückseite dieser Sockel ist ein Pacific Silvercloth® befestigt.



Abb. 11: Der Ausstellungsraum. ©BHM

Die Stufenvitrine steht an der kürzeren Wand am Ende des viereckigen Raumes. Diese Vitrine wird am stärksten beleuchtet, insgesamt acht Scheinwerfer sind auf die Vitrine gerichtet. Es handelt sich um Niedervolt-Halogenstrahler oder gedimmte FM-Halogenstrahler mit UV-Filtern.

Laut den Klimadaten des Jahres 2014 liegen die Temperaturen im Ausstellungsraum in einem Bereich zwischen 20 °C bis knapp 30 °C. Die relative Feuchtigkeit ist immer sehr tief mit Werten zwischen 38-43 % rF (siehe Abb. 41, Anhang 6, S. 58). Diese Werte sind aber leicht verfälscht, da der Raumfühler hinter einer Beschriftungstafel installiert ist und so Klimaschwankungen gedämpft registriert werden. Der Raum wird am Nachmittag durch die Sonnenstrahlung an die Aussenwand, die Beleuchtung und die Museumsbesuchenden erwärmt. Der Raum ist zwar durch eine offene Tür an einen angrenzenden Raum verbunden, doch der Luftaustausch ist nur gering. Die einzige Möglichkeit das Klima zu regulieren ist das Öffnen der Fenster hinter der Stellwand, denn der Raum ist nicht an eine Klimaanlage angeschlossen.

Beim Lüften kann die Luftfeuchte kurzzeitig ansteigen und Luftschadstoffe dringen in den Raum ein. Auch ohne Lüften finden Luftschadstoffe von aussen durch Türen und undichte Wände einen Weg in das Museum.

3.1.3 Herkunft der Vitrine

Die Stufenvitrine wurde zusammen mit den anderen Vitrinen im Ausstellungsraum 2006 von einer auf den Bau von Museumsvitrinen spezialisierten Firma hergestellt. Die Mitarbeiter der Firma haben die Vitrine in Einzelteilen in das Museum transportiert und danach installiert. Nach der Installation wurde die Vitrine innen gereinigt. Seitdem wurde die Innenseite nicht mehr behandelt. Im selben Jahr fand schliesslich die Eröffnung der Ausstellung «der Berner Silberschatz» statt⁶⁸.

Die Stufenkonstruktion ist als Anlehnung an ein Schaubüffet zur Präsentation des Zunftsilbers, wie es früher Brauch war, konzipiert worden. Die Silberschätze von Zünften oder Adeligen wurden auf mit weissem oder farbigem Tuch überdeckten, mehrstufigen Büffets oder auf den Speisetafeln zurschaugestellt (siehe Abb. 12)⁶⁹.



Abb. 12: Monatsbilder: Januar, Februar, März, Jörg Breu d. Ä., 1531 (Ausschnitt). Ein Gemälde eines Mahls mit einem Büffet zur Präsentation der Silberwaren rechts im Hintergrund. ©DHM

⁶⁸ Richter, 2006.

⁶⁹ Richter, 2006, S. 7.

3.2 Glaskorrosion

Die zwei Hauptfaktoren der Degradation von silikatischem Glas sind das Wasser und die Glaszusammensetzung. Alkaliionen sind am meisten angegriffen, da sie am wenigsten stark im Glasgefüge gebunden sind. Die Bindungen sind schwächer je grösser das Alkaliion ist, dementsprechend sind Natriumgläser resistenter als Kaliumgläser⁷⁰.

Die Glasoberfläche wird in der Atmosphäre schnell mit einer oder mehreren Schichten von adsorbiertem Wasser bedeckt. Die Anzahl Schichten erhöht sich abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit. Das Wasser löst zwei verschiedene Verwitterungsprozesse aus, deren Anteile vom pH-Wert des Wassers abhängt. Bei einem pH-Wert < 9 dominiert ein Auslaugungsprozess, was das Herauslösen der Alkaliionen bedeutet. Die Alkaliionen werden im Glasgefüge von Wasserstoffionen aus dem Wasser ersetzt, wobei Hydroxidionen entstehen und der Wasserfilm basischer wird. Wenn der pH-Wert über 9 steigt, wird der Auslaugungsprozess verlangsamt und eine Auflösung des Silikat-Netzwerks findet statt⁷¹. Die gelösten Alkaliionen sammeln sich je nach Luftfeuchtigkeit in Form von feinen Tröpfchen oder Kristallen an der Oberfläche des Glases, die dadurch mit einem Schleier überzogen wird⁷². Da die grösseren Alkaliionen durch die kleinen Wasserstoffionen ersetzt werden und wegen der Auflösung des Silikat-Netzwerkes, entstehen bei der Austrocknung des Glases Risse in der Struktur, was zu einer irreversiblen Trübung des Glases führt⁷³. Diese Rissbildung wird als «crizzling» bezeichnet⁷⁴.

Neben dem Wasser und der Glaszusammensetzung sind auch die Luftschadstoffe ein wichtiger Faktor. Schwefeldioxid und Nitrat, welche die anorganischen Schwefel- und Salpetersäuren bilden, sind für ihre schädliche Wirkung bekannt⁷⁵. Auch Essig- und Ameisensäure begünstigen das Auslaugen der Glasoberfläche. Dabei hat die Konzentration nur wenig Einfluss, da die Wasserschicht, die als Vermittler zwischen dem Schadstoff und der Glasoberfläche dient, bereits bei kleinen Konzentrationen schnell mit den Schadstoffen gesättigt ist. Ameisensäure ist stärker im Wasserfilm vertreten, weil sie schneller im Wasser gelöst wird. Da der Wasserfilm danach von der Ameisensäure gesättigt ist, wird keine Essigsäure mehr aufgenommen. Mit der Ameisensäure bildet sich ein Film von Natriumformiat auf dem Glas. Dieses Depot kann kristallisieren, was das Gleichgewicht zum weiteren Auslaugen verschiebt⁷⁶. Neben Ameisensäure kann auch Formaldehyd mit dem Glas zu Natriumformiat reagieren. Formaldehyd wird dazu über die Cannizzaro-Reaktion in Formiat umgewandelt, macht also nicht den Schritt über die Ameisensäure und ist selbst inert gegenüber intaktem Glas⁷⁷. Durch die Volumenzunahme während der

⁷⁰ Robinet *et al.*, 2009, S. 1479.

⁷¹ Robinet *et al.*, 2009, S. 1479f.

⁷² Koob, 2006, S. 118.

⁷³ Koob, 2006, S. 121.

⁷⁴ Koob, 2006, S. 117.

⁷⁵ Robinet *et al.*, 2009, S. 1479f.

⁷⁶ Robinet *et al.*, 2009, S. 1487.

⁷⁷ Robinet *et al.*, 2009, S. 1482.

Kristallisation der Salze in den Mikrorissen werden die Risse erweitert oder Material kann abplatzen. So ist auch Formaldehyd indirekt schädlich für das Glas⁷⁸.

3.3 Konservierungszustand der Vitrine

Für die Zustandserfassung der Vitrine wird nur auf die Glasscheiben eingegangen, der Zustand der anderen Bauteile ist für diese Arbeit nicht von Belang.

In der Vitrine haben sich weisse Kristalle auf dem Glas gebildet (siehe Abb. 13). Die Kristalle sind beim Betrachten mit der gegebenen Lichtsituation nur auf der Innenseite des Deckglases zu sehen und häufen sich in der Mitte der Glasscheibe, wo auch das meiste Licht der Beleuchtung auftrifft (siehe Abb. 33-34, Anhang 1, S. 48f.). Mit dem Streiflicht einer zusätzlichen Lampe sind auch auf den Innenseiten der Wände Kristalle zu sehen, jedoch kleinere und deutlich weniger als auf dem Deckglas. An zwei Stellen auf dem Deckglas sind die Kristalle zu Kreisen angeordnet, welche von Abdrücken eines Saughebers stammen. An anderen Stellen sind die Kristalle auf parallelen weissen Linien angeordnet (siehe Abb. 37, Anhang 1, S. 49). Die Kristalle scheinen ihr Wachstum bei den Linien zu beginnen (siehe Abb. 36, Anhang 1, S. 49). In der Nähe des Randes sind weitere kürzere weisse Linien ohne Kristalle zu sehen, manche haben Verzweigungen. Die Form der Kristalle ist verzweigt und erinnert an mit Raureif überzogene Äste (siehe Abb. 14). Die Kristalle lassen sich mit einem scharfen Gegenstand abkratzen, dabei werden sie pulverisiert. Mit Wasser können die Kristalle gelöst werden.



Abb. 13: Die Decke der Vitrine mit Kristallen von unten fotografiert.



Abb. 14: Ein Kristall mit dem Dino-lite® aufgenommen.

Neben den Kristallen ist das Glas fast vollständig von milchigen Schleiern bedeckt, die nur bei einem bestimmten Lichteinfall zu sehen sind. Einige dieser Schleier bilden den Abdruck eines Saughebers oder von Laufbändern (siehe Abb. 35, Anhang 1, S. 49), andere erinnern mit ihrer Breite und den Richtungen an Spuren einer Reinigung der Glasscheibe von Hand mit einem Lappen. Teilweise sind an den Rändern

⁷⁸ Torge *et al.*, 2000, S. 440.

der Schlieren vermehrt Kristalle anzutreffen und auch innerhalb der Schlieren kann es Kristalle geben, die parallel zur Richtung verlaufen. Auch andere Vitrinen im selben Raum haben Schleiererscheinungen, welche an eine Reinigung mit einem fettigen Lappen erinnern. Jedoch haben sich keine Kristalle auf dem Glas gebildet.

3.4 Diagnose

3.4.1 Crizzling

Die Kristalle auf dem Glas wurden mit dem FTIR-Spektrometer untersucht und dabei als Natriumformiat identifiziert (siehe Anhang 7, S. 63f.). Dieses Resultat zeigt, dass die Kristalle ein Produkt der Korrosion des Vitrinenglases sind und dass es sich beim Korrosionsmechanismus um das «crizzling» handelt. Die Natriumionen, die durch den Einfluss der Luftfeuchte und sauren Schadstoffen aus dem Silikat-Netzwerk herausgelöst werden und an die Oberfläche migrieren, bilden mit Ameisensäure und Formaldehyd das stark hygroskopische Natriumformiat. Bei der Probenentnahme der Kristalle ist die Klinge immer wieder in die Glasoberfläche eingehackt, was darauf hindeutet, dass Risse in der Oberfläche sind. Auch die dünnen Linien in eine Laufrichtung deuten auf eine Rissbildung hin und sind typisch für das «crizzling»⁷⁹. Vermutlich ist erst der mittlere Bereich von Rissen betroffen, links und rechts am Rand des Deckglases und an den Seitengläsern sind erst Kristalle und Schleier, nicht aber Risse zu sehen.

3.4.1 Fogging

Bei den Schleiern an den seitlichen Glasscheiben handelt es sich möglicherweise nicht um eine normale Glaskorrosion, sondern um ein Phänomen, das schon von anderen Museen in Vitrinen beobachtet wurde und als «hazing» oder «fogging» bezeichnet wird. Das Royal Ontario Museum liess darüber Nachforschungen anstellen. Die Resultate ergaben, dass die Schleier aus Natriumverbindungen wie Natriumlactat, Natriumsalzen mit Fettsäuren und Natriumsulfat bestehen. Wie beim Natriumformiat hat auch bei diesen Substanzen das Natrium seinen Ursprung im Glas. Die Muster der Saugheber und des Laufbandes entstehen durch Reste von Schmiermitteln aus Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche, die von der Maschinerie stammen⁸⁰. Dies erklärt die gleichen Muster auf dem Deckglas der Stufenvitrine. Vermutlich stammt das Muster der Schleier von den Putzbewegungen nach der Installation der Vitrine.

3.4.2 Schadstoffe

Die Degradation des Glases und die Anwesenheit von Ameisensäure oder Formaldehyd sind die Voraussetzungen für die Kristallbildung. Da nur Natriumformiat identifiziert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass Formaldehyd und Ameisensäure die zwei wichtigsten Schadstoffe für die Glaskorrosion sind und weitere Schadstoffe wie Essigsäure und Schwefeldioxid höchstens eine kleine Rolle spielen. Ansonsten hätten die gesammelten Proben ein Gemisch zwischen Natriumformiat, -acetat und -sulfat sein müssen. Formaldehyd und Ameisensäure haben ihre Quelle vorwiegend im Holz und

⁷⁹ Koob, 2006, S. 121.

⁸⁰ Coxon *et al.*, 2016 [online].

dem MDF der Stufenkonstruktion⁸¹. Auch in den 2009 untersuchten Vitrinen war die Konzentration von Formaldehyd und Ameisensäure mit Werten von 200-300 ppb bzw. 200-500 ppb erhöht⁸². Die von ASHRAE empfohlenen Werte für normale Sammlungen betragen 10-20 ppb für Formaldehyd und 42-78 ppb für Ameisensäure⁸³. Schon eine geringe Konzentration der Ameisensäure genügt um die Glaskorrosion zu beschleunigen⁸⁴. Mit den hohen Konzentrationen in der Vitrine kann die Korrosion ungehindert weiterlaufen, auch wenn die Schadstoffe mit dem Natrium kristallisieren und so aus der Reaktion ausgeschlossen werden. Die Dichtheit der Vitrine sorgt nicht nur für erhöhte Schadstoffkonzentrationen, sondern begünstigt auch die Wirkung der Schadstoffe, weil der pH-Wert der Wasserschichten im Innern auf dem Vitrinenglas erhöht bleibt. Hingegen wird bei Glas, das der Raum- oder Aussenluft ausgesetzt ist, der pH-Wert der Wasserschichten von CO₂ und weiteren Stoffen neutralisiert⁸⁵.

Tabelle 2: Werte nach ASHRAE (2011) und Prüfstelle Gebäudetechnik (2009).

Einheit: ppb	Erwartete Konzentration	Empfohlen für sensible Materialien	Empfohlen für normale Sammlung
Formaldehyd (HCHO)	200-300	<5	10-20
Ameisensäure (HCOOH)	200-500	<0.1-5	42-78

Die Anwesenheit von Ameisensäure und Formaldehyd genügt jedoch nicht, um eine derartig ausgeprägte Korrosion innerhalb von wenigen Jahren hervorzurufen, sonst wären noch mehr Vitrinen betroffen.

Auch Schadstoffe auf der Oberfläche durch das Reinigen mit starkem Putzmittel könnten ihren Anteil zur Korrosion beigetragen haben.

Das Fogging entsteht durch organische Substanzen in der Luft, die sich auf dem Glas niederlegen und teilweise auch mit den Natriumionen Verbindungen eingehen. Bei diesen Schadstoffen handelt es sich vermutlich um normale organische Verbindungen, die in der Luft zu finden sind⁸⁶, oder um organische Schadstoffe, die von den Konstruktionsmaterialien emittiert werden.

3.4.3 Klima

Der letzte Faktor für die Glaskorrosion ist das Klima. Das Klima in der Vitrine ist stabil (siehe Kap. 2.4.3, S. 19), aber da sich die meisten Kristalle im an der am stärksten beleuchteten Stelle befinden, liegt die Vermutung nahe, dass die Beleuchtung für schlechte Bedingungen für das Glas sorgt. Das Deckglas der Vitrine ist im Vergleich mit den anderen Vitrinen am stärksten der Beleuchtung ausgesetzt. Bei einer Messung der IR-Strahlung wurden Werte bis zu 13.4 W/m² gemessen (siehe Abb. 39, Anhang 1, S. 51).

⁸¹ Schieweck und Salthammer, 2009, S. 229.

⁸² Prüfstelle Gebäudetechnik, 2009.

⁸³ ASHRAE, 2011, S. 23.15.

⁸⁴ Robinet *et al.*, 2009, S. 1487.

⁸⁵ Robinet *et al.*, 2009, S. 1483.

⁸⁶ Coxon *et al.*, 2016.

Demnach wird das Glas erwärmt, wodurch die relative Feuchtigkeit der Luftschicht in direkter Nähe zum Glas sinkt. Sobald die Beleuchtung am Abend ausgeschaltet wird, kühlt das Glas ab und die relative Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche nimmt wieder zu. Dies sorgt für instabile Bedingungen und könnte das «crizzling» begünstigen.

3.4.4 Schlussfolgerung

Wegen den Schadstoffen herrschen in der Vitrine schlechte Konditionen für das Glas. Vermutlich hat in diesem Fall die Beleuchtung den Anstoss zur starken Korrosion des Glases gegeben, indem sie die Korrosion mit den Schadstoffen beschleunigt hat. Dies ist nach der momentanen Lage der wahrscheinlichste Grund für die Glaskorrosion der Stufenvitrine.

Das «crizzling» hat vermutlich mit dem Auslaugen der Natriumionen in den Nächten begonnen. Am Tag, wenn die Vitrine beleuchtet wird, herrscht ein trockenes Milieu, bei dem die in Lösung getretenen Natriumionen mit dem Formaldehyd oder der Ameisensäure kristallisieren. Diese zwei Schritte wiederholen sich täglich. Beim Auslaugen der Natriumionen bleiben Hohlräume im Glas zurück, welche bei der Trockenphase unter Spannung Risse bilden⁸⁷. Auch bei der Kristallbildung entstehen durch die Volumenvergrößerung Risse im Glas⁸⁸. Die Risse bieten neue Angriffsflächen für das Auslaugen und so wird die Korrosion beschleunigt.

3.5 Prognose

Wenn das Glas so belassen wird, geht der Zerfallsprozess weiter. Die Rissbildung wird ausgeprägter und kann sich weiter auf der Glasoberfläche ausbreiten. Dadurch wird das Glas getrübt und die Sicht auf die Objekte wird gestört. Zudem machen die Kristalle an der Vitrinendecke einen schlechten Eindruck auf die Museumsbesuchenden. Der Zerfallsprozess kann so weit gehen, dass kleine Schollen abfallen und das Glas zunehmend an physischer Stabilität verliert.

4 Diskussion

Museumsvitrinen sollen den ausgestellten Objekten einerseits Schutz vor Berührungen der Besuchenden, Staub und Luftschadstoffen bieten, und andererseits für ein geeignetes Klima mit verminderten Klimaschwankungen sorgen⁸⁹. Besonders für die Konservierung von Silber ist eine Barriere für die schwefeligen Schadstoffe von aussen wichtig, was durch die dichte Bauweise der Vitrine erreicht wird. So wird die Luftwechselrate in der Vitrine auf 0.01 h^{-1} oder weniger gesenkt. Das Potenzial einer nahezu dichten Vitrine zum Schutz vor Schadstoffen wird aber erst ausgeschöpft, wenn die Luft in der Vitrine mit Adsorbentien von den Schadstoffen gereinigt wird. Denn die Dichtheit sorgt lediglich dafür, dass weniger neue Schadstoffe eindringen. Doch Schadstoffe, die bereits im Innern sind, reagieren mit den

⁸⁷ Koob, 2006, S. 121.

⁸⁸ Torge *et al.*, 2000, S. 440.

⁸⁹ Schieweck, 2009, S. 10.

Exponaten. Ausserdem kann wegen der Dichtheit und dem eher hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis die Konzentration der von den Konstruktionsmaterialien emittierten Schadstoffe hohe Werte erreichen.⁹⁰ So wird die Vitrine selber zur Gefahr für Kulturgut.

