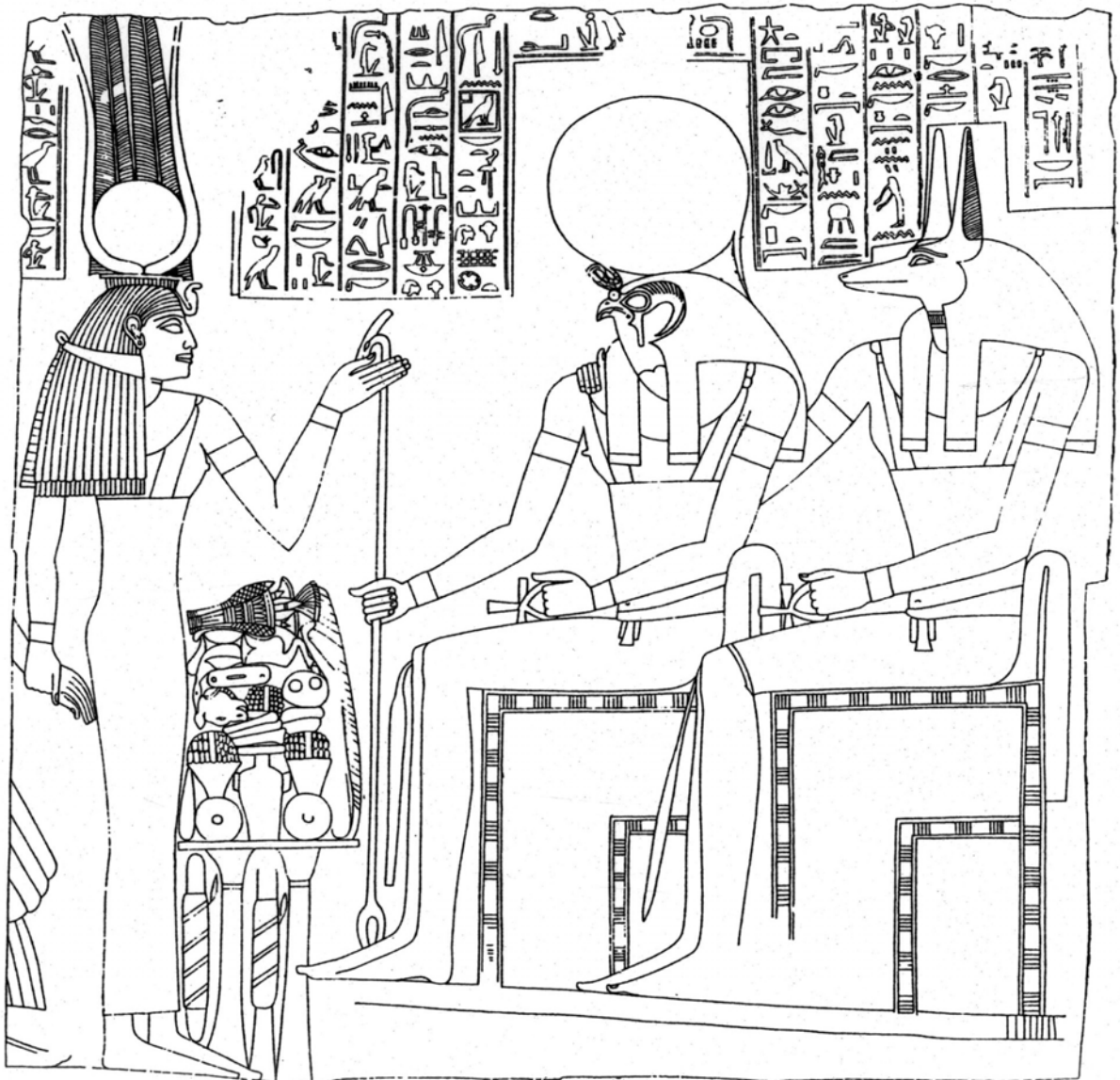


Die Nachkonservierung eines mit flüssigem Nylon (Calaton®) konservierten ägyptischen Kalksteinreliefs



KARIG, 1968, S33.

Urs Lang
Vorgelegt am 15.09.2006

Danksagung

Meiner Mentorin

Dr. Christine Bläuer-Böhm, Konservierungsnaturwissenschaftlerin, Dr. phil. nat. Mineralogin,
Direktorin des Labors Zürich des Expert-Centers für Denkmalpflege.

Sowie meinem Praktikumsleiter

Rolf Fritschi, Konservator-Restaurator am Archäologischen Institut der Universität Zürich.

Für ihre Zeit, Geduld und Hilfe sowie ihre theoretische und praktische Unterstützung, mit der sie mich in dieser Arbeit begleitet haben und ohne welche meine Diplomarbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Dem **Archäologischen Institut der Universität Zürich** und ihren **Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern**, für ihre grosszügige Hilfe, die Bereitstellung des Objektes, der Räumlichkeiten und der Materialien.

Meinen verantwortlichen Dozenten

Valentin Boissonnas, Metalldozent an der Haute Ecole d'Arts Appliqués ARC, Fachbereich
Konservierung-Restaurierung, La Chaux-de-Fonds.

Nathalie Ducatel, Verantwortliche der Haute Ecole d'Arts Appliqués ARC, Fachbereich
Konservierung-Restaurierung, La Chaux-de-Fonds.

Robin Amacher, Ingénieur EPF en science des matériaux, Mitarbeiter am Expert-Center für
Denkmalpflege Lausanne.

Adam Krzystek, Eidg. Dipl. Chemielaborant (HFP), Mitarbeiter am Expert-Center für Denkmalpflege
Zürich.

Steffen Müller, Anwendungstechnischer Berater der Konica Minolta Sensing Europe B.V., Swiss
Branch Dietikon.

Dr. Roger Rütli, Dr. sc. nat. (Ph.D.), Metamorphic Geology, ETH Zürich, Wissenschaftlicher
Mitarbeiter der Schweizerischen Geotechnischen Kommission.

Für die durchgeführten Analysen, ihre Zeit und Hilfsbereitschaft.

Gisela Engelhardt, Konservatorin-Restauratorin des Ägyptischen Museums und Papyrussammlung
Berlin.

Werner Kramer, ehemaliger Konservator-Restaurator am Landesmuseum Zürich.

Hanspeter Marty, Konservator-Restaurator am Kunsthaus Zürich.

Paul Pfister, ehemaliger Konservator-Restaurator am Kunsthaus Zürich.

Dave Smart, Konservator am Cleveland Museum of Art.

Wolf Cristian Welsch, ehemaliger freischaffender Konservator-Restaurator.

Für ihre Zeit und Hilfsbereitschaft bezüglich der Nachforschungen zur Geschichte des Objektes.

Des Weiteren:

Mirjam Balsiger, Konservatorin-Restauratorin am Landesmuseum Zürich.

Julita Beck, Chemiedozentin an der Haute Ecole d'Arts Appliqués ARC, Fachbereich Konservierung-Restaurierung, La Chaux-de-Fonds.

Paul Bossart, Besitzer des Natursteinwerks Bossart AG.

Olivier Guyot, freischaffender Konservator-Restaurator.

Ph.D. Daniel Weissbart, Equipment Management & Product Information Coordinator bei MP Biomedicals.

Für ihre Hilfe bei dieser Arbeit.

Meiner **Familie** und meinen **Freunden** für ihre Unterstützung.

Zusammenfassung

Am Archäologischen Institut der Universität Zürich befindet sich ein ägyptisches Kalksteinrelief aus der frühen Regierungszeit von Ramses II. Das Objekt wurde ursprünglich vom Kunsthaus Zürich anfangs der 60er Jahre aus dem Kunsthandel angekauft und wurde bis in die 70er Jahre in der Ausstellung des Kunsthauses präsentiert. Nach dem Auftreten von Salzausblühungen wurde eine Entsalzungsbehandlung in einem Bad aus demineralisiertem Wasser unternommen. Dabei entstanden erneute Schäden, welche zum Abbruch der Behandlung führten.

1984 wurde das Objekt in die Sammlung des archäologischen Institutes der Universität Zürich übernommen. Die im Entsalzungsbad entstandenen Schäden erlaubten es nicht, das Objekt ohne restauratorische Massnahmen erneut auszustellen. Die vorhandene Problematik umfasste eine zum Teil stark ausgeprägte Schollen- und Schuppenbildung an der Gesteinsoberfläche und tiefer liegende Rissbildungen mit teilweisen Fragmentablösungen.

Ein weiteres Problem, welches sich erst nach der Behandlung bemerkbar machte, war die Verwendung von flüssigem Nylon (Calaton® CB) für die Oberflächenkonsolidierung vorgängig zur Entsalzungsbehandlung.

Der oberflächlich aufliegende Film aus flüssigem Nylon ist inzwischen komplett irreversibel und hat sich stellenweise von der Oberfläche abgelöst. Das Relief ist heute in einem stabilen Zustand und die Beschädigungen haben in den letzten 22 Jahren nicht zugenommen.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zur Sicherung der fragilen Bereiche des Reliefs zu finden. Des weiteren sollte ein Ausstellungskonzept eruiert werden, welches erlaubt, das Relief erneut in der Sammlung des archäologischen Institutes auszustellen.

Als erstes wurden Abklärungen am Objekt getroffen und die notwendigen Interventionen eruiert. Es wurde dabei festgestellt, dass das Objekt durch Schollenbildung in einem stellenweise sehr fragilen aber dennoch stabilen Zustand ist. Der wasserlösliche Anteil an Ionen im Stein ist sehr tief und Tonminerale konnten nicht festgestellt werden. Dies bedeutet, dass die Entsalzungsbehandlung erfolgreich verlief und das Relief heute praktisch salzfrei ist.

Für die nötigen Behandlungen am Objekt wurden verschiedene Produkte in Erwägung gezogen. Es sind dies die Klebstoffe Paraloid® B72, Primal® AC 33, Lascaux® 498 HV, Acronal® 500 D, Klucel® E, Störleim und Hasenleim. Diese wurden verschiedenen Tests zum Glanzverhalten und zur Farbveränderung, zur Klebekraft, zum Auftreten von Spannungen während des Trocknens, zum Alterungsverhalten und zur Verträglichkeit der Produkte mit flüssigem Nylon unterzogen.

Dabei zeigten die Produkte Primal® AC 33 und Paraloid® B72 die besten Resultate. Nach weiteren erfolgreichen Versuchen auf dem Original verwendete man für die Klebung der vorhandenen Schuppen und Schollen Primal® AC 33 und die tiefer liegenden Risse behandelte man mit Paraloid® B72. Die Sicherung des Objektes ist noch nicht abgeschlossen, doch verlaufen die Arbeiten sehr zufrieden stellend.

Das erarbeitete Ausstellungskonzept konnte auf Grund der noch nicht beendeten Behandlung des Objektes noch nicht ausgeführt werden. Das Ausstellungskonzept sieht vor, das in vier Teilfragmente

zerlegte Kalksteinrelief erneut in senkrechter Position in der Ausstellung des Museums des archäologischen Institutes zu präsentieren. Hierfür werden die Relieffragmente mit Araldit® XW 396 (2020) auf einen robusten aber sehr leichten Träger (Wabenplatte) geklebt.

Um die Reversibilität der Klebung zu ermöglichen, wird die zu klebende Rückseite des Reliefs mit Paraloid® B72 isoliert. Für die Abklärung der Realisierbarkeit wurden erfolgreiche Versuche durchgeführt. Eine Testreihe hat ergeben, dass dieses Vorgehen eine reversible und dennoch genug starke Verklebung des Objektes mit dem Träger ergibt.

Résumé

L'Institut d'Archéologie de l'Université de Zürich possède un relief en pierre calcaire du règne antérieur de Ramsès II. Au début des années 60, l'objet a été acheté par le Kunsthaus Zürich sur le marché d'art. Il a été exposé jusqu'à l'apparition d'efflorescences de sels au milieu des années 70. Suite à ces problèmes de dégradation, l'objet a été mis dans un bain de désalinisation consistant en de l'eau déminéralisée. Pendant ce traitement de désalinisation, de nouveaux dégâts ont apparu et les interventions sur l'objet ont été arrêtées.

En 1984, l'objet a passé dans la collection de l'Institut d'Archéologie de l'Université de Zürich. Les dégâts causés par le bain de désalinisation n'ont pas permis d'exposer le relief dans le musée sans avoir pris des mesures de restauration préalables. La problématique du relief consistait en une surface contenant des plaques de pierre très fragiles, des fissures profondes et d'une fragmentation partielle.

Un autre problème qui s'est manifesté seulement après le traitement était l'utilisation de nylon soluble (Calaton® CB) pour la consolidation de la surface avant le traitement de désalinisation. Le film de nylon soluble qui couvre la surface de l'objet seulement superficiellement est devenu complètement irréversible et s'est détaché partiellement de l'objet. Aujourd'hui, l'objet est dans un état stable et des nouveaux dégâts n'ont pas apparu pendant les derniers 22 ans.

Le but de ce travail était de trouver une méthode pour consolider les endroits fragiles du relief. En plus, il fallait trouver une solution qui permette d'exposer l'objet de nouveau dans la collection du musée.

Dans un premier temps, on a évalué l'état de conservation de l'objet et les mesures nécessaires pour sa stabilisation. On a constaté que l'objet est dans un état stable mais partiellement fragile, ce qui est dû à la formation de plaques et de fissures profondes.

La part des ions solubles dans l'eau est très basse dans la pierre. Cela signifie que la désalinisation de la pierre a réussi. De plus, on n'a pas constaté des minéraux d'argile.

Pour les traitements nécessaires, différents produits ont été envisagés. Ces produits ont été soumis à différents tests. Les adhésifs testés sont : Paraloid® B72, Primal® AC 33, Lascaux® 498 HV, Acronal® 500 D, Klucel® E, la colle d'esturgeon et la colle d'animal. On a testé la brillance et le

changement de couleur des produits sur une pierre de test (pierre des Lens), le pouvoir adhésif, la création de tensions lors du séchage, le comportement de vieillissement et la compatibilité avec le nylon soluble.

Les meilleurs produits étaient Primal® AC 33 et Paraloid® B72. Après d'autres tests menés avec succès sur l'original, on a utilisé Primal® AC 33 pour le collage des plaques tandis que les fissures plus profondes ont été traitées avec du Paraloid® B72. Le traitement de l'objet n'est pas encore fini, mais les travaux sur l'objet se déroulent avec succès.

Le concept d'exposition n'a pas encore été effectué parce que le traitement de l'objet n'est pas encore terminé. Le concept prévoit l'exposition des quatre fragments du relief en position verticale dans la collection du musée. Pour pouvoir réaliser l'exposition, on va coller les fragments avec de l'Araldite® XW 396 (2020) sur un support rigide mais léger.

Pour rassurer la réversibilité du collage, le verso du relief à coller sera isolé avec plusieurs couches de Paraloid® B72. Une série de tests a montré qu'on obtient ainsi un collage fort et réversible de l'objet sur son support.