Die Stufenvitrine zeigt sich unter den aktuellen Umständen als ungünstiges Milieu sowohl für das Silber als auch für das Vitrinenglas. Das Silber und das Glas interagieren also nicht miteinander, sondern leiden beide unter der Umgebung in der Vitrine. Der stärkste Faktor für die Korrosion beider Materialien sind die Luftschadstoffe. Beim Silber sind, wie sich gezeigt hat, vermutlich nicht nur die externen, anorganischen Schadstoffe für die Schleier und Trübungen verantwortlich, sondern auch organische Schadstoffe, die ihre Quelle durchaus in den Konstruktionsmaterialien der Vitrine und deren Inneneinrichtung haben können. Die Schleier auf dem Silber bilden sich vermutlich nach demselben Prinzip wie das «fogging» auf dem Vitrinenglas. Auf dem Glas bilden sich die Kristalle und das «fogging», weil die hohen Ameisensäure- und Formaldehydkonzentrationen das Glas angreifen.

Die schlechten Bedingungen in der Stufenvitrine ergeben sich aus einer Kombination der verwendeten Materialien und den physikalischen Eigenschaften. Bei Alexandra Schieweck (2007) wird zwischen alten und modernen Vitrinen unterschieden⁹¹. Die Alten bestehen aus Holzwerkstoffen und sind luftdurchlässig. Deshalb schützen die älteren Vitrinen die Objekte schlechter vor anorganischen und organischen Schadstoffen aus der Umwelt, dafür sammeln sich die vom Konstruktionsmaterial emittierten organischen Substanzen weniger darin an. Trotzdem erreichen die Konzentrationen von Formaldehyd und Ameisensäure hohe Werte. Die modernen Vitrinen bestehen aus Polymeren und Metallen und sind dicht. Im Gegensatz zu den älteren Vitrinen schützen die modernen Vitrinen die Objekte vor externen anorganischen Luftschadstoffen, dafür erreichen organische Luftschadstoffe hohe Konzentrationen, da die von den Konstruktionsmaterialien emittierten Luftschadstoffe nicht entweichen können⁹². Die Stufenvitrine und auch die anderen Vitrinen im Ausstellungsraum sind, was die Materialien betrifft, eine Kombination aus alt und modern. Zu den modernen Materialien kommen die Holzwerkstoffe, welche ihr schädliches Potenzial in den undichten älteren Vitrinen weniger gezeigt haben. In der Stufenvitrine sammeln sich die Schadstoffe beider Materialgruppen an. Mit den hohen Konzentrationen und einer Vielzahl an Luftschadstoffen entstehen Synergien, das heisst, die Schadstoffe können miteinander neue Wirkungen erzielen. Die Reaktionen, die bei solchen Synergien stattfinden können, sind komplex und schwierig nachvollziehbar⁹³.

⁹⁰ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 180.

⁹¹ Schieweck *et al.*, 2007, S. 284.

⁹² Schieweck, 2009, S. 122-123.

⁹³ Schieweck *et al.*, 2007, S. 280.

In der Tabelle 3 sind die häufigsten Schadstoffe, die von den Konstruktionsmaterialien emittiert werden, angegeben. Die Heftklammern, Schrauben, Edelstahl, VSG, Textilien, sowie die Sicherheitselektronik (siehe Anhang 5, S. 56) sind nicht in der Tabelle aufgeführt, da sie entweder keine, oder sehr geringe Mengen an Schadstoffen abgeben.

Tabelle 3: Auflistung der Schadstoffe, die am häufigsten aus den jeweiligen Werkstoffen ausdünsten. Nach Schieweck *et al.* (2007) und Schieweck (2009).

Silikon	Lackierung	Pulverbeschichtung	Holzwerkstoffe
Neutralvernetzendes Silikon	Schadstofffrei verleimter Holzwerkstoff; lackiert	Pulverbeschichtetes Aluminium	MDF-Platte E1 Nadelholz
<ul style="list-style-type: none"> • Methanol • Siloxane • Cyclosiloxane 	<ul style="list-style-type: none"> • Alkane • Alkohole • Aldehyde • Ketone • aromatische Kohlenwasserstoffe (Ethylbenzol, Toluol, Xylol, C3-/C4-Benzol) • Carbonsäureester (n-Butylacetat) • Glykolester (1-Methoxy-2-propylacetat, Ethoxypropylacetat, Ethyl-3-ethoxypropionat) • Glykolether 	<ul style="list-style-type: none"> • Iso-Alkane 	<ul style="list-style-type: none"> • Alkohole • Aldehyde (Formaldehyd) • Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure) • Terpene

Von den Werkstoffen der Vitrine machen die Emissionen des Silikons und die Emissionen von der Lackierung des Einlegebodens den grössten Anteil der emittierten Schadstoffe aus⁹⁴. Pulverbeschichtungen haben eine sehr geringe Schadstoffemission⁹⁵. Die Holzwerkstoffe der Stufenkonstruktion führen zu den hohen Formaldehyd- und Ameisensäurekonzentrationen in der Vitrine. Neben den Formaldehydemissionen des Holzes im MDF, emittiert auch die Verklebung, bei der es sich vermutlich um einen UF-Klebstoff handelt, Formaldehyd⁹⁶. Die Schadstoffemissionen können, abhängig von deren Siedepunkt, unter dem Einfluss von künstlichem Licht zusätzlich erhöht werden⁹⁷. Dies trifft wahrscheinlich auf die Emissionen in der Stufenvitrine zu, da die Vitrine stark beleuchtet wird.

Das Licht wirkt sich auch auf die Glasdegradation aus, indem es durch Klimaschwankungen zu instabilen Bedingungen führt. Um das Silber in Szene zu setzen ist eine gute Beleuchtung nötig und da das Silber nicht lichtempfindlich ist, auch verantwortlich. Die IR-Strahlung sollte jedoch reduziert werden⁹⁸. Das Deckglas hat seinen jetzigen Zustand auch deshalb erreicht, weil es seit 2006 nie gereinigt wurde, da dazu die Stufenkonstruktion herausgenommen werden muss, was bei den Platzverhältnissen im Ausstellungsraum nicht ohne weiteres möglich ist.

⁹⁴ Schieweck, 2009, S. 83.

⁹⁵ Schieweck, 2009, S. 67.

⁹⁶ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 152.

⁹⁷ Schieweck, 2009, S. 127.

⁹⁸ Newton und Davison, 1989, S. 240.

Während das Glas zu wenig gereinigt wurde, musste das Silber zu oft behandelt werden. Durch die abrasiven Behandlungsprodukte wird das Silber zunehmend anfällig. Obwohl die behandelte Silberplakette beim Oddy-Test stärker anlief, sind es vermutlich nicht Rückstände auf der Oberfläche, die zur Bildung der Trübungen führen. An der Empfindlichkeit der Silberoberfläche kann folglich nichts mehr geändert werden. Stattdessen muss dafür gesorgt werden, dass die Objekte nicht mehr anlaufen und wenn doch, dann mit sanften Methoden gereinigt werden können.

5 Empfehlungen zur Optimierung der Bedingungen

5.1 Passive Konservierungsmassnahmen

Schädliche Stoffe wie Wasserdampf und Luftschadstoffe müssen als Korrosionsprävention in der Atmosphäre der Vitrine auf einem tiefen Niveau gehalten werden. Die Luftfeuchtigkeit ist mit Werten unter 50 % rF bereits zufriedenstellend⁹⁹. Der Schwerpunkt muss also auf die Reduktion vom Schadstoffgehalt in der Vitrine gelegt werden. Neben den Konzentrationen von Carbonylsulfid, Schwefelwasserstoff, Stickstoffdioxid, Formaldehyd und Ameisensäure sollen auch die Konzentrationen organischer Substanzen, die sich als Schleier oder «fogging» auf Oberflächen ablagern, verringert werden. Die eher hohe Dichtheit der Vitrine hilft bereits anorganische Schadstoffe von aussen von den Objekten fernzuhalten. Vorteilhaft wäre, wenn die Fenster im Ausstellungsraum nicht geöffnet werden müssten¹⁰⁰.

Um die Schadstoffe effektiv zu reduzieren, sollte die Stufenkonstruktion durch eine neue Konstruktion aus schadstoffarmen Materialien ersetzt werden. Da auch MDF-Platten ohne formaldehydhaltige Klebstoffe allein aufgrund des enthaltenen Holzes Formaldehyd emittieren¹⁰¹, sollte am besten eine Konstruktion aus Metall eingesetzt werden. Die Textilien können weiterhin verwendet werden, da sie sich beim Oddy-Test als geeignete Materialien erwiesen haben (siehe Anhang S. 58-63).

Die restlichen organischen Schadstoffe und die Schwefelgase in der Vitrine sollten mit Adsorbern gebunden werden. Aktiv eingesetzte Adsorber haben eine bessere Wirkung als passive. Bei den aktiven Adsorbern wird die Luft in der Vitrine durch den Umluftfilter gesogen. Die passiven Adsorber hingegen werden in der Vitrine platziert und die Luftschadstoffe werden nur adsorbiert, wenn sie zum Adsorber fliegen. Oft reagieren die Schadstoffe aber mit dem Silber, bevor sie die passiven Adsorber erreichen¹⁰². Da mehrere Schadstoffe zu Problemen führen, ist ein Umluftfilter mit Aktivkohle ratsam. Aktivkohle kann eine grosse Bandbreite an Schadstoffen aus der Luft filtern. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe werden eher schlecht von Aktivkohle gehalten und dünsten wieder aus¹⁰³. Um das Ausdünsten der Schadstoffe aus der Aktivkohle zu verhindern, kann imprägnierte Aktivkohle verwendet

⁹⁹ Selwyn, 2000, S. 41.

¹⁰⁰ Rimmer et al., 2013, S. 14.

¹⁰¹ Schieweck und Salthammer, 2009, S. 229.

¹⁰² Thickett *et al.*, 2006, S. 30.

¹⁰³ Hatchfield, 2002, S. 116.

werden, diese adsorbiert die Schadstoffe jedoch langsamer¹⁰⁴. Es ist zu bedenken, dass den Vitrinen im Royal Ontario Museum mit Aktivkohle gefilterte Luft zugeführt wird und sich trotzdem das «fogging» bildet¹⁰⁵. Da die organischen Schadstoffe, die das «fogging» und auch die Schleier auf dem Silber auslösen, möglicherweise aus den Konstruktionsmaterialien der Vitrine stammen, hilft möglicherweise ein Umluftfilter in der Vitrine mehr als die Zufuhr sauberer Luft. Die trockene Umgebung in der Vitrine ist sehr geeignet für die Wirkung der Aktivkohle¹⁰⁶.

Ein Umluftfilter mit Aktivkohle kann folglich in der Vitrine die Konzentration der Schadstoffe für Silber und Glas auf ein akzeptables Niveau (siehe Tabelle 1-2, S. 18 und 29) senken und die Konzentration der Substanzen, welche sich als Schleier auf dem Glas und Silber niederlegen, vermutlich verringern. Wegen der Glaskorrosion sollte geprüft werden, ob die Installation von Infrarotfiltern technisch und ökonomisch umsetzbar ist.

5.2 Aktive Konservierungsmassnahmen

5.2.1 Silber

Bei der Behandlung von Silber ist wichtig, dass die Objekte gut nachgereinigt werden um den Anlaufschutz vollständig entfernen zu können. Womöglich müssen dazu organische Lösungsmittel hinzugezogen werden. Noch besser wäre natürlich, mit Produkten oder Methoden zu arbeiten, die keine Rückstände hinterlassen, wie beispielsweise der Elektrolyse. Die Elektrolyse ist allerdings auf den vergoldeten Objekten des Silberschatzes nur begrenzt anwendbar, da sich das Gold weisslich verfärben könnte¹⁰⁷.

Die gelblichen Partikel und die blauen Kristalle, die sich darunter gebildet haben, müssen von der Oberfläche des Beckens des Dohna-Waschgeschirrs entfernt werden.

Im Artikel von Hallett *et al.* wird erwähnt, dass es Restauratoren gelungen ist, Trübungen auf Silber mit Aceton zu entfernen. Dies ist wahrscheinlich möglich, weil die Trübung zu einem grossen Anteil aus organischen Substanzen besteht und da die Substanzen gleichmässig in der Schichtdicke der Korrosionsschicht verteilt sind¹⁰⁸. Es wäre definitiv einen Versuch wert, die Wirkung verschiedener Lösungsmittel auf die Trübungen zu testen. So kann möglicherweise ein Weg für eine sanfte Reinigung des Silbers gefunden werden.

5.2.2 Glas

Als aktive Massnahme sollte das Vitrinenglas regelmässig gewaschen werden, damit ein allfälliger hoher pH-Wert gesenkt werden kann und um die Alkalisalze zu entfernen¹⁰⁹. Die Alkalisalze können mit demineralisiertem Wasser abgewaschen werden. Danach kann mit demineralisiertem Wasser mit einem

¹⁰⁴ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 206.

¹⁰⁵ Coxon, 2016.

¹⁰⁶ Schieweck und Salthammer, 2014, S. 205.

¹⁰⁷ Jahr, 1988, S. 97.

¹⁰⁸ Hallett *et al.*, 2003, S. 792.

¹⁰⁹ Koob, 2006, S. 128.

200:1 Anteil eines nichtionischen Tensids nachgereinigt werden, um die fettigen Rückstände und Ablagerungen zu entfernen¹¹⁰. Für Kulturgut aus Glas wird empfohlen die Reinigung alle fünf Jahre durchzuführen¹¹¹. Da die Vitrine bereits ein beginnendes «crizzling» zeigt und diesen Zustand in nur zehn Jahren erreicht hat, sollte die Reinigung alle 2-3 Jahre wiederholt werden. Dies ist für die Stufenvitrine ein enormer Aufwand, da dazu die Stufenkonstruktion aus der Vitrine genommen werden muss. Die erste Reinigung könnte gleichzeitig wie der Austausch der Stufenkonstruktion stattfinden. Der neue Sockel könnte so gebaut werden, dass man ihn besser aus der Vitrine nehmen kann und somit der Aufwand für die Reinigung verringert würde.

Fazit

Mit der Arbeit konnten aufschlussreiche Hinweise darüber gefunden werden, um was es sich bei den Schleiern und Trübungen auf den Silberoberflächen handeln könnte. Jedoch konnte die Theorie, dass die Schleier und Trübungen mit organischen Luftschadstoffen gebildet werden, nicht mit analytischen Verfahren bewiesen werden. Zudem ist nicht bekannt, ob die organischen Schadstoffe aktiv an der Korrosion von Silber teilhaben. Auch warum sich die Schleier nur an gewissen Stellen bilden, konnte nicht hinreichend geklärt werden.

Wie bei der Korrosion des Silbers konnte auch für den Grund der Glaskorrosion nur eine Theorie erarbeitet werden. Der Einfluss der Beleuchtung konnte nicht bewiesen werden, ist aber angesichts der Verteilung der Kristalle mehr als wahrscheinlich. Die Rolle der Schadstoffe konnte hingegen geklärt werden.

Die Arbeit hat aufgezeigt, welchen Einfluss die Vitrine auf die Schadstoffe hat und wie schlechte Bedingungen für verschiedene Materialien entstehen können.

Mit den Informationen, die bei den Untersuchungen und Recherchen gewonnen wurden, konnten präventive und aktive Massnahmen empfohlen werden, um die Bedingungen für das Silber und das Glas zu verbessern.

Besonders in Bezug auf die Korrosion des Silbers hat die Arbeit viele Fragen aufgeworfen, die für ein besseres Verständnis des Phänomens beantwortet werden müssen. Neben der Wirkung der organischen Schadstoffe auf das Silber, müssen auch Untersuchungen dazu gemacht werden, wie die Trübungen entfernt werden können.

¹¹⁰ Coxon *et al.*, 2016 [online].

¹¹¹ Koob, 2006, S. 128.

Literaturverzeichnis

- Anheuser, 1999:** Anheuser, K. *Im Feuer Vergoldet – Geschichte und Technik der Feuervergoldung und der Amalgamversilberung*. AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik, Band 4. Theiss, Stuttgart, 1999.
- ASHRAE, 2011:** ASHRAE. *2011 ASHRAE® Handbook – Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Application (Inch-Pound Edition)*. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 2011.
- Assour et Sumer, 2016 [online]:** Assour et Sumer. «Les poinçons français». In *Argenterie et orfèvrerie* [online]. Assour et Sumer [Letzter Zugriff am 14 Juni 2016]. <http://www.argenterie-et-orfevrie.com/article-7--les-poincons-de-l-orfevrie-francaise-de-1272-a-1789-.html>
- Banik, 2013 [online]:** Banik, G. «Der Oddy-Test - Möglichkeiten und Grenzen». In *Klug Conservation* [online]. Klug conservation, 2013 [letzter Zugriff am 19. Mai 2016]. <http://www.klug-conservation.de/Aktuell/2013/Der-Oddy-Test-Moeglichkeiten-und-Grenzen>
- Contreras-Vargas et al., 2013:** Contreras-Vargas J., Ruvalcaba-Sil, J. L. und Rodriguez-Gomez, F. J. «Effects of cleaning silver with acidified Thiourea solutions». In *Metal 2013: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals group*, Edinburgh, 2013, S. 223-228
- Costa, 2001:** Costa, V. «The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation». In *Reviews in Conservation*, Nr. 2, IIC, 2001, S. 18-34.
- Coxon et al., 2016 [online]:** Coxon, H. et al. «Investigation of Fogging Glass Display Cases at the Royal Ontario Museum». In *AIC's 44th Annual Meeting* [online]. Royal Ontario Museum, 2016 [letzter Zugriff am 01.07.2016]. <https://aics44thannualmeeting2016.sched.org/event/4gpf/research-and-technical-studies-investigation-of-fogging-glass-display-cases-at-the-royal-ontario-museum>
- Coxon, 2016:** H. Coxon*, persönliche Information, 15. Juli 2016.
- Dubus et al., 2007:** Dubus, M. et al. «Impact of the textiles used to decorate museum showcases on the corrosion of silver collections». In *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 21. Jahrgang, Heft 2, 2007, S. 256-259.
- Glas Trösch, 2016 [online]:** Glas Trösch [online]. Glas Trösch Holding AG [Konsultiert am 12. Mai 2016]. <http://www.glastroesch.ch/home.html>
- Hallett et al., 2003:** Hallett, K. et al. «Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum». In *Applied Surface Science*, 203-204, 2003, S. 789-792.
- Hartmann, 2016 [online]:** *Das grosse Kunstlexikon des P.W. Hartmann* [online]. BeyArs GmbH [letzter Zugriff am 18. Juli 2016]. http://www.beyars.com/kunstlexikon/lexikon_a_1.html
- Hatchfield, 2002:** Hatchfield, P. B. *Pollutants in the Museum Environment: Practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage*. Archetype Publications Ltd., London, 2002.
- Jahr, 1988:** Jahr, U. «Zur Problematik der Sulfidabnahme von kunsthandwerklichen Silberobjekten». In *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 1, 1988, S. 93-98.

* Senior Conservator in präventiver Konservierung am Royal Ontario Museum.