Abstract

The Archaeological Institute of the University of Zürich possesses an Egyptian Limestone relief from the early reign of Ramses II. The object was bought by the Kunsthhaus Zürich at the beginning of the sixties at the art market and was presented in its collection for several years. After the appearance of salt efflorescence in the middle of the seventies, the object underwent a desalination treatment in a bath of demineralised water. During this period more damage was done to the relief, which led to the interruption of the restoration treatment.

In 1984 the object came into the collection of the Archaeological Institute of the University of Zürich. The damage due to the desalination treatment did not allow displaying the object in the collection without any restoration treatment. The main problems were a partially flaky surface of the object and cracks beneath the surface which endangered the structural stability of the relief. Furthermore several fragmentations occurred during the time when the object was in desalination treatment.

Another problem which occurred only after the treatment was the use of soluble nylon (Calaton® CB) to consolidate the surface of the relief prior to the desalination treatment. The film of soluble nylon which did not penetrate deep into the relief is nowadays completely irreversible and did partially lose its adherence to the surface. Today the limestone relief is in a stable condition and new damage to the object has not occurred during the last 22 years.

The goal of this work was to find a method to secure the fragile parts of the relief. Furthermore it was important to evaluate an exposition concept which enables the display of the object in the permanent exposition of the Archaeological Institute.

First, the overall condition of the object and the necessary intervention steps were evaluated. It was attested that the relief was, mainly due to deep cracks and a partially flaky surface in some areas, in a fragile but nevertheless stable condition. The water soluble part of ions in the stone was very low and

clay minerals could not be found within the structure of the stone. The lack of water soluble ions means that the desalination treatment was a success. Therefore, the object is considered to be salt-free.

For the necessary treatment of the object, several products were taken into consideration. These were: Paraloid® B72, Primal® AC 33, Lascaux® 498 HV, Acronal® 500 D, Klucel® E, sturgeon glue and animal glue. For the evaluation of a suitable product, the adhesives were tested by different kinds of methods. After the application of the adhesive, the test stone (Pierre des Lens), its gloss and colour were examined. Further the adhesive strength, the production of tensile forces during the curing time of the adhesive, the ageing behaviour and the compatibility with soluble nylon were tested.

The products which performed best in all tests were Primal® AC 33 and Paraloid® B72. After successful tests on the original with these two products, Primal® AC 33 was used for the flaky surface. The deep cracks were treated with Paraloid® B72. The treatment of the object has not been finished yet but so far, the ongoing work has been executed to our very satisfaction.

Due to the ongoing restoration work on the object it has not been possible to realise the concept for the display of the relief so far. It is planned to present the fragmentised relief in upright position within the exposition of the museum. Therefore the four fragments of the relief are stuck to a solid but light support with Araldit® XW 396 (2020). In order to enable the removal of Araldit®, the back of the relief is insulated with several layers of Paraloid® B72. This method has been carried out successfully on test stones.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Geschichte des Objektes	3
2.1. Geschichte und ikonographische Betrachtungen	3
2.2. Technische Betrachtungen	10
2.3. Materielle Zusammensetzung	31
2.4. Überlegungen zur Echtheit	32
2.5. Malschichtreste	34
2.6. Herstellung des Reliefs	35
2.7. Zusammenfassung	36
3. Flüssiges Nylon in der Konservierung-Restaurierung	37
3.1. Herstellung und Eigenschaften von flüssigem Nylon	37
3.1.1. Calaton® CA und CB	39
3.1.2. Industrielle Verwendung von Calaton®	40
3.1.3. Flüssiges Nylon anderer Hersteller	41
3.2. Calaton® und vergleichbare Produkte in der Konservierung- Restaurierung	41
3.3. Die durch die Anwendung von Calaton® verursachten Konservierungsprobleme	46
3.4. Abschliessende Überlegungen zu flüssigem Nylon	50
4. Heutiger Zustand des Objektes	52
4.1. Zustand und Konservierungsprobleme des Objektes	52
4.1.1. Betrachtungsweise des Objektes	52
4.1.2. Schadensbeispiele	53
4.1.2.1. Risse	53
4.1.2.2. Brüche	54
4.1.2.3. Schollen	55
4.1.2.4. Schuppen	56
4.1.2.5. Abpudernde Oberflächen	56
4.1.2.6. Film aus flüssigem Nylon	57
4.1.2.7. Mechanische Beschädigungen	58
4.1.2.8. Ergänzungen	59
4.1.3. Schadenskartierungen	60
4.1.3.1. Fragment 1	60

4.1.3.2. Fragment 2	65
4.1.3.3. Fragment 3	68
4.1.3.4. Fragment 4	71
4.2. Analyse des auf dem Objekt angewendeten Calaton®	73
4.2.1. Auswertung.....	75
4.2.1.1. Probe 1	75
4.2.1.2. Probe 2	78
4.2.1.3. Probe 3	80
4.2.1.4. Probe 4	82
4.2.1.5. Künstlich gealtertes flüssiges Nylon.....	84
4.2.2. Untersuchung von auf dem Objekt verwendeten Produkten.....	86
4.3. Analyse des Ionengehaltes im Kalksteinrelief	89
4.3.1. Auswertung.....	91
4.3.1.1. Flüssiges Nylon (Calaton® CA).....	91
4.3.1.2. Ionengehalt der Proben.....	95
4.4. Analyse der chemischen Zusammensetzung des Steines	98
4.4.1. Auswertung.....	99
4.5. Untersuchung mit UV Strahlung	104
4.6. Zusammenfassung und Diagnose.....	105
4.6.1. Film aus flüssigem Nylon	105
4.6.2. Schuppen und Schollen	107
4.6.3. Risse und Brüche	108
4.6.4. Dübellöcher	108
5. Folgerungen für die Behandlung des Objektes.....	109
5.1. Restaurierungskonzept.....	109
5.1.1. Schollen und Schuppen	109
5.1.1.1. Grundsätzliches Vorgehen beim Verkleben.....	109
5.1.2. Risse.....	111
5.1.3. Dübellöcher	112
5.2. Pflege und Aufbewahrung des Objektes in Zukunft.....	112
5.3. Ausstellungskonzept des Museums	112
5.3.1. Präsentationsweise des Objektes in der Ausstellung des Museums und ihre Begründung	112
6. Mögliche Klebemittel.....	114
6.1. Übersicht über die zur Diskussion stehenden Klebemittel.....	115
6.2. Vorläufige Schlussfolgerungen	119
6.3. Testreihen	120
6.3.1. Wahl der Lösungsmittel	121

6.3.2. Spannungsbildung.....	122
6.3.2.1. Auswertung.....	123
6.3.3. Klebekraft	125
6.3.3.1. Auswertung.....	127
6.3.4. Glanz und Farbveränderung	127
6.3.4.1. Auswertung.....	128
6.3.5. Alterungsverhalten und Verträglichkeit mit flüssigem Nylon (Calaton® CA).....	130
6.3.5.1. Auswertung.....	132
6.3.6. Löslichkeit nach dem Altern	134
6.3.6.1. Löslichkeit von natürlich gealtertem Calaton® CB	135
6.3.7. Calaton® CA auf Gestein	136
6.3.8. Schlussfolgerungen	139
6.3.8.1. Hasenleim.....	139
6.3.8.2. Störleim	139
6.3.8.3. Klucel® E.....	140
6.3.8.4. Acronal® 500D	140
6.3.8.5. Lascaux® 498 HV	140
6.3.8.6. Primal® AC 33.....	140
6.3.8.7. Paraloid® B72	141
6.4. Untersuchungen am Stein	141
6.4.1. Tröpfchentest.....	141
6.4.1.1. Vorgehensweise.....	142
6.4.1.2. Tröpfchentest auf Pierre des Lens	143
6.4.1.3. Auswertung.....	144
6.4.2. Tröpfchentest auf Fragment 1	145
6.4.2.1. Auswertung.....	147
6.4.3. Tröpfchentest auf Fragment 2	149
6.4.3.1. Auswertung.....	150
6.4.4. Tröpfchentest auf Fragment 3	151
6.4.4.1. Auswertung.....	152
6.4.5. Tröpfchentest auf Fragment 4	153
6.4.5.1. Auswertung.....	154
6.4.6. Produktanwendungen auf dem Original	154
6.5. Kompatibilität des Produktes mit den Austellungsbedingungen	155
6.6. Auswahl eines oder mehrerer Produkte	155
 7. Auswahl der Behandlungsmethode	 156
 8. Umsetzung des Ausstellungskonzeptes	 157
 8.1. Wahl des Befestigungssystems	 157

8.1.1. Evaluation eines Trägermaterials	160
8.1.2. Mechanische Befestigung der Platten auf dem Träger	160
8.1.3. Verkleben der Platten auf dem Träger	161
8.1.4. Untersuchungen zur Klebekraft des Isolationsfilmes	163
8.1.4.1. Untersuchung zur Reversibilität und Klebekraft	164
8.1.5. Klebetest und Vorgehensweise	167
8.2. Weiteres Vorgehen	172
 9. Vorgehen und Behandlung	 174
9.1. Behandlung der Dübellöcher	174
9.2. Ergänzungen für die Sicherung des Objektes	179
9.3. Behandlung grosser Risse	180
9.4. Klebung von Schollen und Schuppen.....	182
 10. Schlussfolgerung	 184
 11. Bibliographie	 186
 12. Verzeichnis der Abbildungen.....	 194
 13. Produktliste	 195
 14. Beteiligte Institutionen und Firmen.....	 197

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Am Archäologischen Institut der Universität Zürich befindet sich ein ägyptisches Kalksteinrelief aus einer Kultkammer der frühen 19. Dynastie. Der schlechte Erhaltungszustand des Objektes ermöglichte es jedoch bisher nicht, es in der Ausstellung des Museums zu präsentieren, weshalb das Original in der Ausstellung durch eine Kopie vertreten wird.

Bevor das Relief 1984 in die Sammlung des Archäologischen Institutes gelangte, befand es sich längere Zeit im Besitz des Kunsthhauses Zürich, wo auf Grund von Salzausblühungen Restaurierungsmassnahmen getroffen worden sind. Die Arbeiten beinhalteten unter anderem die Konsolidierung des Reliefs mit flüssigem Nylon und eine Entsalzungsbehandlung.

Die vorgenommenen Eingriffe führten jedoch zur Verschlechterung des Erhaltungszustandes des Reliefs. Während der Behandlung im Entsalzungsbad entstanden ausgeprägte Schäden und die Verwendung von flüssigem Nylon stellte sich nachträglich als Problem heraus, da flüssiges Nylon mit dem Altern seine Reversibilität verliert.

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist es, eine Behandlungs- und Ausstellungsmethode zu finden, welche die Präsentation des Originales in der Ausstellung des Archäologischen Institutes ermöglicht. Die Zerlegung des Reliefs in vier Teilplatten sowie eine zum Teil ausgesprochen fragile Oberfläche hat dies bisher verhindert. Ein wichtiger Aspekt ist zudem die genaue Dokumentation der vielseitigen Geschichte des Grabreliefs. Weiter soll die Problematik der Verwendung von flüssigem Nylon in der Konservierung-Restaurierung aufgezeigt werden.

Für die Evaluation der Behandlungsmethode werden als erstes Abklärungen am Relief getroffen. Diese beinhalten unter anderem eine Analyse des jetzigen Salzgehaltes im Stein und des auf dem Objekt verbliebenen flüssigen Nylons. Nach Aufzeichnung des Objektzustandes und der Evaluation der nötigen Arbeitsschritte für die Sicherung und den Erhalt des Objektes werden auf Proben verschiedene Klebstoffe mit Hilfe von unterschiedlichen Tests auf ihre Eignung auf dem Original untersucht. Zu den Untersuchungen gehören unter anderem Abklärungen zum Glanz- und Alterungsverhalten und der Verträglichkeit mit flüssigem Nylon.

Die verschiedenen auf dem Objekt vorhandenen Probleme stellen unterschiedliche Anforderungen an die zu verwendenden Klebe- und Festigungsmittel. Deshalb kommen unter Umständen mehrere Produkte zur Anwendung. Grundsätzlich wird aber darauf geachtet, die Zahl der verwendeten Materialien so gering wie möglich zu halten, um die Überschaubarkeit der vorgenommenen Eingriffe zu wahren.

In Frage kommende Produkte wurden aus unterschiedlichen Klebstofffamilien ausgewählt. Dabei handelt es sich um Klucel® E, Störleim, Hasenleim, Primal® AC 33, Paraloid® B72, Lascaux® 498 HV und Acronal® 500 D. Von diesen Produkten haben sich insbesondere Primal® AC 33 und Paraloid® B72 in der Gesteinsrestaurierung bewährt.

Abschliessend wird das entwickelte Konservierungskonzept am Original beispielhaft umgesetzt und dabei nochmals auf seine Tauglichkeit hin überprüft.

2. Geschichte des Objektes

2.1. Geschichte und ikonographische Betrachtungen

Bei dem in Zürich vorliegenden Objekt handelt es sich um ein ägyptisches Grabrelief aus der frühen 19. Dynastie. Dies entspricht zeitlich der frühen Regierungszeit von Ramses II¹ und datiert um 1300 v. Chr.² Die Angaben über Jahreszahlen variieren leicht und reichen von 1300 bis 1250 v. Chr.³

Das Objekt stammt als eines von sieben Reliefplatten aus der Kultkammer des Amenhotep (siehe Abb. 1). Dieser war königlicher Schreiber, oberster Vorlesepriester, Vorsteher der Wab-Priester von Sekhmet und Oberarzt.⁴ Begraben war Amenhotep in der Nekropole von Asyut und nicht wie so oft angenommen in der Nekropole von Deir Dronka.⁵ Gefunden wurde das Grab im Dezember 1913 von Ahmed Bey Kamal im Auftrag von Said Bey Khashaba, welcher die Grabung finanzierte.⁶ Bey (später Pascha) Khashaba war ein lokaler Geschäftsmann und Liebhaber von Antiquitäten, welcher die Reliefplatten in seinem privat eingerichteten Museum in Asyut ausstellte. In diesem Museum verblieben die Reliefplatten für lange Zeit und waren eine der Hauptattraktionen der Ausstellung.⁷ Diese werden in einem ägyptischen Reiseführer aus dem Jahre 1929 wie folgt erwähnt: Asyut: „Close to the post office, in a side-street of the Sharif el-Mahatta, which diverges W. from the square, ist the Egyptian Museum of Saiyid Khashaba Pasha, a wealthy resident of Asyut, who excavated ancient cementries at Asyut and Mir in 1910-1914. Adm. on application at the owner's private house in the Manshiya quarter.“⁸ Danach weiter: „Room to the left: fine reliefs from a tomb of the 19th Dynasty. The deceased and his relatives in the presence of the gods of the dead.“⁹ Über die Ausgrabungskampagne von 1913/1914 in der Nekropole von Asyut existiert nur eine relativ knappe Übersicht über die Fundstücke, die in das Museum von Asyut gelangten. Auch nur minimale Angaben über die Fundumstände, die einzelnen Grabanlagen und die Ausmasse der Nekropole sind nicht existent.¹⁰ Die Sammlung wurde 1956/1957 nach der Ermordung Khashaba Pashas aufgelöst.¹¹ Die Reliefplatten sind nun über zwei Kontinente, drei Länder und vier Städte zerstreut (siehe Abb. 1). Wie die Objekte nach der Auflösung des Museums in den Kunsthandel gelangten, ist leider nicht bekannt. Die Reliefplatte in Zürich wurde 1963 vom Kunsthaus Zürich bei der Galerie Heidi Vollmoeller am Limmatquai 16 in Zürich gekauft.¹² Das Toledo Museum of Art kaufte sein Fragment bei Spink & Son in London.¹³ Das ägyptische Museum in Berlin kaufte seine Grabplatten ebenfalls

¹ BERMAN, 2002, S250.