- Knight, 1997:** Knight, B. «The stabilisation of Archaeological Iron – Past, Present and Future». In *Metal 95, proceedings of the international conference on metals conservation, Semur en Auxois, France, 25-28 Septembre 1995*. James & James Ltd, London, 1997, S. 36-40.
- Koob, 2006:** Koob, S.P. *Conservation and Care of Glass Objects*. Butterworth Heinemann, London, 2006.
- Krehon, 1991:** Krehon, V. «Die Reinigung von Silberoberflächen – Ästhetische Kriterien und Aspekte der Methodenwahl». In *Restaura* 4, 1991, S. 237-245.
- Lins und Malenka, 2000:** Lins, A. und Malenka, S. «The Use of Mercury Salts in Gold Electroplating». In Draymann-Weisser, T. (Ed.). *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Archetype Publication, London, 2000, S. 267-282.
- LUBW, 2016 [online]:** Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg [online]. [Letzter Zugriff am 10.07.2016]. <http://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18340/>
- Newton und Davison, 1989:** Newton, R. und Davison, S. *Conservation of Glass*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1989.
- PAS 198:2012:** The British Standards Institution. *PAS 198 :2012 – Specification for managing environmental conditions for cultural collections*. BSI Standard Limited, London, 2012.
- Prüfstelle Gebäudetechnik, 2009:** Prüfstelle Gebäudetechnik. *Bericht Nr.: HP-09813*. Hochschule Luzern T&A, Prüfstelle Gebäudetechnik, Luzern, 2009, nicht publiziert.
- Rathgen, 1898:** Rathgen, F. *Die Konservierung von Alterthumsfunden*. W. Spemann, Berlin, 1899.
- Richter, 2006:** Richter, Thomas. *Der Berner Silberschatz – Trinkgeschirre und Ehrengaben aus Renaissance und Barock*. Bernisches Historisches Museum. Chronos Verlag, Zürich, 2006.
- Rimmer et al., 2013:** Rimmer, M. et al. *Guidelines for the Storage and Display of Archaeological Metalwork*. English Heritage, Swindon, 2013.
- Robinet et al., 2009:** Robinet, L. et al. «Alteration of soda silicate glasses by organic pollutants in museums: Mechanisms and kinetics». In *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 2009, S.1479-1488.
- Schieweck et al., 2007:** Schieweck, A., Markewitz, D. und Salthammer, T. «Chemical substances in newly constructed showcases». In *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 21. Jahrgang, Heft 2, 2007, S. 256-259.
- Schieweck und Salthammer, 2009:** Schieweck, A. und Salthammer, T. «Emissions from Construction and Decoration Materials for Museum Showcases». In *Studies in Conservation*, Vol. 54, Nr. 4, 2009, S. 218-235.
- Schieweck und Salthammer, 2014:** Schieweck, Alexandra & Salthammer, Tunga. *Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven*. 2. Auflage. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2014.
- Schieweck, 2009:** Schieweck, A. *Airborne Pollutants in Museum Showcases – Material emissions, influences, impact on artworks* (PhD-Thesis) Hochschule der Bildenden Künste Dresden, 2009.
- Schmidt-Ott, 1993:** Schmidt-Ott, K. *Reinigung von Silberoberflächen* (Diplomarbeit). Institut für Technologie der Malerei an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 1993.

- Selwyn und Costain, 1993:** Selwyn, L.S. und Costain, C.G. «Evaluation of silver-cleaning products». In *Journal IIC-CG*, Vol. 16, 1993, S. 3-16.
- Selwyn, 2000:** Selwyn, L. «Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper». In Draymann-Weisser, T. (Ed.). *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Archetype Publication, London, 2000, S. 21-46.
- Selwyn, 2004:** Selwyn, Lyndsie. *Métaux et corrosion : un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institute canadien de conservation, Ottawa, 2004.
- Silbag, 2016 [online]:** Silbag AG. «Produkte». In *Silbag* [online]. Silbag AG [Letzter Zugriff am 30. Mai 2016]. <http://www.silbag.ch/page/de/produkte>
- Tétreault, 2003:** Tétreault, J. *Polluants dans les musées et les archives : évaluation des risques, stratégies de contrôle et gestion de la préservation*. Ministre, Travaux publics et Services gouvernementaux, Kanada, 2003.
- Thickett et al., 2006:** Thickett, D., David, F. und Luxford, N. «Air Exchange Rate – the Dominant Parameter for Preventive Conservation?». In *The Conservator*, volume 29, 2005/6. Icon Institute of Conservation, 2006, S. 19-34.
- Torge et al., 2000:** Torge, M. et al. «Das Simulieren von Schadstoff- und Klimabelastungen – Modellemails zeigen unter Versuchsbedingungen verschiedenartige Schäden». In *Restauro* 6, 2000, S. 436-441.
- Wyss, 1996:** Wyss, R. L. *Handwerkskunst in Gold und Silber: das Silbergeschirr der bernischen Zünfte, Gesellschaften und burgerlichen Vereinigungen*. Burgerbibliothek Bern, Bern, 1996.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Die 35 Silberobjekte in der Stufenvitrine.....	10
Abb. 2: Der Samuel-Tillier-Pokal. BHM	10
Abb. 3: Detail des Röllibechers mit Schleiern.	15
Abb. 4: Detail vom Dohna-Waschgeschirr mit Trübungen und Schleiern.....	16
Abb. 5: Die sternförmigen Partikel auf dem Waschbecken durch ein Mikroskop aufgenommen.	16
Abb. 6: Der Steigende Löwe. ©BHM.....	20
Abb. 7: Vergleichsobjekt zum Dohna-Waschgeschirr aus dem Frankfurter Museum Angewandte Kunst. Gries.....	20
Abb. 8: Lichtmikroskopaufnahme eines Partikels, der auf dem Waschbecken gefunden wurde. HKB	21
Abb. 9: Die Struktur eines Haushaltsschwamms durch ein Mikroskop betrachtet.	21
Abb. 10: Das Schau-Büffet, in der Arbeit Stufenvitrine genannt.	23
Abb. 11: Der Ausstellungsraum. BHM.....	24
Abb. 12: Monatsbilder: Januar, Februar, März, Jörg Breu d. Ä., 1531 (Ausschnitt). Ein Gemälde eines Mahls mit einem Büffet zur Präsentation der Silberwaren rechts im Hintergrund. DHM.....	25
Abb. 13: Die Decke der Vitrine mit Kristallen von unten fotografiert.	27
Abb. 14: Ein Kristall mit dem Dino-lite aufgenommen.....	27
Abb. 15: Gesamtaufnahme des Dohna-Waschgeschirrs von 2006. BHM	45
Abb. 16: Detail der Kanne des Waschbeckens mit gelblichen Trübungen.	45
Abb. 17: Das Becken des Dohna-Waschgeschirrs mit UV-Licht beleuchtet.	45
Abb. 18: Weissler Schleier auf dem Waschbecken links unten in der Ecke weggewischt.	45
Abb. 19: Blauer Kristall, der sich unter einem gelben Partikel gebildet hat.....	45
Abb. 20: Aufnahme der Taveln. BHM	46
Abb. 21: Nodus einer Taveln (Inv. Nr. 15547).	46
Abb. 22: Aufnahme des Röllibechers von 2006. BHM	46
Abb. 23: Gelbliche Trübungen am Rand des Röllibechers.	46
Abb. 24: Ein Buckelpokal (Inv. Nr. 15536). BHM.....	47
Abb. 25: Ein Wytenbach-Becher (Inv. Nr. 2639). BHM	47
Abb. 26: Das Büttelmännlein. BHM	47
Abb. 27: Der Deckelpokal in Herzform. BHM.....	47
Abb. 28: Der Vulkan (Vitrine 6, Inv. Nr. 2691). BHM	47
Abb. 29: Der Meisterbecher aus Thun (Vitrine 1, Inv. Nr. 40230). BHM.....	47
Abb. 30: Baumwollfasern des Moltons.....	48
Abb. 31: Flachsfasern des Leintuchs.	48
Abb. 32: Plan des Ausstellungsraumes mit den nummerierten Vitrinen. Die Nummer 10 ist die Stufenvitrine.....	48

Abb. 33: Die Vitrinendecke von unten rechts fotografiert. Der weissliche Fleck unterhalb der Bildmitte ist die grösste Ansammlung von Kristallen.	48
Abb. 34: Kristallansammlung auf dem Vitrinenglas.	49
Abb. 35: Saugheber-Abdruck und Kristalle auf dem Vitrinenglas.	49
Abb. 36: Kristalle mit dem Dino-lite aufgenommen.	49
Abb. 37: Kristalle mit dem Dino-lite aufgenommen. Rechts mit parallelen Linien.	49
Abb. 38: Kartierung der Vitrinendecke von oben.	50
Abb. 39: Kartierung der IR-Bestrahlung auf die Glasscheibe.	51
Abb. 40: Das Klimadiagramm mit der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit in der Vitrine. Der DatenLogger befand sich bei der Messung unter dem Rand des Beckens des Dohna-Waschgeschirrs.	57
Abb. 41: Klimagrafik mit der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit während dem Jahr 2014 im Ausstellungsraum. BHM	58
Abb. 42: Die Plaketten nach dem Oddy-Test. Die Nummerierung entspricht den Nummern der Glasbehälter. Im Querformat betrachtet, sind die Plaketten von links nach rechts wie folgt angeordnet: Silber, Kupfer, Blei. Wobei dir behandelten Silberplaketten links von den normalen Silberplaketten sind.	62
Abb. 43: Das Spektrum der Kristallanalyse (oben, rot) im Vergleich mit dem Spektrum vom NIST (unten, pink).	64
Abb. 44: Spektrum von der Messung 1346 auf der Unterseite des Waschbeckens.	67
Abb. 45: Spektrum der Messung 1349 auf der nicht-vergoldeten Aussenseite des Röllibechers.	68
Abb. 46: Spektrum der Messung 1358 auf dem Bauch des Steigenden Löwen.	69
Abb. 47: Partikel, die aus der Watte fielen. HKB	71
Abb. 48: Metallisch glänzende Partikel, die aus der Watte fielen. HKB	71
Abb. 49: REM-Aufnahme mit Messpunkten. HKB.	73
Abb. 50: Spektrum des ersten Messpunkts (gelb auf dem Bild, siehe Abb. 49). HKB	73
Abb. 51: Spektrum des zweiten Messpunkts (blau auf dem Bild, siehe Abb. 49). HKB	73
Abb. 52: REM-Aufnahme der Partikel, die aus der Watte fielen, mit Messpunkten. HKB.	74
Abb. 53: Spektrum des ersten Messpunkts (siehe Abb. 52). HKB	74
Abb. 54: Spektrum des zweiten Messpunkts (siehe Abb. 52). HKB	74
Abb. 55: Spektrum des dritten Messpunkts (siehe Abb. 52). HKB.	74
Abb. 56: REM-Aufnahme der metallischen Partikel aus der Watte mit Messpunkten. HKB	75
Abb. 57: Spektrum der Messung auf dem ersten Punkt (siehe Abb. 56). HKB	75
Abb. 58: Zwei Spektren von der Analyse der sternförmigen, gelblichen Partikel auf dem Dohna-Waschgeschirr. HKB.	76
Abb. 59: Referenzspektrum von einem Polyurethan. ResearchGate.	76

Bildrechte

Wenn nicht anders vermerkt: ©HECR Arc, Linda Leuenberger

Zusatz zu ©ResearchGate: FT-IR spectra of urethane acrylate oligomer. - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/267230912_fig4_Figure-4-FT-IR-spectra-of-urethane-acrylate-oligomer [accessed Jul 15, 2016]

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Werte nach ASHRAE (2011), Selwyn (2004), Hatchfield (2002) und Prüfstelle Gebäudetechnik (2009).	18
Tabelle 2: Werte nach ASHRAE (2011) und Prüfstelle Gebäudetechnik (2009).	29
Tabelle 3: Auflistung der Schadstoffe, die am häufigsten aus den jeweiligen Werkstoffen ausdünsten. Nach Schieweck <i>et al.</i> (2007) und Schieweck (2009).	32
Tabelle 4: Glossar.	44
Tabelle 5: Auflistung der Objekte mit der Inventarnummer, dem Entstehungsjahr, Angaben zum Beschauzeichen und der Provenienz.	52
Tabelle 6: Die Legende zu den Korrosionstypen.	54
Tabelle 7: Die Zustandserfassung der Objekte aus der Stufenvitrine.	54
Tabelle 8: Materialien von der Stufenvitrine.	56
Tabelle 9: Materialien der Stufenkonstruktion in der Vitrine.	56
Tabelle 10: Übersicht über den Versuchsaufbau des Oddy-Tests.	59
Tabelle 11: Ergebnisse des Oddy-Tests schriftlich festgehalten.	60
Tabelle 12: Auflistung der durchgeführten Messungen.	65
Tabelle 13: Prozentangaben einer Auswahl an detektierten Elementen.	66
Tabelle 14: Angaben zur REM-Aufnahme.	73
Tabelle 15: Angaben zur REM-Aufnahme.	74
Tabelle 16: Angaben zur REM-Aufnahme.	75
Tabelle 17: Geräte von der Haute école Arc (HE-Arc), von der Hochschule der Künste Bern (HKB) und vom Bernischen Historischen Museum, die für Analysen und Untersuchungen benutzt wurden.	77

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	
Ca.	Circa	
Ebd.	Ebenda	
f.	Folgende	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot	
Inv. Nr.	Inventarnummer	
IR	Infrarot	
Kap.	Kapitel	
MDF	Medium-density fibreboard	Mitteldichte Holzfaserplatte
ppb	Parts per billion	«Billion» bedeutet auf Deutsch Milliarde, also 10^9
ppm	Parts per million	«Million» bedeutet auf Deutsch Million, also 10^6
ppt	Parts per trillion	«Trillion» bedeutet auf Deutsch Billion, also 10^{12}
PVAc	Polyvinylacetat	
PVB	Polyvinylbutyral	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
rF	Relative Feuchtigkeit	
S.	Seite	
T	Temperatur	
UF	Harnstoffharz	Aus Harnstoff und Formaldehyd hergestellt ¹¹²
UV	Ultraviolett	
Vgl.	Vergleiche	
VSG	Verbundsicherheitsglas	
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy	Röntgenfluoreszenzanalyse

¹¹² Schieweck und Salthammer, 2014, S. 153.

Glossar

Tabelle 4: Glossar.

Begriff	Beschreibung
Becher	Zylindrisch oder konisches Trinkgefäss, immer höher als breit. Ohne Schaft, Fuss und meist ohne Handgriff ¹¹³ .
Buckelpokal	Pokale mit halbrunden Zierbuckeln, die aus der Gefässwand hervortreten ¹¹⁴ .
E1	Label für MDF. E1 bedeutet eine Formaldehydemission von 1 ppm bis ein Gleichgewicht in der Prüfkammer erreicht wird ¹¹⁵ .
Fussbecher	Becher mit Fuss und Schaft
Gravieren	Mit Stichel werden Linien in die Oberfläche gezeichnet, spanabhebend ¹¹⁶ .
Helmkanne	Kanne mit hochgezogenem, ausladendem Ausguss, einem Henkel und einem Fuss ¹¹⁷ .
Kuppa	Gefässteil eines Pokals oder Kelchs ¹¹⁸ .
Nodus	Verdickung in der Mitte des Schaftes von den Pokalen und Fussbechern ¹¹⁹ .
Pokal	Kelchförmiges Trinkgefäss, meist mit Kuppa, Schaft und Fuss, manchmal mit Deckel ¹²⁰ .
Punzieren	Mit Hammer und Punzen Muster in das Metall schlagen.
Schaft	Mittlerer Teil eines Kelches oder Pokals, der gegriffen wird ¹²¹ .
Sturzbecher	Die Form, z.B. zylindrisch, erlaubt es dem Trinker den Sturzbecher erst abzustellen, wenn er leergetrunken ist ¹²² .
Treiben	Metall durch Hämmern auf einer nachgiebigen Unterlage formen ¹²³ , z.B. zu Hohlgefässen
Trinkschale	Trinkgefäss, bei dem Kuppa einen deutlich grösseren Durchmesser als Höhe hat.
Tummler	Henkelloser Becher mit halbkugeligen Boden, wirkt wie Stehaufmännchen ¹²⁴ .
Ziselieren	Mit Hammer, Meissel und Punzen eingetieftes Dekor (Relief) formen ¹²⁵ .

¹¹³ Hartmann, 2016 [online].

¹¹⁴ Hartmann, 2016 [online].

¹¹⁵ Schieweck *et al.*, 2007, S. 229.

¹¹⁶ Hartmann, 2016 [online].

¹¹⁷ Wyss, 1996, S. 78.

¹¹⁸ Hartmann, 2016 [online].

¹¹⁹ Hartmann, 2016 [online].

¹²⁰ Hartmann, 2016 [online].

¹²¹ Hartmann, 2016 [online].

¹²² Richter, 2006, S. 40.

¹²³ Hartmann, 2016 [online].

¹²⁴ Hartmann, 2016 [online].

¹²⁵ Hartmann, 2016 [online].

Anhang 1: Abbildungen

Dohna-Waschgeschirr



Abb. 15: Gesamtaufnahme des Dohna-Waschgeschirrs von 2006. ©BHM



Abb. 16: Detail der Kanne des Waschbeckens mit gelblichen Trübungen.



Abb. 17: Das Becken des Dohna-Waschgeschirrs mit UV-Licht beleuchtet.

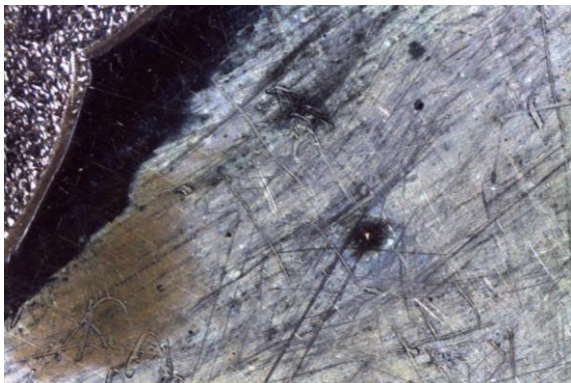


Abb. 18: Weisser Schleier auf dem Waschbecken links unten in der Ecke weggewischt.

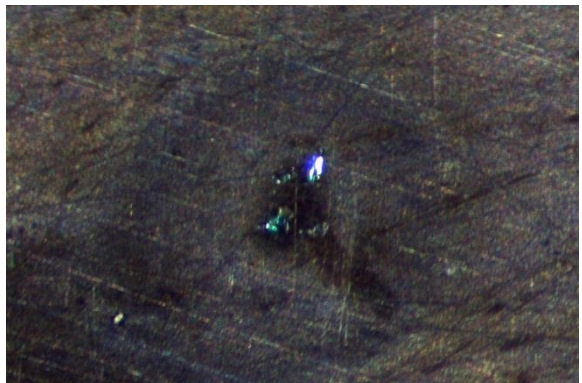


Abb. 19: Blauer Kristall, der sich unter einem gelben Partikel gebildet hat

Tavelschalen



Abb. 20: Aufnahme der Tavelschalen. ©BHM



Abb. 21: Nodus einer Tavelschale (Inv. Nr. 15547).

Röllibecher



Abb. 22: Aufnahme des Röllibechers von 2006.
©BHM



Abb. 23: Gelbliche Trübungen am Rand des
Röllibechers.