² SETTGAIST, 1967, S75.

³ GEMPELER, 1976, S19.

⁴ BERMAN, 2002, S250.

⁵ VAN DE WALLE, 1974, S123.

⁶ KARIG, 1968, S27.

⁷ BERMAN, 2002, S250.

⁸ BAEDEKER, 1929, S227.

⁹ *Dito.*

¹⁰ KARIG, 1968, S27.

¹¹ MÜLLER, 1963.

¹² BAUMANN, 1965.

¹³ WITTMANN, 1965.

über die Galerie Spink & Son in London.¹⁴ Das Cleveland Museum of Art kaufte seine Reliefplatte bei Frau Paul Mallon, La Jaille, Chahaignes, Sarth sur Loir, Frankreich.¹⁵ Im Bezug auf die Reise der Objekte in den Kunsthandel schreibt J. S. Karig: „Leider haben die Reliefs seit ihrer Auffindung zum Teil durch Abwittern der Oberflächenschicht, nicht zuletzt aber auch auf ihrem Weg durch den Kunsthandel, erhebliche Beschädigungen davongetragen.“¹⁶



Abbildung 1: Die sieben Reliefplatten in der Gesamtansicht.

Die einzelnen Reliefplatten sind wie folgt verteilt:

Linke Wand, links: Cleveland Museum of Art (Ohio, USA), Inv. 1963.100.

Linke Wand, rechts: Archäologisches Institut der Universität Zürich, Inv. 4403, ehemalg, Kunsthau Zürich, Inv. 1963/36.

Rückwand, oben: Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, Staatliche Museen zu Berlin, Preussischer Kulturbesitz, Inv. 2/63.

Rückwand, unten links: Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, Berlin, Inv. 3/63

Rückwand, unten rechts: Toledo Museum of Art (Ohio, USA), Inv. 62/24

Rechte Wand, links: Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, Berlin, Inv. 1/64

Rechte Wand, rechts: Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, Berlin, Inv. 2/64

Nach: GEMPELER, 1976, S20. Inv. Nr. Arch. Inst.: 332106.

Die Reliefplatte in Zürich verblieb für längere Zeit am Kunsthau Zürich. Heute ist das Objekt in kantonalem Besitz. Das Objekt wurde durch einen Abtausch vom Kunsthau erhalten. Der Kanton Zürich stellte dem Kunsthau Geld für den Kauf eines Kunstwerkes zur Verfügung¹⁷ und erhielt im Gegenzug das Relief und alle archäologischen Objekte des Kunsthaues.¹⁸ Im Ganzen handelte es sich um vierzehn antike Werke, welche sich zuvor im Besitz der Zürcher Kunstgesellschaft befanden und lange Zeit im Kunsthau Zürich ausgestellt worden sind. Die Mehrzahl der Objekte, so auch das ägyptische Flachrelief, war bereits seit 1984 als Dauerleihgabe im Besitz der Sammlung des archäologischen Institutes der Universität Zürich. Mit einem Kantonsratsbeschluss vom 8. Juli 1991 wurden die Stücke in den Besitz der archäologischen Sammlung überführt.¹⁹

¹⁴ ENGELHARDT, 2006.

¹⁵ SMART, 2006.

¹⁶ KARIG, 1968, S30.

¹⁷ Beim vom Kunsthau gekauften Kunstwerk handelt es sich um eine Statue des Künstlers Wilhelm Lehmbruck mit dem Titel Emporsteigender Jüngling. MARTY, Information mündlich mitgeteilt am 08.12.2005.

¹⁸ MARTY, Information mündlich mitgeteilt am 08.12.2005.

¹⁹ ISLER, 1991, S4.

Das ägyptische Relief war von Beginn des Ankaufes bis zum Auftreten von Restaurierungsproblemen in Form einer abpudernden Oberfläche durch Salzausblühungen anfangs der 70er Jahre im Kunsthaus Zürich ausgestellt.²⁰ In der Sammlung des archäologischen Institutes wird momentan eine von zwei Kopien gezeigt, welche 1978/1979 von Werner Kramer angefertigt worden sind.²¹ Die zweite Kopie war lange Zeit zusammen mit den in Berlin vorhandenen Originalen im Ägyptischen Museum in Berlin ausgestellt.²²

In der Kultkammer von Amenhotep wurden auch zwei Kalksteinstatuen von Amenhoteps Sohn Iuny gefunden. Diese befinden sich heute im Metropolitan Museum. Als Ganzes gesehen sind die Objekte aus dieser Fundstätte eines der feinsten privaten Grabensembles aus der frühen Periode von Ramses II.²³

Hans Wolfgang Müller schreibt hierzu: „Der Stil der Figuren, und insbesondere die der Göttin Hathor, erinnert an die fein ausgeführten Hochreliefs König Sethos I und dem von ihm in Abydos errichteten Tempel. Das Grab dürfte um 1275 v. Chr. angelegt worden sein. Die Reliefkomposition dieser Platte ist von grösster Seltenheit, ja sogar einzigartig, da die thebanischen Privatgräber dieser Zeit in Malerei ausgeführte Wandbilder haben und die memphitischen Privatgräber hinsichtlich der Qualität der Wandbilder geringer sind.“²⁴ Weiter heisst es: „Die fein ausgeführten, mit Resten von Bemalung erhaltenen Reliefs sind ein ausgezeichnetes Zeugnis für die Höhe, welche die Flachbildkunst der frühen 19. Dynastie selbst ausserhalb der städtischen Zentren, das heisst in der mittelägyptischen Provinz von Asyut, zu erreichen vermochte.“²⁵

Das Archäologische Institut der Universität Zürich besitzt die rechte Reliefplatte der linken Wand (siehe Abb. 1). Die Kultkammer des Amenhotep konnte anhand der erhaltenen Reliefplatten rekonstruiert werden. Der Raum war 1,53 m breit und mindestens 2,39 m lang, da die Szenen aber an den äusseren Enden zerstört sind, kann mit gut 3 m gerechnet werden. Anhand der oberen Reliefplatte an der Rückwand ist zu erkennen, dass die Decke des Raumes gewölbt war und die Höhe rund 2,4 m betrug.²⁶

Unter den Reliefs befand sich ein Sockelstreifen von ca. 0,55 m Höhe, auf dem in roter und gelber Farbe ein Scheintüornament aufgemalt war. Die Sockelblöcke sind offenbar in Asyut verblieben.²⁷

Die Kultkammer des Amenhotep war der zugängliche Teil seines Felsgrabes gewesen. Die gleichfalls in den Fels geschlagene Sargkammer war von der Kultkammer aus durch einen Schacht oder Gang erreichbar, aber nur für die Durchführung der Bestattung. Danach wurde der Weg dorthin durch Ausfüllen mit Steinen unzugänglich gemacht. Die Kultkammer war von da an der Ort, an dem an

²⁰ PFISTER, Information mündlich mitgeteilt am 17.03.2006.

²¹ KRAMER, 1978.

²² LUCKNER, 2005, S1-14.

²³ ENGELHARDT, 2006.

²⁴ BERMAN, 2002, S250.

²⁵ MÜLLER, 1963.

²⁶ SETTGAST, 1967, S76.

²⁷ KARIG, 1968, S27.

²⁸ KARIG, 1968, S28.

bestimmten Tagen die Opferhandlungen des Totenkultes vollzogen wurden.²⁸ Über die ursprüngliche Anlage des Grabes kann nichts genaueres ausgesagt werden. Es wird vermutet, dass es sich nur um einen Teil eines Familienmausoleums handelt, das von Amenhoteps Sohn Iuny errichtet worden ist. Ein Anhaltspunkt hierfür ist die unterschiedliche Perückendarstellung der verschiedenen Personen auf der linken Wand.²⁹ Dies betrifft die in Cleveland befindliche Platte, auf welcher man sieht, wie die Angehörigen des Grabherren ihm folgen. Auf Grund der Perückendarstellung glaubt J. S. Karig, dass es sich bei der dritten Person, nach Amenhotep und dessen Frau Renenutet, um seinen Sohn Iuny handelt.³⁰ Vergleicht man die Perücken, so lässt sich feststellen, dass Amenhotep immer die (stilistisch ältere) kürzere Perücke trägt. Der mutmassliche Sohn Iuny trägt hingegen eine kunstvollere Perücke, mit langen gedrehten oder geflochtenen Locken. Genau die gleiche Perücke tragen die beiden Statuen, die, mit dem Namen „Iuny, Sohn des Amenhotep“ bezeichnet, ebenfalls in der Kultkammer gefunden wurden und sich heute am Metropolitan Museum in New York befinden.³¹ Iuny war zur Zeit der Entstehung des Grabes mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits ein erwachsener Mann in Amt und Würde. Er lässt seinen Vater in der ehrwürdigen älteren Tracht darstellen, während sich in seinem Habitus der reiche und mit zahlreichen Ämtern begüterte königliche Beamte und Priester offenbart.³²

Auf den beiden Statuen des Iuny wird Amenhotep nebst seinen bereits erwähnten Titeln als königlicher Schreiber, oberster Vorlesepriester und Vorsteher der Wab-Priester auch als Oberarzt bezeichnet. Sein Sohn und Enkel folgten ihm im medizinischen Beruf. Iuny wurde seinerseits Vorsteher der Wab-Priester und Iunys Sohn Khay wurde Oberarzt.³³

Die Reliefplatte des archäologischen Institutes der Universität Zürich zeigt die Göttin Hathor „Herrin des Westens“ (Totengöttin), wie sie den Amenhotep, von dem gerade noch die linke Hand und ein Gewandzipfel sichtbar sind, von links kommend vor den falkenköpfigen Sonnengott Rê und den schakalsköpfigen Totengott Anubis geleitet. Die Göttin trägt auf dem mit der Federkrone geschmückten Haupt die Kuhhörner, welche die Sonnenscheibe, von der eine Schildviper herabhängt, umfassen. Die beiden mit der Shenti bekleideten Götter thronen auf reich verzierten Sesseln, die auf einem niedrigen Podest stehen. Der mit der Sonnenscheibe bekrönte Rê umfasst mit der vorgestreckten rechten Hand das Zepter und hält in der auf dem Oberschenkel ruhenden linken das Anch-Zeichen, das die göttliche Macht über das Leben symbolisiert. Neben Rê sitzt der Totenherrscher Anubis, dessen Rechte auf der Schulter des Rê liegt, während seine Linke das Lebenszeichen hält. Zu Füssen des Rê steht ein kleiner Opfertisch, dessen Aufbau an Broten, Fleischstücken, Früchten und einem abschliessenden Blumenstrauß dem Sonnengott bis über Kniehöhe hinaufreicht (siehe Abb. 2).³⁴

²⁸ SETTGAST, 1967, S75.

²⁹ KARIG, 1968, S28.

³⁰ KARIG, 1968, S30.

³¹ *Dito.*

³² *Dito.*

³³ BERMAN, 2002, S251.

³⁴ GEMPELER, 1976, S18.

Speziell erwähnenswerte Details der Darstellung sind etwa die ausserordentlich fein ausgearbeitete Federkrone der Hathor oder das in unzählige dünne Flechten unterteilte Haar ihrer Perücke. Bemerkenswert erscheint auch ein so unbedeutendes Detail wie das die Haarfülle der Göttin zusammenhaltende Band, über dem sich die einzelnen Strähnen in einer fast unmerklichen Kurve aufstauen, wodurch ihre Weichheit treffend zum Ausdruck kommt. Die Darstellung ist zwar streng stilisiert, zeigt jedoch anhand des beschriebenen Details, wie genau die Naturbeobachtung in die Ausführung des Flachreliefs mit einfloss.³⁵

Die etwas erhöhten und besonders umgrenzten Schriftfelder über den Figuren sind in Kolonnen angelegt. In diesen befinden sich die eingravierten Hieroglyphen. Die Kolonnen sind von unterschiedlicher Länge und das Gesamtbild des Schriftzuges erscheint somit gezackt. Infolge von Ausbrüchen im oberen Reliefrand sind nicht alle Hieroglyphen vollständig erhalten geblieben. Der überlieferte Text auf der Platte in Zürich lautet wie folgt: „Re-Harachte, der die Dat mit seinen beiden Augen erhellt. Wenn du über den Himmel fährst und die Nut (erreichst?), freuen sich die Menschen. Es vollzieht Nut vor dir die Begrüssungszeremonie, um dich zu freuen. Upaut, Herrscher der beiden Länder, Grosser Gott, Herr des Himmels.“³⁶

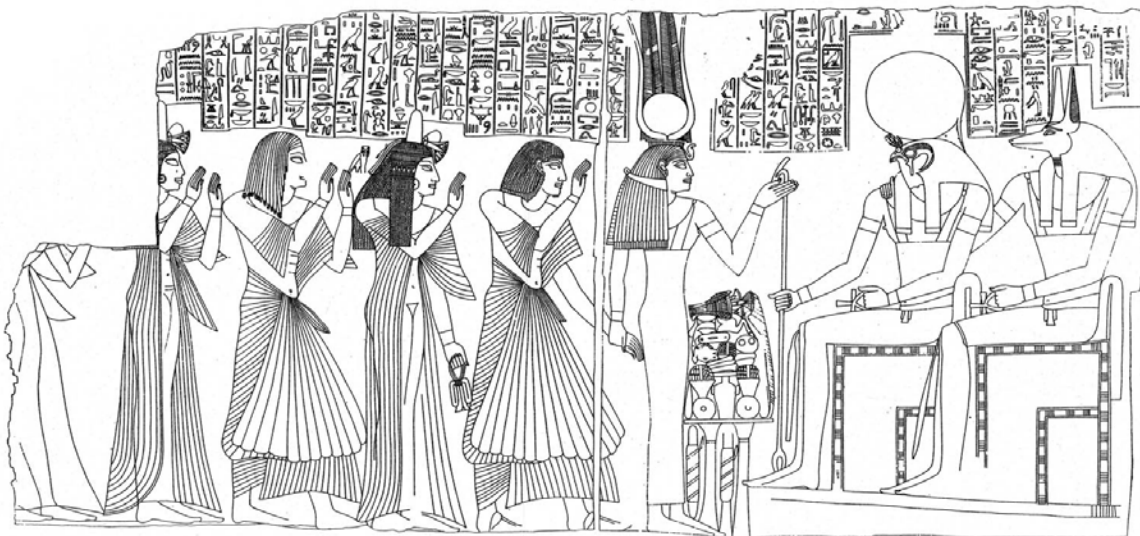


Abbildung 2: Linke Wand in der Gesamtansicht. In Zürich befindet sich der rechts abgebildete Relieftteil. Dieser ist 107 cm breit, 104,5 cm hoch und durchschnittlich 5 cm dick. Die Platte in Cleveland (in der Abbildung links) ist 123 cm breit und 104 cm hoch. Bildquelle: KARIG, 1968, S33.