Weitere Objekte



Abb. 24: Ein Buckelpokal (Inv. Nr. 15536). ©BHM



Abb. 25: Ein Wyttbach-Becher (Inv. Nr. 2639). ©BHM



Abb. 26: Das Büthenmännlein. ©BHM



Abb. 27: Der Deckelpokal in Herzform. ©BHM



Abb. 28: Der Vulkan (Vitrine 6, Inv. Nr. 2691). ©BHM



Abb. 29: Der Meisterbecher aus Thun (Vitrine 1, Inv. Nr. 40230). ©BHM

Die Stufenvitrine

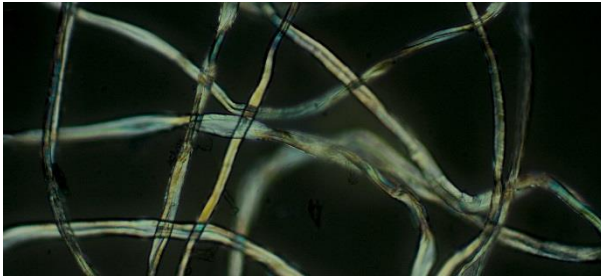


Abb. 30: Baumwollfasern des Moltons.

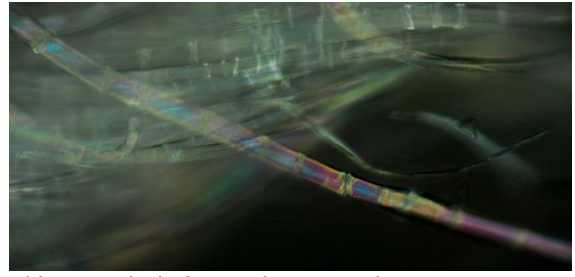


Abb. 31: Flachsfasern des Leintuchs.

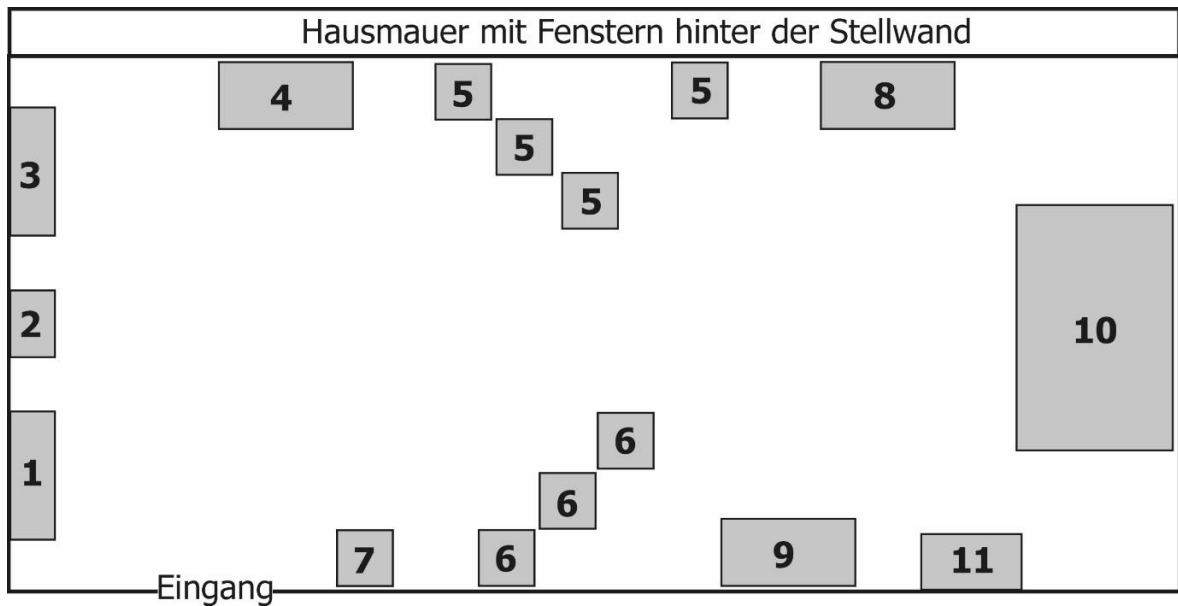


Abb. 32: Plan des Ausstellungsraumes mit den nummerierten Vitrinen. Die Nummer 10 ist die Stufenvitrine.

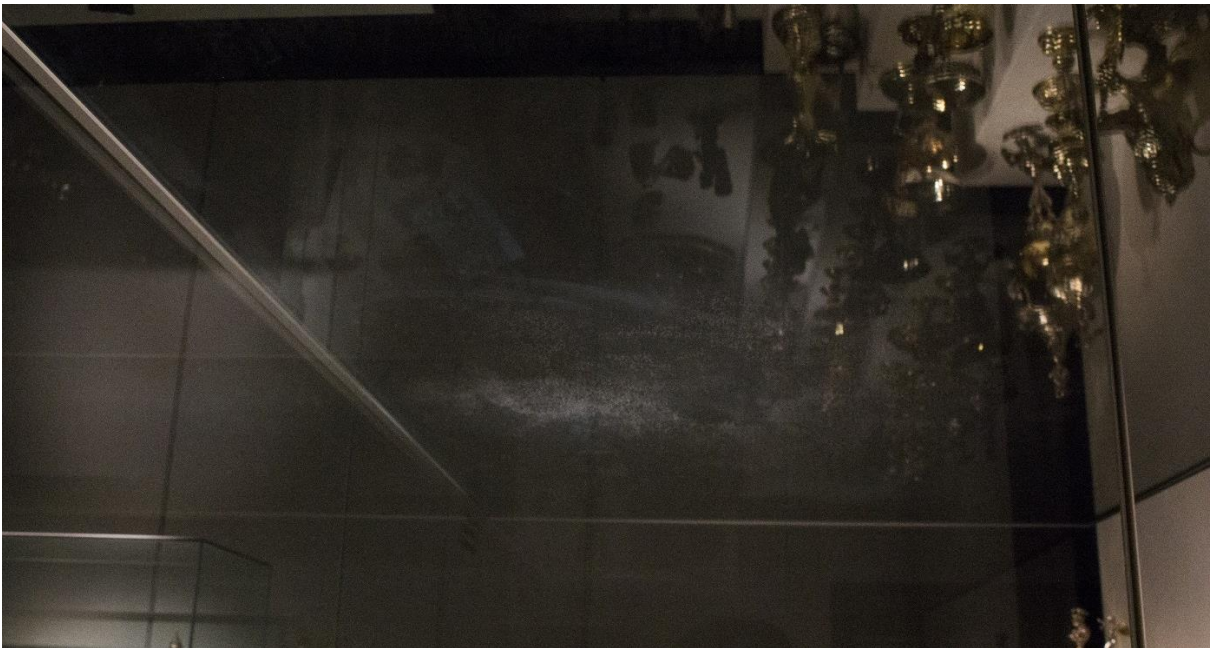


Abb. 33: Die Vitrinendecke von unten rechts fotografiert. Der weissliche Fleck unterhalb der Bildmitte ist die grösste Ansammlung von Kristallen.



Abb. 34: Kristallansammlung auf dem Vitrinenglas.



Abb. 35: Saugheber-Abdruck und Kristalle auf dem Vitrinenglas.

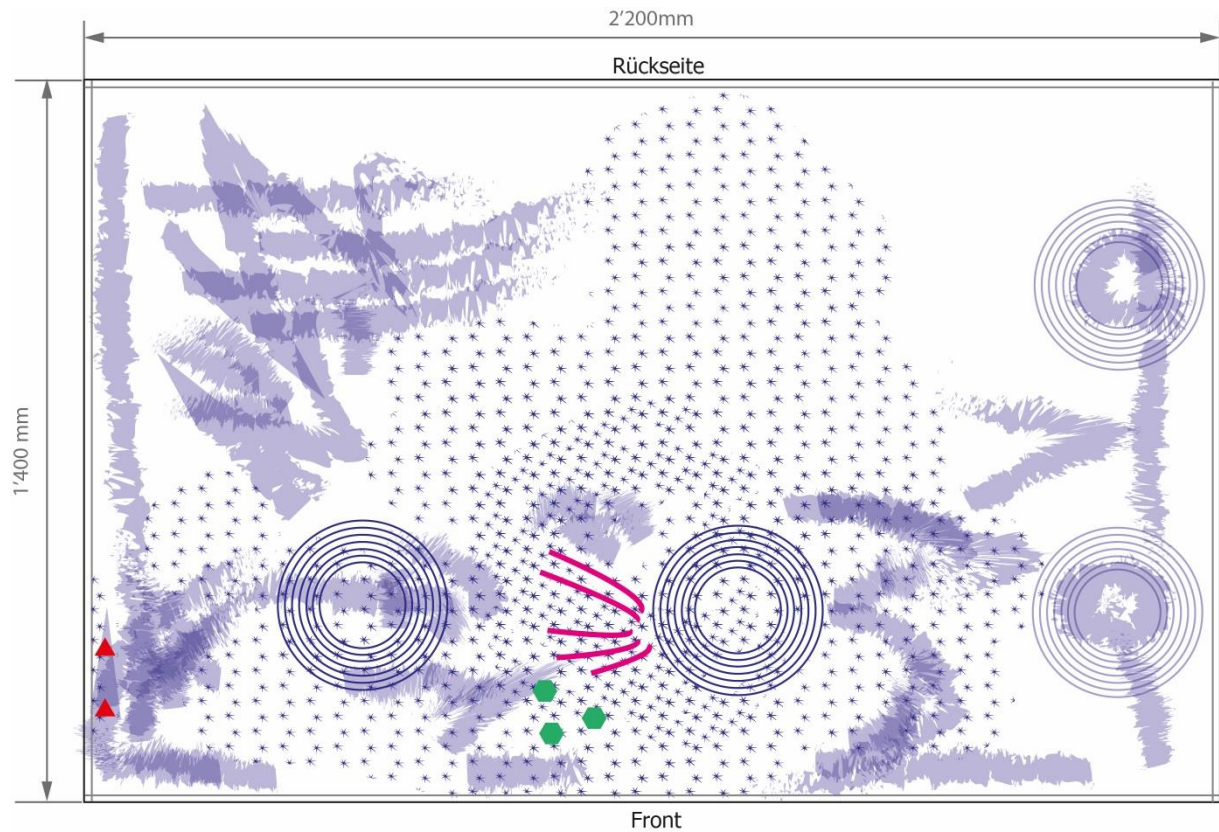


Abb. 36: Kristalle mit dem Dino-lite® aufgenommen.



Abb. 37: Kristalle mit dem Dino-lite® aufgenommen.
Rechts mit parallelen Linien.

Kartierung Kristalle



Legende







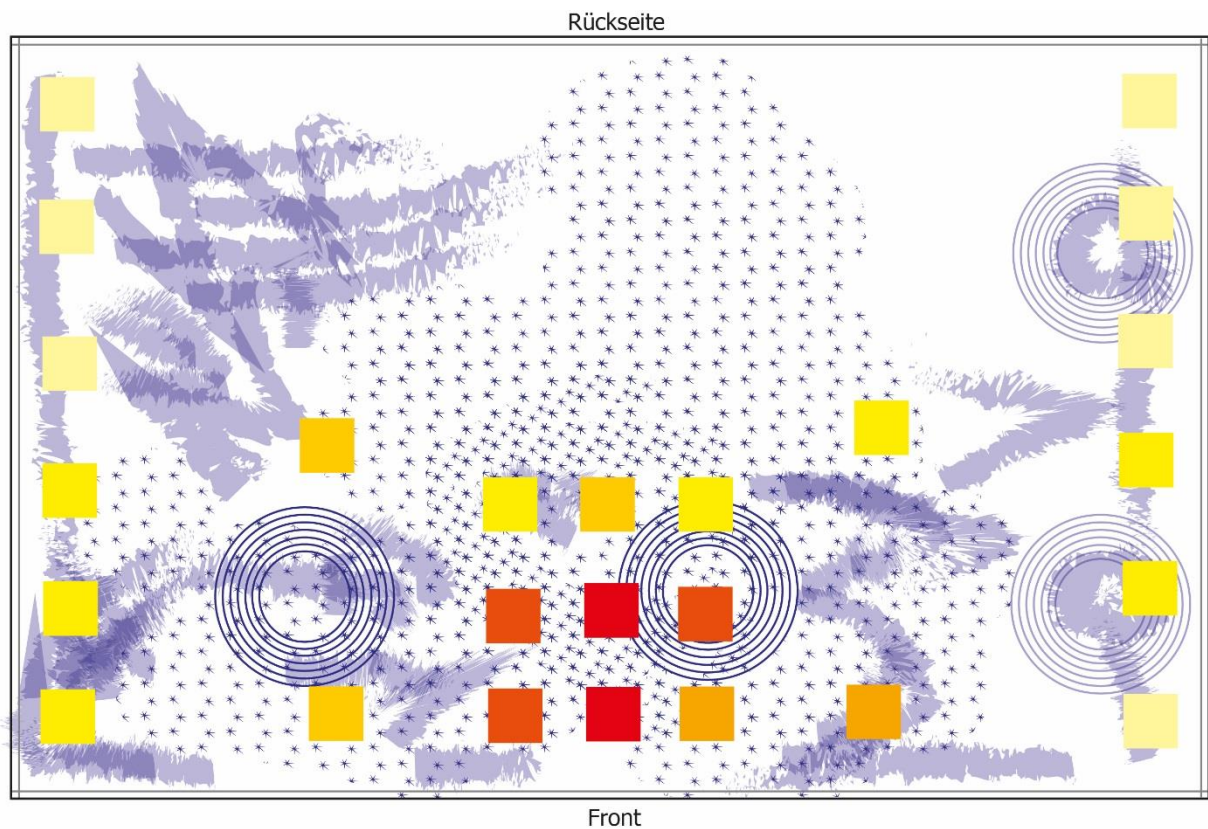
-  Kristalle
-  Schleier umgeben von Kristallen
-  Kristallanordnung in Form des Saugheber-Abdrucks
-  Aufnahme mit Dino-lite®
-  Reinigung mit Wasser
-  Probennahme für FTIR-Analyse

Abb. 38: Kartierung der Vitrinendecke von oben.

Kartierung IR-Bestrahlung



Intensität IR-Bestrahlung:



Abb. 39: Kartierung der IR-Bestrahlung auf die Glasscheibe.

Anhang 2: Objekte in der Stufenvitrine

Tabelle 5: Auflistung der Objekte mit der Inventarnummer, dem Entstehungsjahr, Angaben zum Beschauzeichen und der Provenienz.

Objektbezeichnung	Inv. Nr.	Entstehungsjahr	Beschauzeichen	Provenienz
Münzbecher	28357	nach 1623	keine Information	Geschenk
Tummler	330	1597	Lenzbürger	Ankauf 1913 oder früher
Schlangenhaut-Becher	39940	1595	Augsburger	Ankauf 1971 von Daniel von Wyttenbach
Büttenmännlein	20032	um 1600	ohne	Depositum, angekauft 1929
Jungfrauenbecher	1854	um 1620	Augsburger	Insel-Spital Bern
Röllibecher	2654	um 1620	Konstanzer	Zunftgesellschaft zum Affen, Depositum, mind. seit 1913 im Museum
Tafelschiff	329	um 1630	Nürnberg	Freiherr von Graviseth Bern, mind. seit 1913
Dohna-Waschgeschirr	2632	vor 1711	nichts geschrieben	Gesellschaft zu Pfistern, mind. seit 1913 im Museum
Graffenried Hirsch	15545	1645	Frankfurter	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Kauzenpokal	36601	um 1600	Basel	Vereins zur Förderung des Bernischen Historischen Museums, 1957
Hahn	15544	um 1660	Augsburger	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Zwei steigende Löwen	2644	1657	Basler	Zunft zu Mittellöwen
	2645			
Dohna-Bär	15540	Um 1665	Hamburger	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Von Wattenwyl-Hirsch	15535	1645	Zürcher	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Jonquière-Taube	15538	1724	Basler	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Samuel-Jenner-Schale	2641	um 1682	Berner	Zunft zu Mittellöwen
Wyss-Schale	2701	um 1660.	Basler	Zunft zum Mohren
Sinner-Schale	2648	um 1660-1670	Basler	Zunft zu Mittellöwen
Wyttenbach-Becher	2639	um 1698	Berner	Zunft zu Mittellöwen
	2640			Zunft zu Mittellöwen
Tavel-Schalen	15546	um 1620	Nürnberg	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
	15547			

Objektbezeichnung	Inv. Nr.	Entstehungsjahr	Beschauezeichen	Provenienz
Gabriel-Jenner-Pokal	2646	1703	Basler	Zunft zu Mittellöwen
Johann-Rudolf-Tillier-Pokal	2647	1680	Basler	Zunft zu Mittellöwen
Samuel-Tillier-Pokal	15099	um 1680	Basler	Gesellschaft zu Schiffleuten
Baldachinpokal	2629	um 1735	ohne	Gesellschaft zu Distelzwang
Deckelpokal in Herzform	15537	1678	Basler	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Buckelpokal	15543	um 1655	Augsburger	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Graffenried-Pokal	15541	1630 und 1673	Augsburger	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Muralt-Löwe	2407	Um 1675	Augsburger	Gesellschaft zu Ober-Gerwern
Buckelpokal	15536	um 1640	Zürcher	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Abraham-Wurstemberger-Pokal	15542	1641	Augsburger	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Roux-Pokal	15539	um 1730	Basler	Gesellschaft zu Pfistern, Erwerb 1924
Nahl- oder Zimmerleutenpokal	12769	um 1751	Pariser Pächterstempel und Garantiestempel	Gesellschaft zu Zimmerleuten

Anhang 3: Konservierungsgeschichte

Informationen vom Silberschmied

Seit ca. 1996:

- Mechanische Reinigung, Verwendung von 3 Produkten, je nach Stärke und Eigenschaft der Korrosion. Für das Museum wird die Oberfläche «moderat» behandelt, das heisst, nicht blank poliert.
- Im Notfall und filigrane Teile mit matter schwarzer Oberfläche: Für Behandlung von hartnäckigen, geschwärzten Stellen mit Silberputz Moreillon® mit Thioharnstoff, oder mit Putzstein, macht Oberfläche aber matt, nur begrenzt anwendbar. Bei Thioharnstoff ist das Waschen und Neutralisieren in warmer Lauge wichtig.
- Normale Behandlung: Mit Silbag® Silberschaum (Eisenoxid, Antioxidantien, Anlaufschutz genaueres unbekannt und Firma will nichts darüber sagen, mit warmen Wasser befeuchtete Zahnbürste
- Nach jeder Behandlung wichtig: Gut waschen, kleine Objekte in warmer Lauge in Ultraschallbad 60 °C, Ortimax® Ultraschallreiniger, grössere von Hand, wobei man sich an den Druck beim Reiben herantasten muss um den Oberflächenglanz nicht zu verändern
- Nach dem Waschen ist die Trocknung wichtig, alle Flüssigkeit muss entfernt werden. Dazu wird ein Föhn benutzt.

Informationen aus Protokollen

1990er:

- Kaum Dokumentation
- Vermutlich ab 1990 Ultraschall und dest. Wasser

1980er:

- Hagerty Silver Polish und weiche Bürste (danach mit warmen Wasser spülen und trocknen)
- Reduzieren per Elektrolyse
 - In Natriumbicarbonat getränkte Watte um Rostfreien Stab gewickelt, positiv geschaltet, 8 Volt
 - Tauchverfahren: Rostfreie Anode (18/8), bei ca. 5 Volt
- Einzelne Partien mit hartnäckigen Korrosionen mit Neusilber Handbürste und Panamarinde gekratzt
- R2000
- Weicher Lappen
- Silbertuch
- «Kl. Flex W.»
- «Ms. Rotor Drahtb.»

Anhang 4: Zustandserfassung der Objekte

Für die Zustandserfassung der Objekte wurden das Schadensbild in acht Korrosionstypen unterteilt (siehe Tabelle 6). Die Korrosionstypen a und b stehen für die untypischen Schleier und Trübungen. Die Typen c-g sind normale Korrosionserscheinungen des Silbers. Für jedes Objekt ist angegeben welche Korrosionstypen darauf zu finden sind (siehe Tabelle 7).

Tabelle 6: Die Legende zu den Korrosionstypen.

Korrosionstypen	
weisslich-bläuliche Schleier	a
Gelbliche Trübung mit weisslich-bläulichem Rand	b
Silber matt, hellgrau	c
Dunklere Oberfläche, glänzend, Vergoldung und Silber	d
Farbig irisierende Filme (gelblich bis rötlich)	e
Farbig irisierende Filme (lila-bläulich)	f
Schwarze Korrosionsprodukte, graue Verfärbung des Silbers	g

Tabelle 7: Die Zustandserfassung der Objekte aus der Stufenvitrine.

Objekt	Inv. Nr.	Korrosionstypen							Bemerkungen	Datum letzte Behandlung
		a	b	c	d	e	f	g		
Münzbecher	28357									?
Tummler	330								Kleine weisse Flecken mit klarem Rand an Innenseite des Bandes	?

Objekt	Inv. Nr.	Korrosionstypen							Bemerkungen	Datum letzte Behandlung
		a	b	c	d	e	f	g		
Schlangenhaut-Becher	39940									?
Büthenmännlein	20032								Weisser opaker Fleck im Innern der Weinkufe	?
Jungfrauenbecher	1854									?
Röllibecher	2654								Von der Trübung und Schleiern betroffen, obwohl kürzlich behandelt	12.02.2012
Tafelschiff	329									22.02.2006
Dohna-Waschgeschirr	2632								Stark von der Trübung betroffen	Behandelt 2012 oder 2013
Graffenried Hirsch	15545									?
Kauzenpokal	36601								eher normale Korrosionsprodukte	?
Hahn	15544									?
Zwei steigende Löwen	2644								Guter Zustand für länger nicht behandelt	Nie vom Silberschmied behandelt
	2645									?
Dohna-Bär	15540								Guter Zustand	?
Von Wattenwyl-Hirsch	15535									?
Jonquière-Taube	15538								Guter Zustand, trotzdem Schleier	?
Samuel-Jenner-Schale	2641								Auf Sockel Strukturen von Fingerabdrücken erkennbar, Staub in der Schale.	?
Wyss-Schale	2701								sieht aus, als wäre schon länger nicht mehr behandelt	?
Sinner-Schale	2648								Guter Zustand	?
Wytttenbach-Becher	2639								Guter Zustand	?
	2640								Guter Zustand	?
Tavel-Schalen	15546								Stark von der Trübung betroffen	Unbekannter Zeitpunkt
	15547								Stark von der Trübung betroffen	Unbekannter Zeitpunkt
Gabriel-Jenner-Pokal	2646								Guter Zustand	?
Johann-Rudolf-Tillier-Pokal	2647								Guter Zustand	?
Samuel-Tillier-Pokal	15099								sieht aus als wäre schon lange nicht mehr behandelt	?
Baldachinpokal	2629									?
Deckelpokal in Herzform	15537								Stark von der Trübung betroffen	20.02.2013
Buckelpokal	15543								Guter Zustand	?

Objekt	Inv. Nr.	Korrosionstypen							Bemerkungen	Datum letzte Behandlung
		a	b	c	d	e	f	g		
Graffenried-Pokal	15541								Guter Zustand	?
Muralt-Löwe	2407								Guter Zustand	?
Buckelpokal	15536								Guter Zustand	?
Abraham-Wurstemberger-Pokal	15542								Guter Zustand	?
Roux-Pokal	15539									?
Nahl- oder Zimmerleutenpokal	12769									?

Anhang 5: Materialien in der Vitrine

Tabelle 8: Materialien von der Stufenvitrine

Stufenvitrine	
Grösse: H x B x T	2'000 x 2'200 x 1'400 mm
Herstellungsdatum:	2006
Verglasung	Material
Glasscheiben	Verbundsicherheitsglas
Verklebung:	Dauerelastisches, neutralvernetztes Silikon
Inneneinrichtung	
Einlegeboden:	aus schadstofffrei verleimtem Holzwerkstoff; lackiert
Unterkonstruktion	
Glasaufnahmeprofil und Sockel:	Aluminium, matt pulverbeschichtet
Oberkonstruktion	
Obere Türbänder und oberes Glasaufnahmeprofil:	Edelstahl
Sicherheitstechnik	
Nicht überprüft, da geringer Einfluss	

Tabelle 9: Materialien der Stufenkonstruktion in der Vitrine.

Stufenkonstruktion	
Hersteller:	Angestellte des BHM
Herstellungsdatum:	2006
Konstruktion	Material
Gerüst:	Nadelholz
Ablageflächen:	MDF-Platte E1
Rückwand:	MDF-Platte E1
Überzug	
Molton:	Baumwolle
Weisses Textil:	Leinen
Verbindungs-elemente	
Heftklammern:	Verzinkter Stahl
Schrauben:	Vermutlich Stahl
Klebstoff	PVAc-Klebstoff

Anhang 6: Klimagraphiken

Klima in der Vitrine

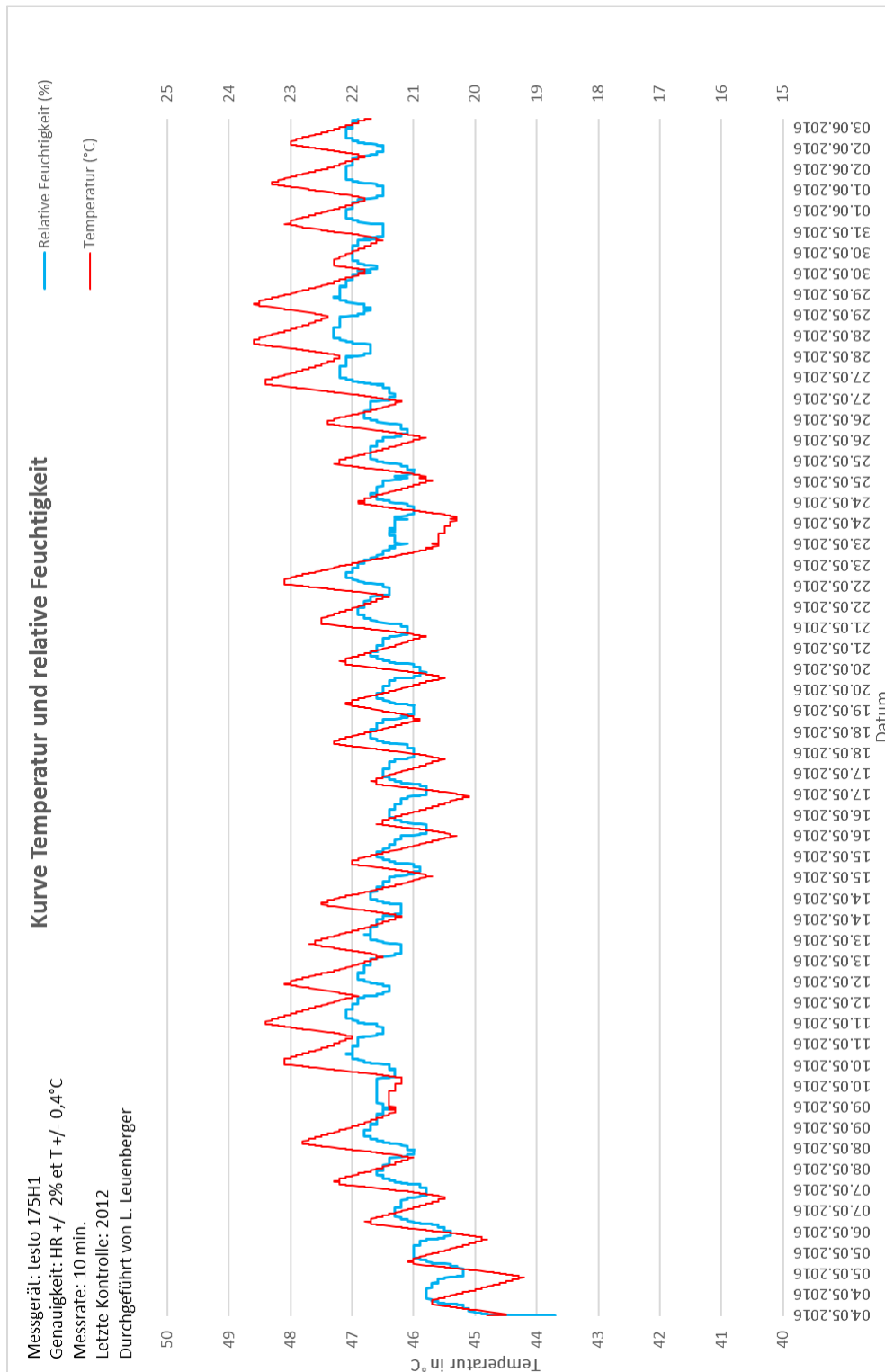


Abb. 40: Das Klimadiagramm mit der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit in der Vitrine. Der DatenLogger befand sich bei der Messung unter dem Rand des Beckens des Dohna-Waschgeschirrs.

Klima im Ausstellungsraum

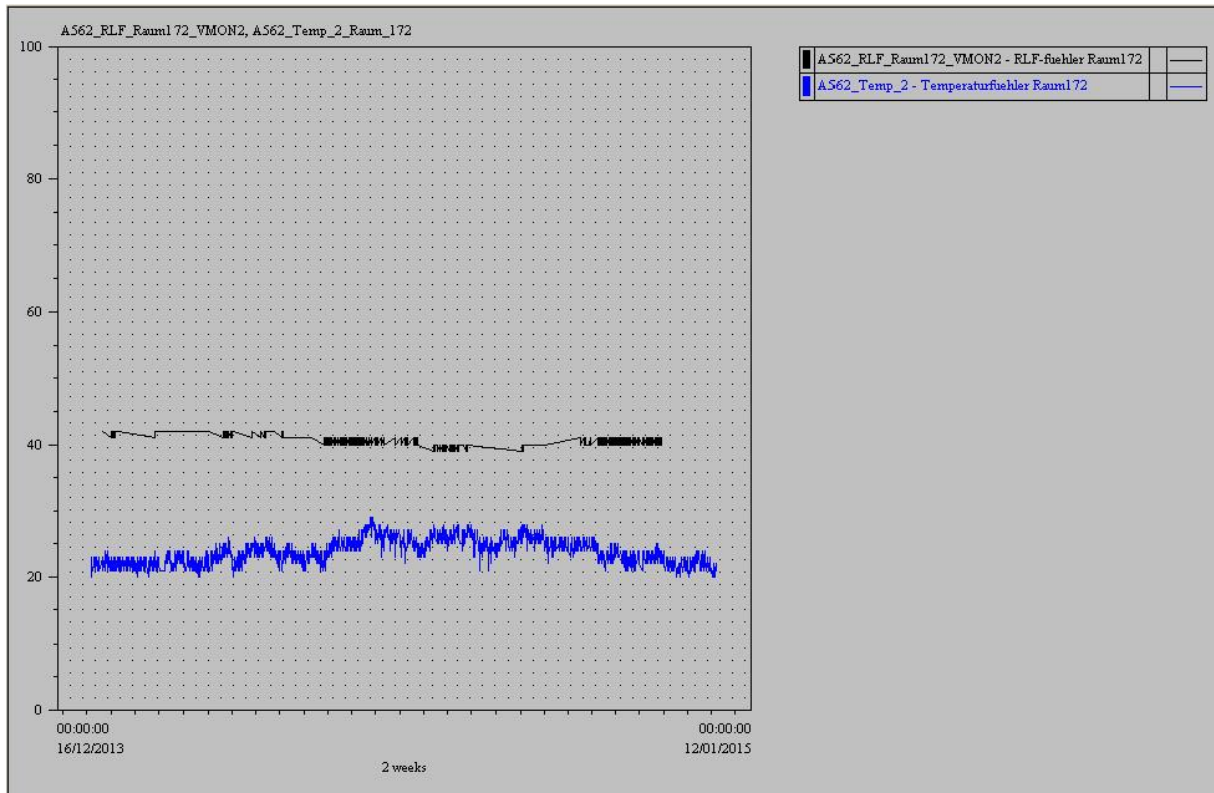


Abb. 41: Klimagrafik mit der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit während dem Jahr 2014 im Ausstellungsraum. ©BHM

Anhang 7: Untersuchungen

Oddy-Test

Ziel

Das Ziel des Oddy-Tests ist herauszufinden, welche Materialien eine korrosive Wirkung auf das Silber haben und ob die Materialien Säuren und Aldehyde emittieren, was sich an den Reaktionen mit Kupfer und Blei zeigt. Der Test mit der behandelten Silberplakette soll zeigen, ob das Behandlungsprodukt Rückstände hinterlässt, die zum schnelleren Anlaufen des Silbers führen.

Vorbereitung

Mit einem Japanmesser wurden von aussen nicht sichtbare Teile des Leintuchs, des Moltons und des Nadelholzes aus der Konstruktion geschnitten. Da es unmöglich ist, MDF direkt von der Konstruktion zu entfernen, wurden aus einer anderen Vitrine, die zeitgleich eingerichtet wurde, Stücke herausgeschnitten. Pro Probenmaterial wurden 3 Proben à 3 g und 3 Proben à 1 g abgewogen.

Die 18 Glasbehälter mit einem Fassungsvermögen von 500 ml und die 9 kleinen Glasbecher wurden mit Spülmittel gereinigt, mit demineralisiertem Wasser gespült und mit Haushaltspapier getrocknet. Um die Plaketten in den Behältern zu platzieren, wurden aus Kupferdraht kleine Gestelle gebogen. Diese wurden vor der Benutzung in Aceton gespült.

Für den Test wurden 18 Blei- und Kupfer-, sowie 21 Silberplaketten vorbereitet. Die Plaketten wurden am Testtag mit Biloxit® sandgestrahlt. Der Druck wurde den drei Metallsorten angepasst, das Blei wurde mit einem Druck von 3 bar, das Silber mit 3.5 bar und das Kupfer mit 5.5 bar sandgestrahlt. Nach dem Sandstrahlen wurden die Plaketten in Aceton eingelegt.

Drei Silberplaketten wurden nach dem Sandstrahlen und dem spülen in Aceton mit dem Silberschaum behandelt, welcher auch für die Objekte des Silberschatzes benutzt wurde. Dazu wurde der Silberschmied aufgesucht, damit die Behandlung genau wie bei den Silberobjekten vonstattenging. Für den Transport wurden die Plaketten mit Aceton in einer Laborglasflasche zum Silberschmied transportiert. Beim Silberschmied wurden die Plaketten aus dem Aceton genommen und getrocknet. Die Plaketten wurden danach ohne Handschuhe manipuliert. Eine Zahnbürste wurde mit Leitungswasser befeuchtet und damit wurde reichlich Silbag® Silberschaum aufgenommen. Danach wurden die Plaketten kräftig damit gebürstet und danach mit heissem Leitungswasser gespült, von da an wurden die Plaketten nur noch mit Handschuhen manipuliert. Nach dem ersten Waschen unter dem Leitungswasser wurden die Plaketten ca. eine Minute lang im Ultraschallbad mit einer 60 °C warmen Lösung von Ortimax® Ultraschallreiniger und Leitungswasser (1:20) getaucht. Zum Abschluss wurden die Plaketten erneut unter Leitungswasser gespült und auf einem Haushaltstuch getrocknet. Zum Rücktransport wurden die Plaketten in säurefreies Seidenpapier gewickelt und damit in ein Minigrip® gesteckt.

Durchführung

Die Glasflaschen 1-3 dienten als Referenz, deshalb wurde kein Probematerial hineingegeben. In die Glasflaschen 4-15 kam je eine 3 g schwere Probe. Die Textilien wurden direkt in die Mitte des Glases gelegt und die Holzwerkstoffproben wurden in kleinen Glasbechern in das Glas gestellt. Auch für die Gläser 16-18 wurden kleine Glasbecher benutzt, um je 1 g der vier Materialien zusammen in ein Glas zu setzen.

Ein Kupfer-, Silber- und Bleiplakette pro Glas wurde auf das Kupfergestell aufgefädelt. Bei den Gläsern 16-18 kam jeweils noch eine behandelte Silberplakette dazu. Mit einer Pipette wurde je 1 ml demineralisiertes Wasser in jedes Glas gegeben. Danach wurden die Gläser verschlossen und 28 Tage lang in die auf 60 °C vorgeheizte Trockenkammer gestellt.

Tabelle 10: Übersicht über den Versuchsaufbau des Oddy-Tests.

Glasflaschen Nr.	Pb	Cu	Ag	Ag behandelt	Nadelholz	MDF	Leintuch	Molton	Demineralisiertes Wasser
1-3	x	x	x	-	-	-	-	-	1 ml
4-6	x	x	x	-	3g	-	-	-	1 ml
7-9	x	x	x	-	-	3g	-	-	1 ml
10-12	x	x	x	-	-	-	3g	-	1 ml
13-15	x	x	x	-	-	-	-	3g	1 ml
16-18	x	x	x	x	1g	1g	1g	1g	1 ml

Resultate

Die Plaketten der Referenz haben sich leicht verfärbt. Alle drei Plaketten, die dem Leintuch ausgesetzt blieben sind deutlich besser erhalten, als die der Referenz. Auch die Bleiplakette, die dem Molton ausgesetzt war, ist besser erhalten als die Referenz. Das Kupfer hingegen hat sich unter dem Einfluss des Moltons bräunlich verfärbt. Beim Nadelholz hat sich das Silber gelb und das Kupfer braun verfärbt. Auf der Blei Oberfläche haben sich eine weisse Schicht und Tropfen einer gelben, wächsernen Substanz gebildet. Die Resultate in Anwesenheit von MDF sind etwas besser, das Silber ist gelblich, wie die Referenz, das Kupfer braun und das Blei ist von einer dicken weissen Schicht überzogen.

Beim Test mit allen vier Konstruktionsmaterialien und mit der zusätzlichen behandelten Silberplakette haben die Kupfer- und unbehandelten Silberplaketten ähnlich wie beim Nadelholz reagiert. Das Blei hat schwächer reagiert. Zwischen den behandelten und unbehandelten Silberplaketten ist ein deutlicher Unterschied sichtbar. Die behandelten Plaketten sind gelb-gräulich verfärbt, während die unbehandelten Plaketten gelblich mit gelbem Rand sind.

Tabelle 11: Ergebnisse des Oddy-Tests schriftlich festgehalten.