Links des Fragmentes von Zürich findet die Szene der linken Wand auf der Reliefplatte, welche sich heute am Museum of Art in Cleveland befindet, ihren Fortgang. Die Platte von Cleveland dekorierte einst beim Betreten der Kammer die äussere linke Wandseite und bildete mit dem Relief von Zürich

³⁵ GEMPELER, 1976, S19.

³⁶ KARIG, 1968, S32.

eine Einheit. Die Szene in Cleveland zeigt fünf Figuren, welche sich von links nach rechts bewegen. Die Personen sind in reiche Gewänder gekleidet und nähern sich mit anbetend erhobenen Händen den thronenden Göttern. Die Gruppe wird von Amenhotep, dem Besitzer des Grabes, angeführt. Ihm folgt seine Frau Renenutet. Beide Figuren werden in der oben stehenden Inschrift mit Namen erwähnt (siebte, elfte und siebzehnte Kolonne von links). Die dritte und vierte Figur werden im Text nicht aufgeführt, doch könnte sich hierbei, wie schon erwähnt, um Amenhoteps Sohn Iuny und seine Frau, eine Priesterin, welche ebenfalls Renenutet heisst, handeln. Die hinterste weibliche Figur, welche nur noch partiell erhalten ist und etwas kleiner als die anderen Personen dargestellt ist, gehört sehr wahrscheinlich auch zur Familie.³⁷



Abbildung 3: Die in Cleveland befindliche Reliefplatte.

Bildquelle: BERMAN, 2002, S250.

Auf dem Fragment in Cleveland ist zu lesen: „Worte sprechen zu Hathor, Herrin des Westens, Herrin des Nekropolenbezirkes. Sie spricht zu Osiris, dem königlichen Schreiber, obersten Vorlesepriester und Priestervorsteher, Amenhotep, gerechtfertigt: Komm zum (Totenreich?). Wenn du siehst die Herren (von)...., die deine Bitten erhören und die dir das Totenopfer eine Ehrwürdigen (?) zuweisen, das dem Wennefer dargebracht wird, sagen sie zu dir: Willkommen, Willkommen! Mögest du in Frieden kommen, Seliger, vom „Sitz der Wahrheit“. Sie geben dir Brot für deinen Leib, Wasser für deine Kehle, süsse Luft für deine Nase, Osiris, oberster (Vorlesepriester), Amenhotep, gerechtfertigt. Er sagt: So wahr man selig wird des trefflichen Charakters wegen wird die Seele zum Phönix sich

³⁷ BERMAN, 2002, S251.

verwandeln. Seine geliebte Schwester, Herrin des Hauses, Sängerin des Amun, Renenutet, sie sagt: O ihr Götter, Herren..., vortreffliche Geister.... der Nekropole (?). Ich komme zu dir Herr... Ewigkeit, Osiris, Herrscher des Totenreiches...Luft, Wasser und Weihrauch...Renenutet, gerechtfertigt.“³⁸ (Siehe Abb. 3)

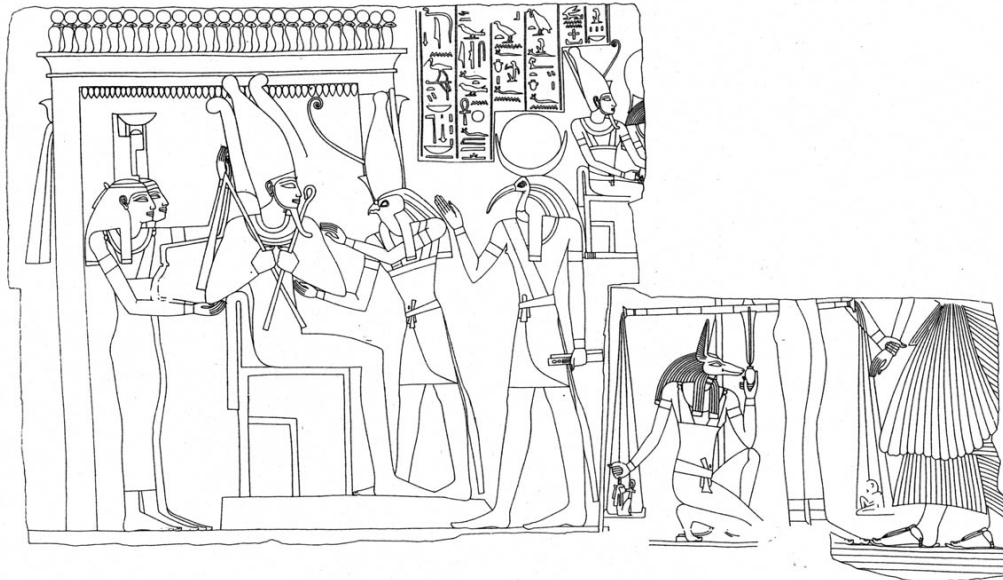


Abbildung 4: Rechte Seitenwand der Kultkammer. Heute befindet sich diese am Ägyptischen Museum in Berlin.
Bildquelle: KARIG, 1968, S31.

Auf der heute in Berlin aufbewahrten rechten Seitenwand der Grabkammer ist das Totengericht dargestellt (siehe Abb. 1 rechts aussen). In dieser Szene wird das Herz Amenhoteps gewogen (Siehe Abb. 4).^{39 40}

³⁸ KARIG, 1968, S34.

³⁹ KARIG, 1968, S28.

⁴⁰ Bei der Wägung des Herzens muss das Herz des Verstorbenen leichter oder gleich schwer wie die Feder der Göttin Maat sein. Ist dies der Fall, so gilt der Verstorbene als gerechtfertigt und kann ins Jenseits übergehen. Ist das Herz aber schwerer, so ist die Seele von Schuld beladen und kann nicht mehr gerettet werden. Dann wird das Herz von der "Fresserin", einem Ungeheuer mit dem Hinterteil eines Nilpferdes, dem Vorderteil eines Löwen und dem Kopf eines Krokodils gefressen und der Tote kann somit nicht weiterleben. Dies galt für die alten Ägypter als die größte Strafe. Aus: <http://www2.rz.hu-berlin.de/nilus/net-publications/ibaes1/Fitzenreiter/text2.html>, konsultiert am 27.02.2006.