Probe	Glas Nr.	Blei	Kupfer	Silber	Silber behandelt	Geruch
Referenz	1	gelblicher Glanz	Leuchtend orange, stellenweise rot, Wasserflecken durch Aceton blau bis hellgelb	gelblich, Wasserflecken wahrscheinlich von Aceton	-	chemisch, undefinierbar, trocken
	2	Eine Seite mit blaugrünem Puder, andere Seite nur leicht	Leuchtend orange und rot, Wasserflecken durch Aceton blau bis hellgelb	gelblich	-	chemisch, undefinierbar, trocken
	3	gelber Schimmer	Leuchtend orange, stellenweise rot, Wasserflecken durch Aceton blau bis hellgelb	gelblich	-	stinkt, nach Bioabfall
Nadelholz	4	Gelbe Tropfen, überzogen mit gelblich-weisslicher Schicht	braun	gelb	-	ätherische Öle
	5	Gelbe Tropfen, überzogen mit gelblich-weisslicher Schicht	braun	gelb	-	ätherische Öle
	6	Gelbe Tropfen, überzogen mit gelblich-weisslicher Schicht	braun	gelblich	-	ätherische Öle

Probe	Glas Nr.	Blei	Kupfer	Silber	Silber behandelt	Geruch
MDF	7	Weisse Schicht, die an wenigen Stellen krustig ist	braun	gelblich	-	leicht nach ätherischen Ölen, trocken
	8	Mit weisser Schicht überzogen	braun	gelblich	-	leicht nach ätherischen Ölen, trocken
	9	Mit weisser Schicht überzogen, die stellenweise sehr dick ist	braun, auf einer Seite mit violetter Fläche	gelblich	-	leicht nach ätherischen Ölen, trocken
Leintuch	10	dunkelgrau	exzellenter Zustand, leicht orange, orange Linien	leicht gelblich	-	chemisch, undefinierbar, trocken
	11	dunkelgrau	leicht orange, auf einer Seite leuchtend orange Stellen	leicht gelblich, gelbliche Linien	-	chemisch, undefinierbar, trocken
	12	dunkelgrau	leicht orange mit leuchtend orangen bis purpurnen Linien auf einer Seite	leicht gelblich mit gelblichen Rändern	-	chemisch, undefinierbar, trocken
Molton	13	dunkelgrau	Leuchtend orange-purpur, braun	gelblich	-	chemisch, undefinierbar, trocken
	14	Grau leicht gelblicher Schimmer	Leuchtend orange-purpur, braun	gelblich	-	chemisch, undefinierbar, trocken
	15	Grau leicht gelblicher Schimmer	braun, auf einer Seite mit purpurner Fläche	gelblich	-	chemisch, undefinierbar, trocken
Nadelholz, MDF, Leintuch, Molton	16	Hellgrau, Punkte mit weissem leicht gelblichen Pulver	Braun mit purpurner Fläche auf einer Seite.	gelblich, in Mitte und am Rand gelb	Gelb, gräuliches gelb, schwache Flecken	chemisch, undefinierbar, trocken, erdig
	17	Hellgrau, unteres Ende mit weissem, leicht gelblichem Pulver bedeckt, weisse Punkte	Fläche Purpur und orange-braun	gelblich, am Rand gelb	Gelb, gräuliches gelb, schwache Flecken	chemisch, undefinierbar, trocken, erdig
	18	Hellgrau, untere Kante mit weissem Pulver, weisse Punkte	braun	gelblich, am Rand gelb	Gelb, gräuliches gelb, graue Flecken	chemisch, undefinierbar, trocken, erdig

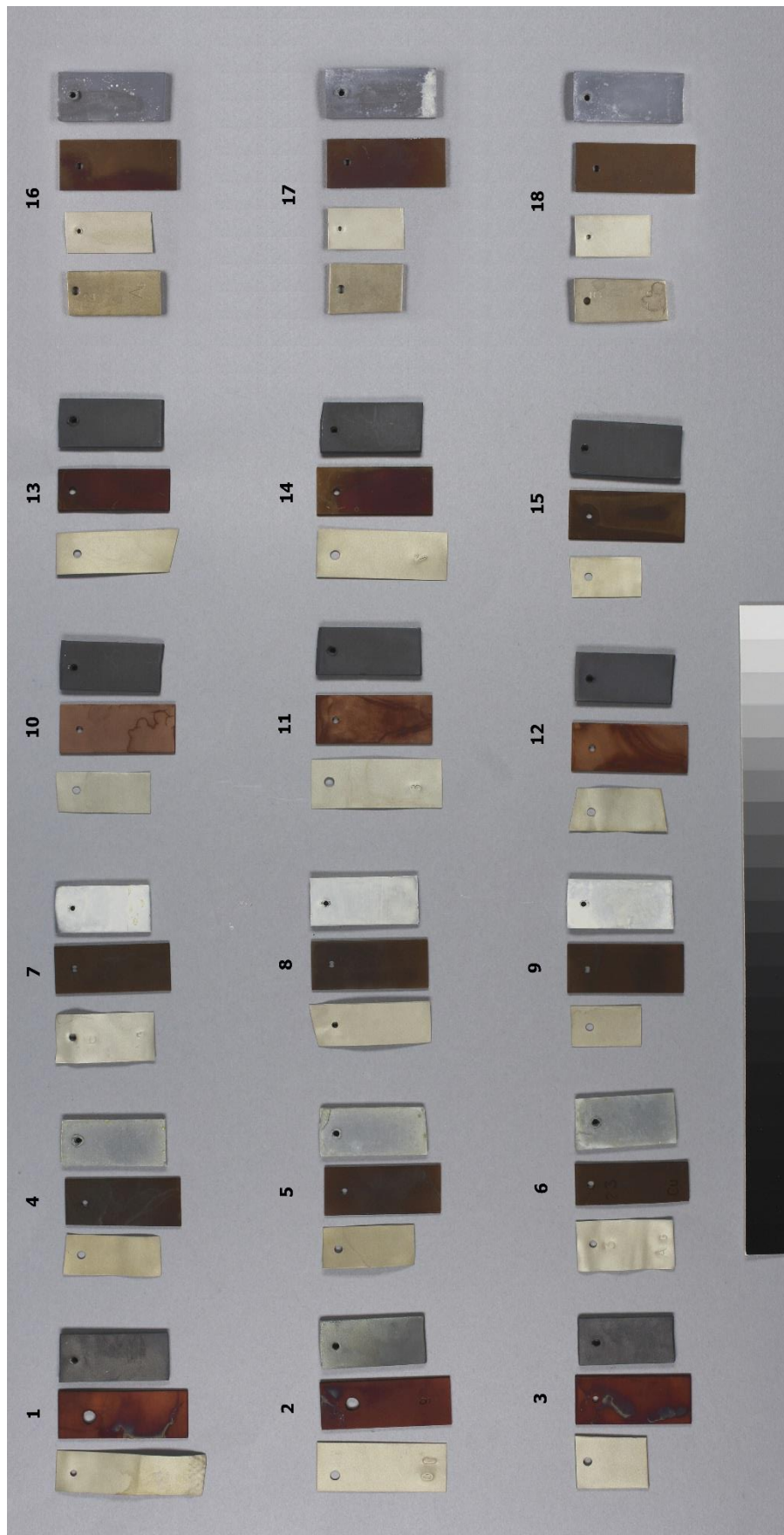


Abb. 42: Die Plaketten nach dem Oddy-Test. Die Nummerierung entspricht den Nummern der Glasbehälter. Im Querformat betrachtet, sind die Plaketten von links nach rechts wie folgt angeordnet: Silber, Kupfer, Blei. Wobei die behandelten Silberplaketten links von den normalen Silberplaketten sind.

Interpretation

Das Leintuch ist für die langfristige Lagerung des Silbers geeignet und auch der Molton sollte kein Problem darstellen, beide Textilien wirken eher als Korrosionsinhibitoren, als dass sie dem Silber schaden. Möglicherweise sind die Plaketten mit dem Textil besser erhalten, weil das Textil Schadstoffe oder Feuchtigkeit absorbiert und so für bessere Bedingungen für das Metall sorgt. Das MDF ist weniger gut für die Lagerung von Metallen geeignet, hatte aber bei diesem Test keine signifikant schlechte Wirkung auf das Silber. Das Nadelholz hat zum Anlaufen des Silbers geführt und könnte über längere Zeit ein Problem darstellen. Die Bleiplaketten haben gezeigt, dass die beiden Holzwerkstoffe eine Quelle von Säuren sind, welche zur Korrosion vom Vitrinenglas führen können.

Beim Test mit den behandelten Silberplaketten hat sich gezeigt, dass trotz Reinigung im Ultraschallbad Reste des Behandlungsprodukts auf der Oberfläche verbleiben und zu einer stärkeren Korrosion führen. Da die Oberfläche nach der Behandlung mit dem Silberschaum wasserabweisend war, kann angenommen werden, dass es sich bei den Rückständen auf der Oberfläche um Wachse oder Öle handelt.

FTIR-Analyse der Kristalle am Glas

Ziel

Das Ziel der FTIR-Analyse ist die chemische Zusammensetzung der Kristalle auf dem Glas zu bestimmen.

Vorbereitung

Als Grundlage der FTIR-Analyse wurden Recherchen zu Kristallbildungen gemacht, dabei war der Artikel von Robinet *et al.* (2009) aufschlussreich und führte zur Vermutung, dass es sich bei den Kristallen um Natriumformiat handelt. Weitere Artikel haben den Verdacht erhärtet.

Für die Probennahme wurden Kristalle in der Mitte eher vorne des Deckglases abgeschabt (siehe Abb. 38, S. 50). Dazu wurde eine mit Ethanol und Haushaltstuch gereinigte Cutter-Klinge benutzt. Beim Abschaben war auffällig, wie die Klinge immer wieder in das Glas eingehakt ist. Die Probe wurde in einem Glasröhrchen mit Kunststoffdeckel aufbewahrt.

Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wurde auf einen Träger gegeben und mit dem FTIR-Spektrometer analysiert. Beim Gerät, das zur Analyse verwendet wurde, handelt es sich um den Nicolet® iN 10 MX von Thermo Fisher Scientific Inc., mit einem Germanium tip ATR Aufsatz um die ATR-Infrarotspektroskopie durchzuführen. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} .

Resultate

Die Analyse hat ein sauberes Spektrum ergeben, welches mit dem Referenzspektrum des National Institute of Standards and Technology als Spektrum von Natriumformiat identifiziert werden konnte (siehe Abb. 43).

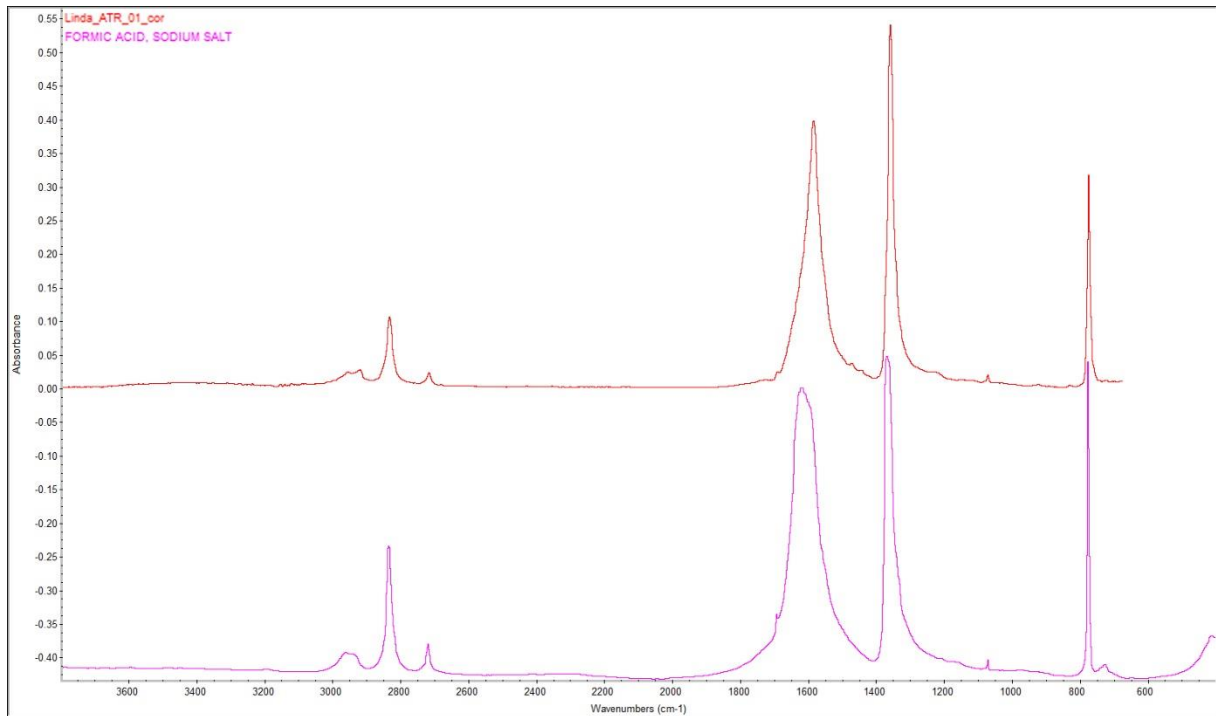


Abb. 43: Das Spektrum der Kristallanalyse (oben, rot) im Vergleich mit dem Spektrum vom NIST (unten, pink).

Interpretation

Dem eindeutigen Spektrum nach zu urteilen, handelt es sich bei den Kristallen ausschliesslich um Natriumformiat. Dies ist ein Produkt der Glaskorrosion in Anwesenheit von Ameisensäure oder Formaldehyd¹²⁶.

XRF-Analyse der Silbergegenstände

Ziel

Mit der XRF-Analyse kann die Oberfläche untersucht werden, welche eine grosse Rolle bei der Korrosion spielt. Das Ziel ist herauszufinden, ob es Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung der Oberfläche zwischen den Objekten mit und ohne Trübungen gibt.

Durchführung

An 6 Objekten wurden 22 Messungen durchgeführt. Die drei Objekte mit den auffälligsten Trübungen wurden untersucht. Dazu wurden noch 3 Objekte zur Analyse gewählt, die gar nicht oder nur schwach von den Trübungen betroffen sind, dazu gehört der steigende Löwe, der nach Angaben des

¹²⁶ Robinet *et al.*, 2009, S. 1482.

Silberschmieds nie von ihm behandelt wurde. Die Messungen wurden meistens doppelt in zwei verschiedenen Modi ausgeführt. Mit dem «precious metal» Modus hat das XRF-Gerät eher Elemente von Edelmetallen angezeigt, während beim «general metal» Modus alle eher noch andere Elemente angezeigt wurden.

Tabelle 12: Auflistung der durchgeführten Messungen.

Objekt	Inv. Nr.	Messstellen	Trübung/Schleier?	Messnr.
Dohna-Waschgeschirr Kanne	2632a	Aussenseite in der Nähe des Reliefs	Ja, stark	1340
				1341
Dohna-Waschgeschirr Becken	2632b	Rand, auf glatter Stelle	Nicht auf Messstelle	1342
				1343
		Innen, Rundung im Becken	Ja, stark	1344
				1345
Dohna-Bär	15540	Aussen an der Muschel	Nicht auf Messstelle	1346
				1347
Rölly-Becher	2654	Aussen, nicht vergoldet, auf halber Höhe	Ja	2348
				1349
		Bei Vergoldung, Gravur	Ja, stark	1350
				1351
Tavel-Schale	15547	Schelle	Nein	1352
		Nodus	Ja, stark	1353
				1354
		Schale Aussen unten bei Rundung	Ja	1355
Steigender Löwe	2645	Rippen/Bauch	Nein	1356
				1357
				1358
Wytttenbach-Becher	2639	Buckel auf Kupa	Nein	1359
				1360
				1361
				1362

Resultate

Bei den Resultaten ist auffallend, dass das Gerät mit dem «general metal» Modus Wolfram und Phosphor, dafür aber kein Gold registriert hat. Neben dem Silber, Kupfer und Gold wurde in Spuren Zinn, Eisen, Brom, Blei, Chrom und Strontium gemessen. Auch Schwefel hat wie auf dem Spektrum von der Messung 1349 zu sehen ist einen kleinen Peak (siehe. Abb. 45, S. 68).

Tabelle 13: Prozentangaben einer Auswahl an detektierten Elementen.

Messnr.:	1340		1341		1342		1343
Modus:	general		precious		precious		general
Ag	48.24	Ag	72.33	Ag	66.84	Ag	47.85
W	38.89	Au	22.39	Au	29.87	W	39.92
P	8.28	Cu	4.78	Cu	1.56	P	9.22
Cu	3.31	Zn	0.302	Zn	0.656	Cu	0.673
Messnr.:	1344		1345		1346		1347
Modus:	general		precious		precious		precious
Ag	47.51	Ag	68.58	Ag	80	Ag	81.61
W	38.89	Au	26.26	Au	15.55	Au	13.7
P	8.97	Cu	3.52	Cu	3.27	Cu	3.41
Cu	2.46	Zn	0.576	Sn	0.312	Zn	0.495
Messnr.:	1348		1349		1350		1351
Modus:	general		general		precious		precious
Ag	62.68	Ag	92.13	Ag	94.1	Ag	85.54
W	28.61	Cu	4.82	Au	0.236	Au	9.05
P	4.62	Pb	0.797	Cu	4.902	Cu	4.57
Cu	2.97	Cr	0.713	Sn	0.275	Pb	0.42
Messnr.:	1352		1353		1354		1355
Modus:	general		precious		precious		general
Ag	70.33	Ag	85.94	Ag	80.43	Ag	59.75
W	19.78	Au	0.509	Au	14.6	W	28.32
Cu	3.97	Cu	12.37	Cu	3.42	P	7.86
P	3.78	Sn	0.417	Sn	0.575	Cu	2.78
Messnr.:	1356		1357		1358		1359
Modus:	general		precious		precious		precious
Ag	60.18	Ag	82.21	Ag	60.48	Ag	56
W	27.96	Au	13.45	Au	36.92	Au	41.62
P	8.06	Cu	3.41	Cu	1.16	Cu	0.838
Cu	2.62			Sn	0.623	Sn	
Messnr.:	1360		1361		1362		
Modus:	general		general		precious		
Ag	35.02	Ag	38.68	Ag	59.16		
W	50.33	W	46.58	Au	37.94		
Cu	-	P	12.32	Cu	1.38		
P	12.37	Se	0.682	Sn	0.571		

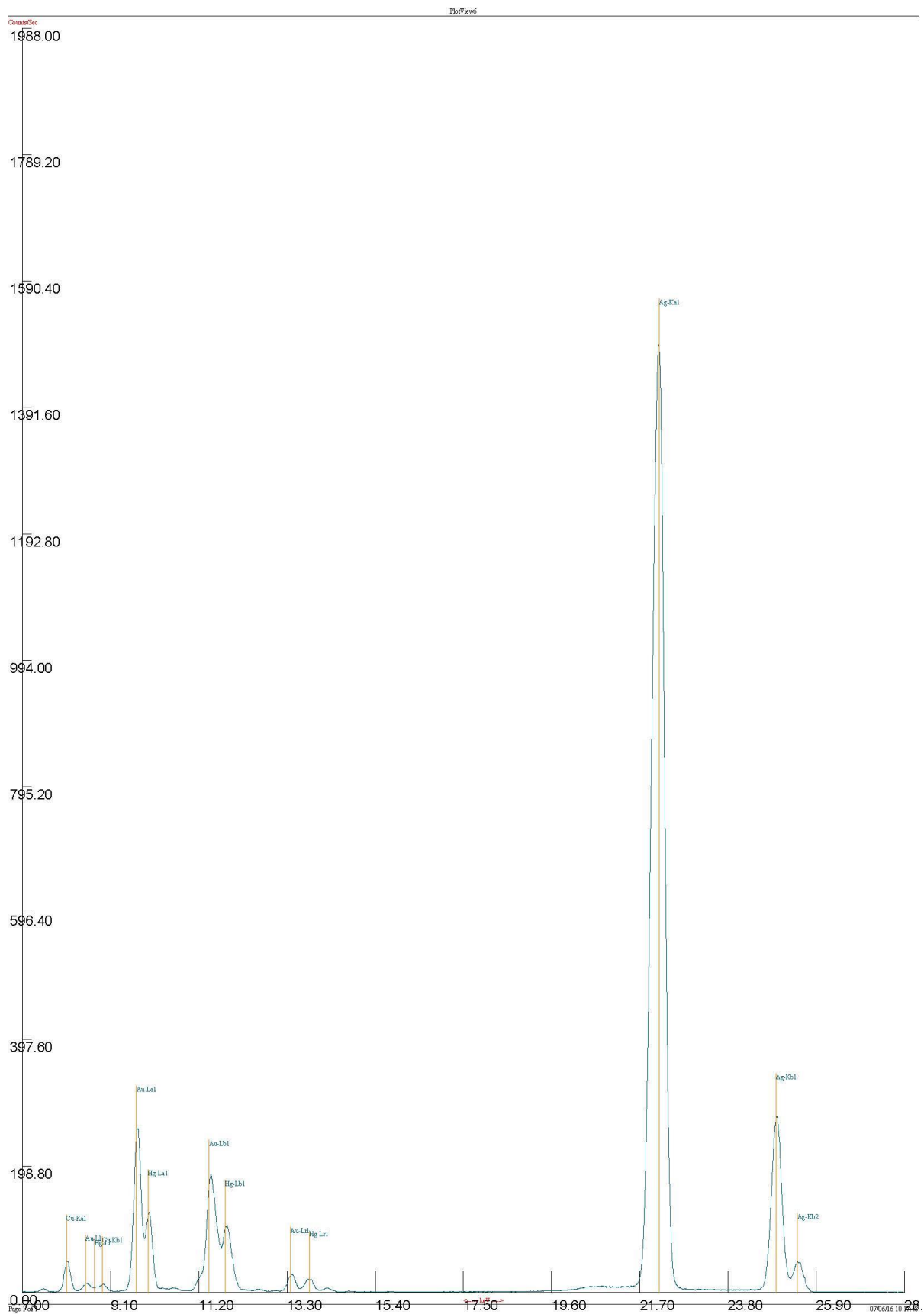


Abb. 44: Spektrum von der Messung 1346 auf der Unterseite des Waschbeckens.

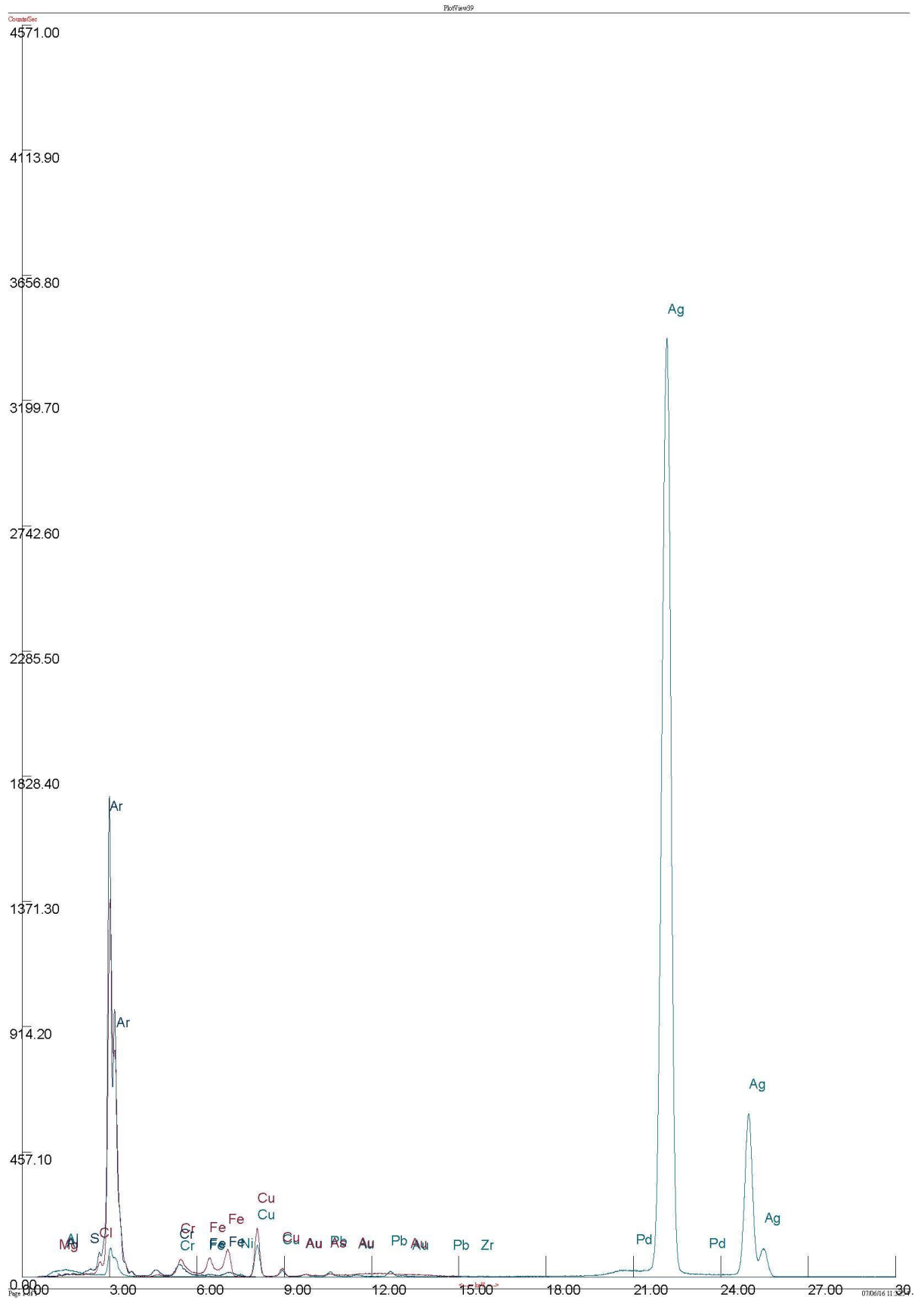


Abb. 45: Spektrum der Messung 1349 auf der nicht-vergoldeten Aussenseite des Röllbechers.

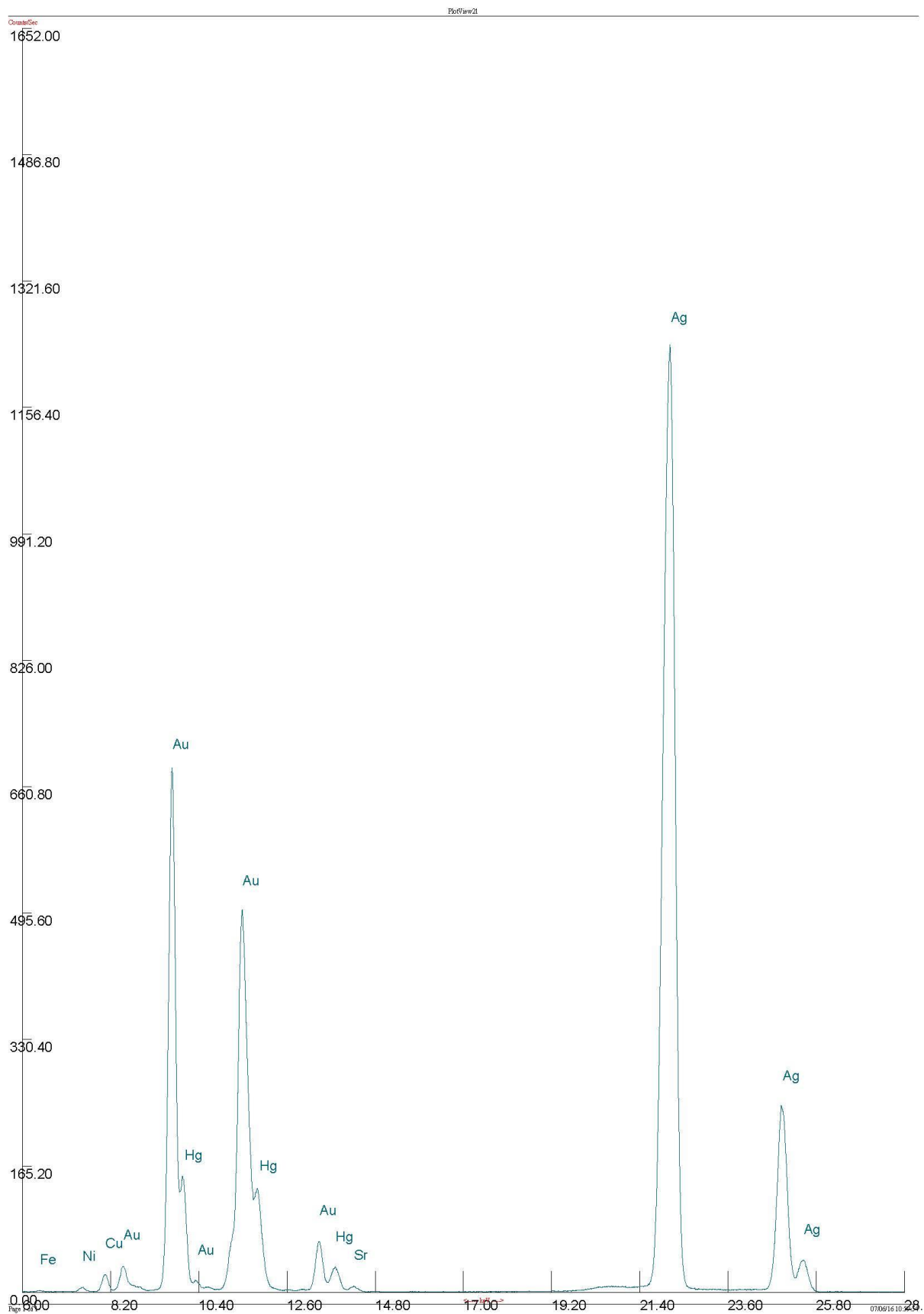


Abb. 46: Spektrum der Messung 1358 auf dem Bauch des Steigenden Löwen.

Interpretation

Mit Hilfe der Spektren wird klar, dass das im «general metal» Modus detektierte Wolfram und Phosphor ein Interpretationsfehler des Gerätes ist. Tatsächlich handelt es sich um Gold, dessen Peaks sich an den selben Stellen wie die von Wolfram und Phosphor befinden. Aus diesem Grund wurden für die Interpretation die Werte des «precious metal» Modus verwendet.

Mit den Spektren kann auch Quecksilber nachgewiesen werden, welches auf feuervergoldeten und durch Elektrolyse vergoldeten Oberflächen nachgewiesen werden kann¹²⁷.

Der hohe Goldanteil im Messbereich entsteht wahrscheinlich durch die geringe Eindringtiefe ins Material. Im analysierten Bereich macht die Vergoldung einen grösseren Anteil aus. Auf der silbernen Oberfläche des Röllibechers wurde weniger als 1 % Gold detektiert (siehe Tabelle 13, S. 66). Hingegen ist der Kupferanteil bei allen Messresultaten extrem tief, wenn man in Betracht zieht, dass die Silberlegierungen um 10 % Kupfer enthalten sollten¹²⁸.

Auf der Unterseite des Dohna-Waschbeckens wurde mit 15.6 % ein kleinerer Wert an Gold gemessen als auf den Messpunkten der Oberseite (26-30 %). Möglicherweise war die Unterseite anfangs noch nicht vergoldet, oder die Goldschicht hat durch Abrieb abgenommen. Wie die anderen vergoldeten Stellen wurde auch auf der Unterseite Quecksilber nachgewiesen (siehe Abb. 44).

Beim Vergleich der verschiedenen Messstellen auf dem Becken des Dohna-Waschgeschirrs fällt bei den «precious metal» Werten auf, dass auf der getriebenen Rundung 2 % mehr Kupfer detektiert wurden als auf dem sauberen Rand. Auch die Kupferwerte vom Wyttenbach-Becher (siehe Abb. 25, S. 47) und dem Steigenden Löwen, welche beide nicht von den Trübungen betroffen sind, sind im Bereich von 1.1-1.4 %. Die betroffenen Objekte haben wie die getriebene Stelle des Waschbeckens höhere Kupferwerte im Bereich zwischen 3.2-4.9 %. Beim Goldanteil ist es umgekehrt; beim Wyttenbach-Becher und beim Steigenden Löwen wurde ein Goldanteil von knapp 37-38 % gemessen, bei einer zweiten Messung auf dem Löwen wurden sogar 41.6 % Gold und nur 0.8 % Kupfer gemessen. Der Rand des Waschbeckens hat einen Goldanteil von knapp 30 % im analysierten Bereich. Die vergoldeten Objekte mit den Trübungen haben detektierte Goldanteile von 13.4-26.3 %.

Vermutlich ist der Kupferanteil bei den stabilen Objekten tiefer, weil die Vergoldung dicker ist. Der Kupferanteil nimmt bei einer dickeren Vergoldung verhältnismässig mehr ab als der Silberanteil, weil die Vergoldung auch Silber enthält¹²⁹.

Neben Silber, Kupfer und Gold wurde in Spuren Eisen, Brom, Zinn, Blei, Chrom und Strontium gemessen. Auch Schwefel hat, wie auf dem Spektrum von der Messung 1349 (siehe Abb. 45, S. 68) zu sehen ist, einen kleinen Peak.

REM-, Raman- und FTIR-Analyse der Partikel auf dem Silber

¹²⁷ Lins und Malenka, 2000, S. 277.

¹²⁸ Wyss, 1996, S. 22.

¹²⁹ Selwyn, 2000, S. 33.

Ziel

Das Ziel der Analysen im kunsthistorischen Labor der Hochschule der Künste Bern ist, die chemische Zusammensetzung der gelblichen Partikel auf der Oberfläche zu identifizieren. Zudem soll versucht werden, mehr über die Zusammensetzung der Schleier herauszufinden. Zum Beispiel, ob es sich um rein organische Substanzen handelt, oder ob sie aus Salze aus organischen und anorganischen Stoffen bestehen.

Vorbereitung

Die Proben wurden vom Becken des Dohna-Waschgeschirrs entnommen. Die gelben Partikel wurden zur Probennahme mit Hilfe eines mit destilliertem Wasser befeuchteten Zahnstochers in ein Glasröhrchen gegeben. Da keine Probennahme der Korrosionsschichten möglich ist, wurde mit der Spitze des trockenen Wattestäbchens der Schleier von einer ca. 1 cm² grossen Fläche abgerieben. Zwei der gelben Partikel wurden auf einen Probenträger für das REM gegeben. Die Watte wurde über einem Objektträger abgeklopft. Danach wurden die Partikel, die auf das Glas fielen, ebenfalls auf den Probenträger für das REM-Mikroskop gegeben. Von diesen Partikeln waren zwei metallisch glänzend. Die Proben wurden danach durch ein Mikroskop fotografiert (siehe Abb. 47). Von den sternförmigen und den metallisch glänzenden Partikeln wurden Bilder mit Multifokus für mehr Tiefenschärfe erstellt (siehe Abb. 8, S. 21, sowie Abb. 48).

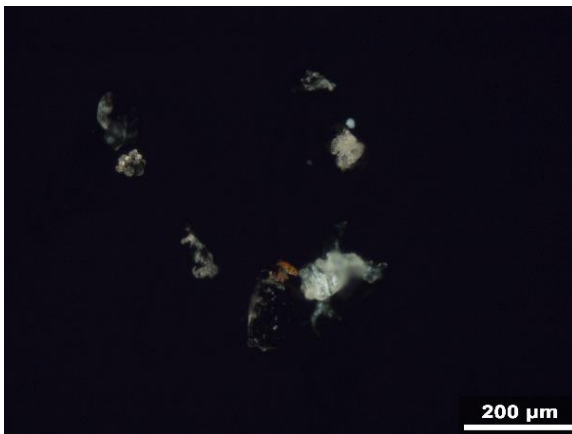


Abb. 47: Partikel, die aus der Watte fielen. ©HKB

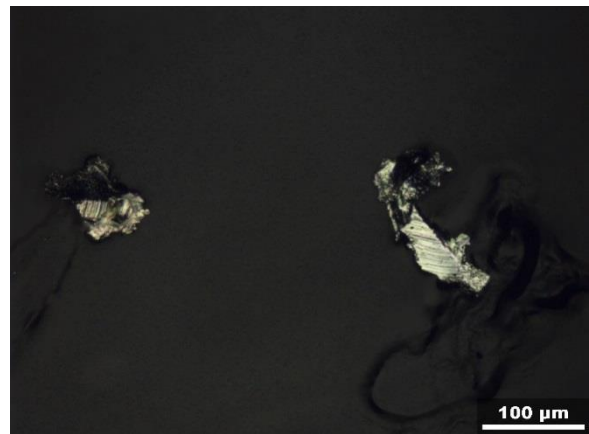


Abb. 48: Metallisch glänzende Partikel, die aus der Watte fielen. ©HKB

REM Durchführung

Nach dem Mikroskopieren wurden die Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Von den sternförmigen Partikeln wurde erst ein REM-Bild gemacht, danach wurden zwei Punkte gewählt und auf die elementare Zusammensetzung untersucht.

REM Resultate

Die sternförmigen Partikel haben durch das REM-Mikroskop einen gleichmässigen Grauton, was darauf schliessen lässt, dass es sich um ein homogenes Material handelt. Die Partikel haben ein starkes Kohlenstoffsignal, dazu Sauerstoff und Stickstoff. Auf den Partikeln hat es noch kleinere Teilchen, welche ein stärkeres Sauerstoffsignal haben. Neben diesen Hauptkomponenten sind Silizium, Aluminium, sowie Alkali- und Erdalkalimetalle im Spektrum. Die Partikel von der Watte haben ähnliche Zusammensetzungen ausser einem Partikel mit einem starken Siliziumsignal und den zwei metallisch glänzenden Partikeln aus Aluminium (siehe Abb. 49-57).

REM Interpretation

Die sternförmigen Partikel sind eine organische Substanz, welche mit Raman oder FTIR klarer identifiziert werden kann. Die Partikel von der Watte sind vermutlich nicht Bestandteil des Schleiers, trotzdem geben sie darüber Auskunft, welche Elemente auf der Oberfläche dieses Objektes zu finden sind. Möglicherweise sind einige Partikel auch nur Verschmutzungen der Watte.

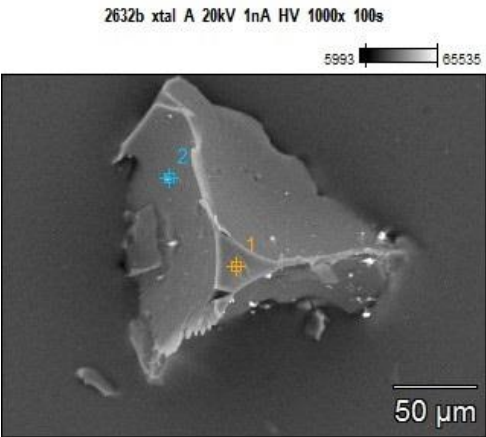


Tabelle 14: Angaben zur REM-Aufnahme.

Image Name:	2632b xtal A 20kV 1nA HV 1000x 100s
Image Resolution:	1024 by 768
Image Pixel Size:	0.28 µm
Acc. Voltage:	20.0 kV
Magnification:	1045
Detector:	UltraDry

Abb. 49: REM-Aufnahme mit Messpunkten.
©HKB

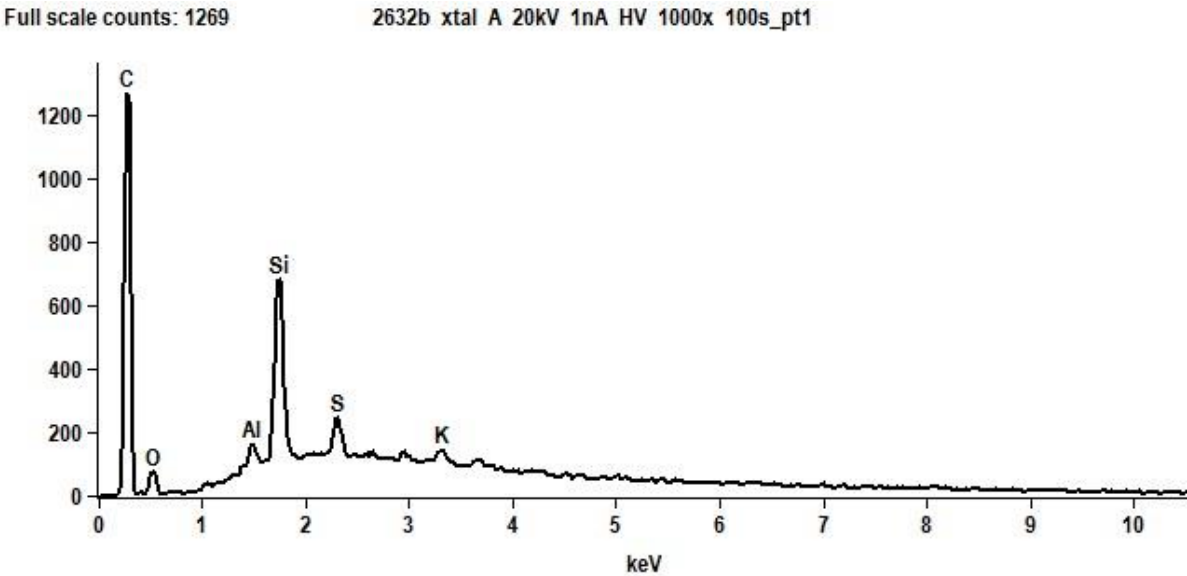


Abb. 50: Spektrum des ersten Messpunkts (gelb auf dem Bild, siehe Abb. 49). ©HKB

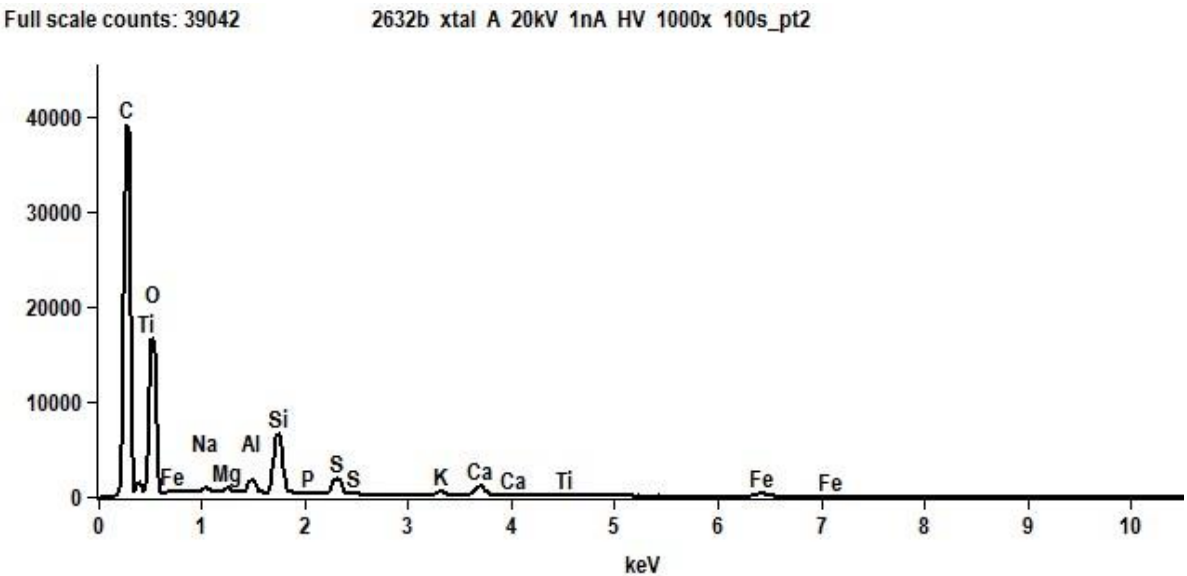


Abb. 51: Spektrum des zweiten Messpunkts (blau auf dem Bild, siehe Abb. 49). ©HKB

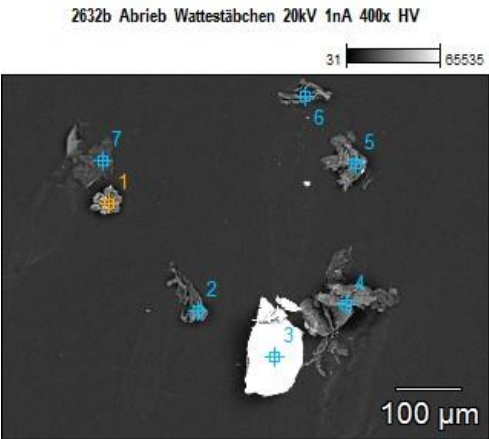


Tabelle 15: Angaben zur REM-Aufnahme.

Image Name:	2632b Abrieb Wattestäbchen 20kV 1nA 400x HV
Image Resolution:	1024 by 768
Image Pixel Size:	0.74 µm
Acc. Voltage:	20.0 kV
Magnification:	400
Detector:	UltraDry

Abb. 52: REM-Aufnahme der Partikel, die aus der Watte fielen, mit Messpunkten.  HKB

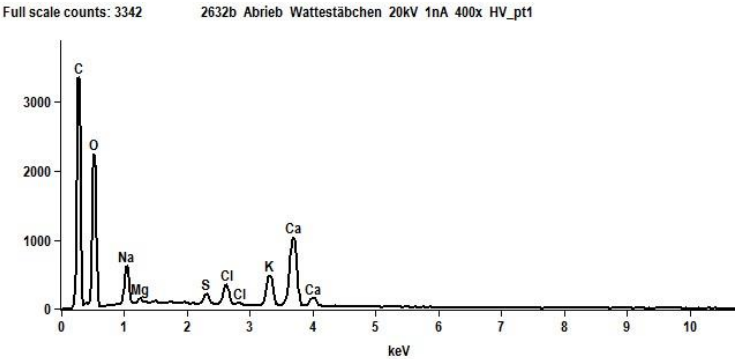


Abb. 53: Spektrum des ersten Messpunkts (siehe Abb. 52).  HKB

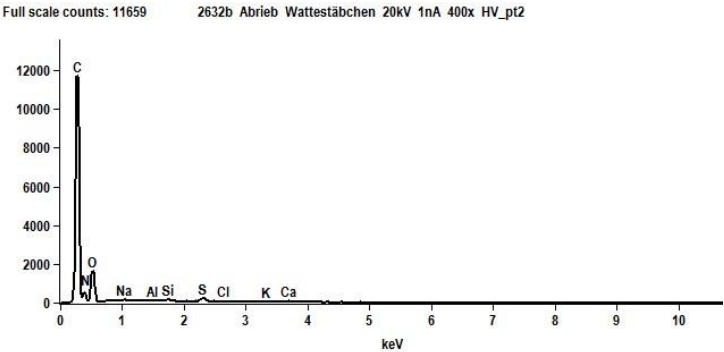


Abb. 54: Spektrum des zweiten Messpunkts (siehe Abb. 52).  HKB

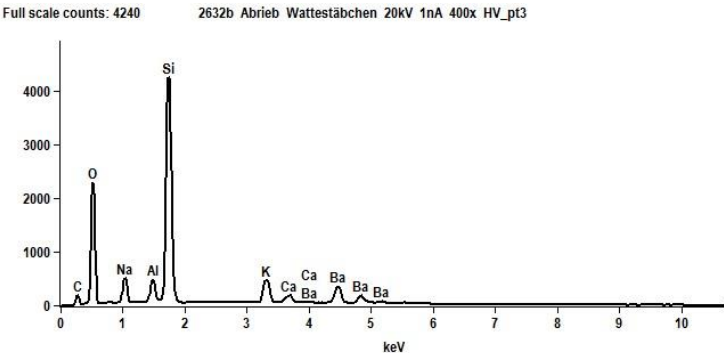


Abb. 55: Spektrum des dritten Messpunkts (siehe Abb. 52).  HKB

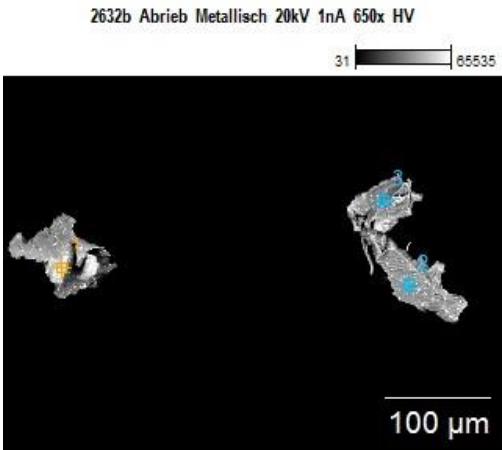


Tabelle 16: Angaben zur REM-Aufnahme.

Image Name:	2632b Abrieb Metallisch 20kV 1nA 650x HV
Image Resolution:	1024 by 768
Image Pixel Size:	0.46 µm
Acc. Voltage:	20.0 kV
Magnification:	650
Detector:	UltraDry

Abb. 56: REM-Aufnahme der metallischen Partikel aus der Watte mit Messpunkten. ©HKB

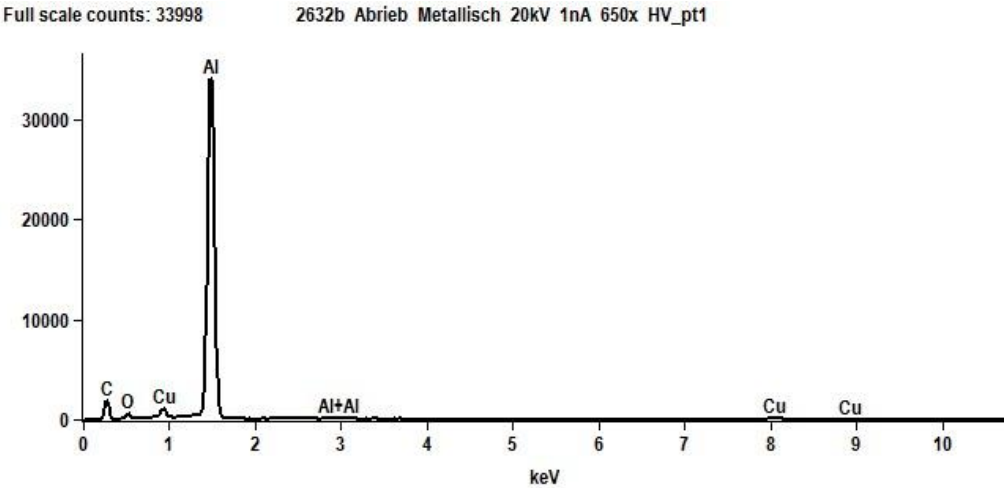


Abb. 57: Spektrum der Messung auf dem ersten Punkt (siehe Abb. 56). ©HKB

Raman-Analyse

Die Partikel auf dem Probenträger für die REM-Spektroskopie wurden direkt unter dem Raman untersucht, um herauszufinden um welche organische Substanz es sich handeln könnte. Verschiedene Wellenlängen und Intensitäten wurden ausprobiert, doch es konnte kein Spektrum gewonnen werden.

FTIR-Analyse

Nach den Analysen mit dem REM und Raman wurde ein neues Partikel mit dem FTIR analysiert. Das Resultat ist das Spektrum eines Polyurethans (siehe Abb. 58, vgl. auch Abb. 59).

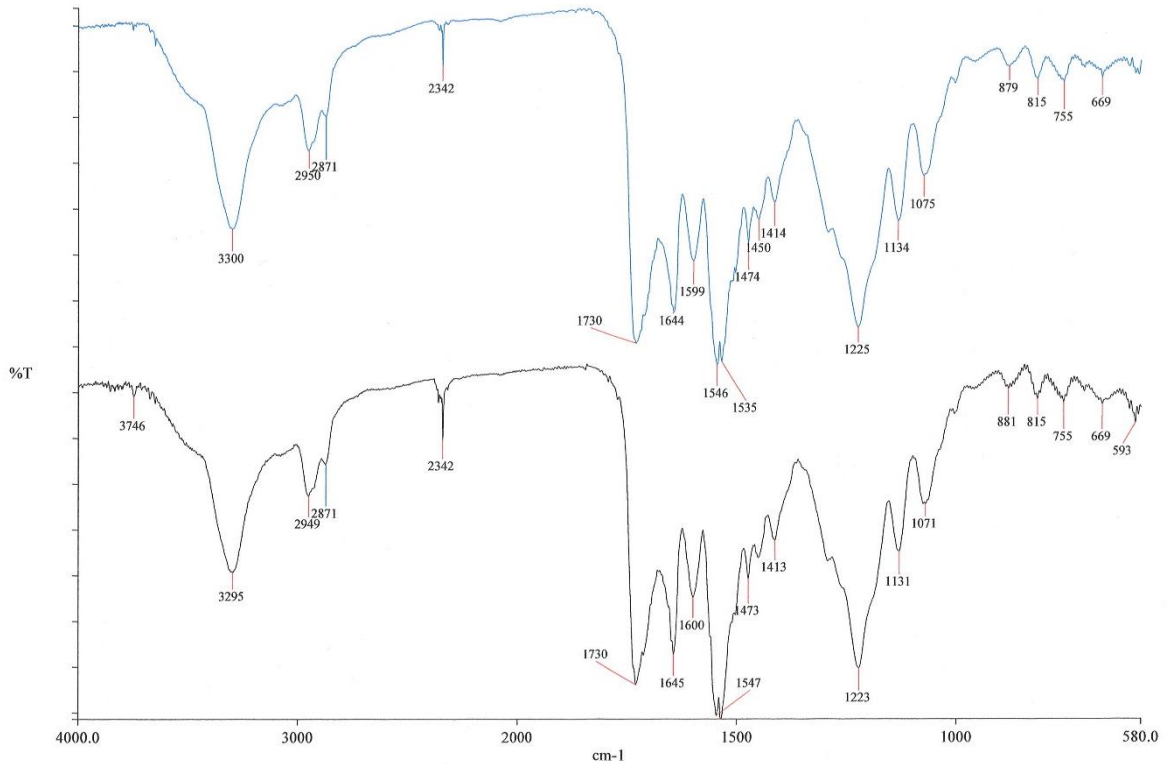


Abb. 58: Zwei Spektren von der Analyse der sternförmigen, gelblichen Partikel auf dem Dohna-Waschgeschirr. ©HKB

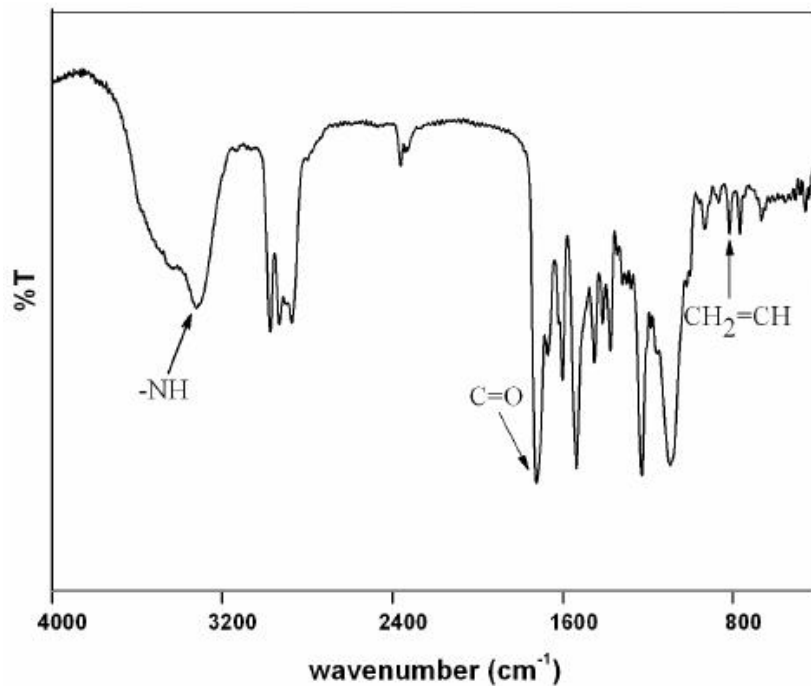


Abb. 59: Referenzspektrum von einem Polyurethan. ©ResearchGate

Anhang 8: Material und Geräte

Analysen/Untersuchungen

Tabelle 17: Geräte von der Haute école Arc (HE-Arc), von der Hochschule der Künste Bern (HKB) und vom Bernischen Historischen Museum (BHM), die für Analysen und Untersuchungen benutzt wurden.

HE-Arc	
Auflichtmikroskop	Olympus® SZ61 mit Olympus® SC50 Kamera-Aufsatz
Datenlogger	Testo® 175H1
Digitales Handmikroskop	Dino-lite®
FTIR	Thermo Fisher Scientific® Inc.: Nicolet® iN 10 MX mit Germanium tip ATR und einer Auflösung von 4 cm ⁻¹ .
Lichtmikroskop	Zeiss® Axiolab mit Olympus® SC50 Kamera-Aufsatz
Lux-Meter	Elsec® 775c UV – IR Logger
XRF	Thermo Scientific® Niton XL3t GOLDD+
HKB	
EDS	Thermo Scientific® SDD 30x30mm
FTIR	PERKIN ELMER® System 2000 FT-IR
Lichtmikroskop	
Raman	Renishaw® in Via Raman Microscope
REM	Zeiss® EVO MA10
BHM	
Auflichtmikroskop	

Oddy-Test

Sterlingsilber
 Kupfer
 Blei
 DURAN® GLS 80® Laborflasche, Weithals mit GLS 80® Gewinde, 500ml
 DURAN® Becher
 Kupferdraht
 Mikrosandstrahlgerät
 Trockenschrank Salvis Vacucenter®
 Ultraschallbad
 Pipette
 Zahnbürste
 Aceton
 Demineralisiertes Wasser
 Biloxit® Körnung Nr. 320
 Ortimax® VP 3/A Ultraschallreiniger Konzentrat 1:20
 Silbag® Silberschaum