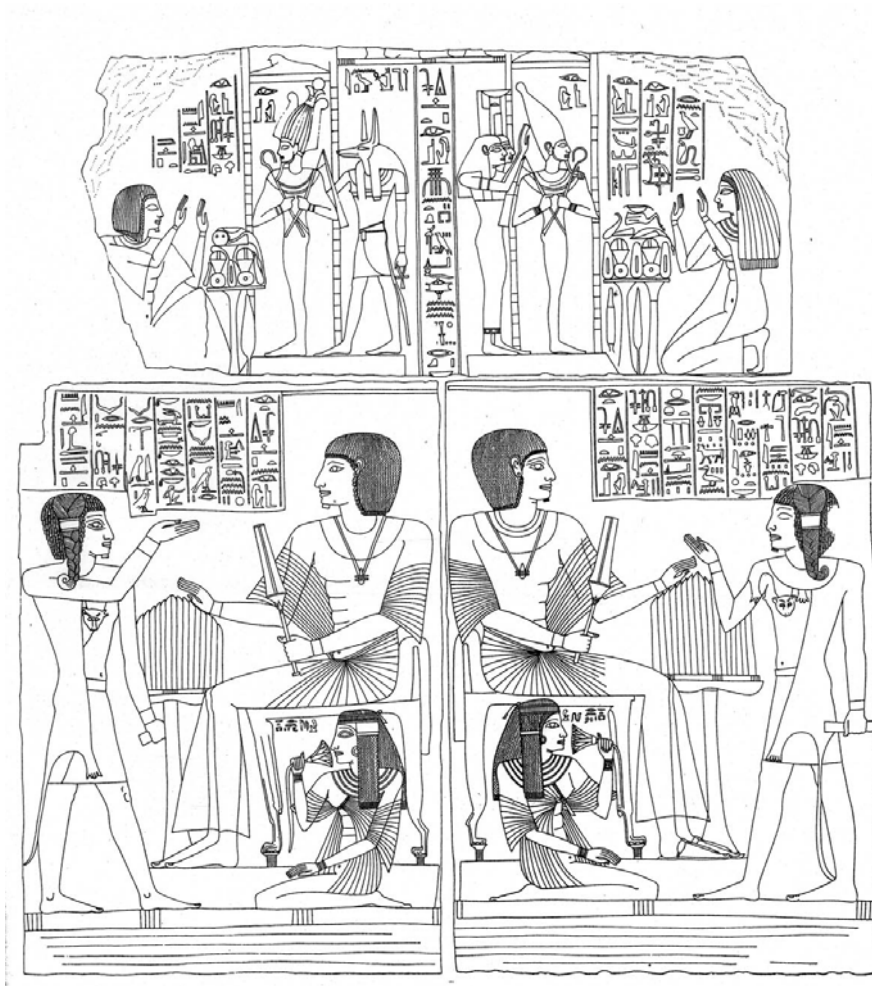


Abbildung 5: Rückwand der Grabkammer

Bildquelle: KARIG, 1968, S29.

Die auf die Museen von Toledo und Berlin verteilten Platten der Rückwand geben im unteren Teil zweimal spiegelbildlich angeordnet den thronenden Grabherrn mit seiner neben ihm kauenden Gemahlin wieder, vor denen ein Priester das Totenopfer vollzieht. Der aus einem durchgehenden Block bestehende obere Teil der Rückwand zeigt zwei durch eine Textzeile getrennte Szenen, in denen der Grabherr beziehungsweise seine Gattin vor einem Schrein knien, in dem Osiris steht. Dieser wird einmal von Anubis, das andere Mal von Isis und Nephtys begleitet (Siehe Abb. 5).⁴¹

2.2. Technische Betrachtungen

Die Reliefplatte in Zürich besteht aus vier Teilfragmenten. Diese Fragmentierung ist teilweise original ägyptisch. In der Mitte des Reliefs befindet sich eine alte Blockfuge, welche sich knapp über der Gürtellinie der beiden Gottheiten durch das ganze Relief zieht. Eine vertikale Fuge verläuft der rechten Kante der unteren linken Fehlstelle entlang nach oben bis zur horizontalen Naht; eine zweite

⁴¹ GEMPELER, 1976, S18.

Vertikalfuge führt über den linken Oberarm der Göttin Hathor und der linken Kante des mittleren Textstreifens entlang nach oben (siehe Abb. 6 und 7).⁴² Alle diese Fugen sind mit grosser Wahrscheinlichkeit original ägyptisch. Hierfür gibt es einige grobe Anhaltspunkte. Die horizontal verlaufende Fuge ist in der Verlängerung auch auf der Platte von Cleveland vorhanden. Hierzu schreibt J. S. Karig: „Die beiden unteren Platten der Rückwand weisen je eine waagrechte Naht (die alte Blockfuge) etwa in Höhe der Augen der sitzenden Frau auf. Durch die Platte der rechten Wand zieht sich ebenfalls eine waagrechte Naht in der Höhe des rechten Blockes. Die übliche waagrechte Fuge ist auch auf der linken Wand wieder sichtbar.“⁴³ Da die waagrechte Fuge auf allen Relieftteilen (mit Ausnahme des oberen Reliefs auf der Rückwand) mehr oder weniger auf der selben Höhe vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reliefplatten von Beginn an zumindest aus zwei Hälften bestanden. Anhand der Bearbeitungsspuren der Seitenwände sind die beiden senkrechten Fugen auch original. Die Bearbeitungsspuren der senkrechten Fugen unterscheiden sich nicht von denen der waagrechten Blockfuge. Eine Einwirkung durch moderne elektrisch betriebene Werkzeuge kann ausgeschlossen werden.

⁴² GEMPELER, 1976, S16.

⁴³ KARIG, 1968, S30.



Abbildung 6: Fragmentierung der Reliefplatte am Archäologischen Institut in Zürich.

Die einzelnen Nummern stehen für die Nummerierung der Fragmentplatten von 1 bis 4. Die folgenden Angaben entsprechen der Höhe, Breite und Dicke der einzelnen Fragmente.

Fragment Nr. 1: H. 53 cm Br. 22 cm T. 5 cm, Gewicht 10kg

Fragment Nr. 2: H. 54 cm Br. 84.5 cm T. 5 cm, Gewicht 39.7 kg

Fragment Nr. 3: H. 50 cm Br. 33 cm T. 5 cm, Gewicht 13.6 kg

Fragment Nr. 4: H. 51 cm Br. 73 cm T. 5 cm, Gewicht 33 kg

Gesamthaft: 104.5 x 107 x 5 cm, Gewicht 96,3 kg

Bildquelle: Kunsthaus Zürich. Die Fotografie wurde vom Kunsthaus von der Galerie Heidi Vollmoeller übernommen. Inv. Nr. Arch. Inst.: 332104.

Die vier Fragmente des Reliefs wurden mit einer Krups Haushaltswaage gewogen. Die Waage trägt ein Mindestgewicht von 100g und ein Maximalgewicht von 130kg. Das Gewicht des grössten und fragilsten Fragmentes wurde geschätzt. Die Rechnung liegt handschriftlich vor. Die Gewichte sind von unten nach oben: 10kg (Fragment 1), 13,6kg (Fragment 3), 33kg (Fragment 4) und 39,7kg (Fragment 2). Das Gesamtgewicht beträgt demnach 96.3 kg (siehe Abb. 6).

Die Kanten des Reliefs sind möglicherweise auch original. Eine klare Ausnahme bildet die untere Kante der linken Seitenwand. Auf ihr sind eindeutig Schnittspuren eines modernen elektrisch betriebenen Werkzeuges zu sehen. Karig schreibt hierzu: „Eine senkrechte Fuge befindet sich unten vor dem Körper der Frau [siehe Abb. 6]. Aus verkaufstechnischen Gründen ist aber im Kunsthandel die senkrechte Fuge in der oberen Blockreihe hinter dem Oberkörper der Göttin (auf Abb. 6 obere

linke Aussenkante) auch durch den unteren Block weitergeführt (siehe Abb. 6 untere linke, rot markierte Aussenkante).“⁴⁴

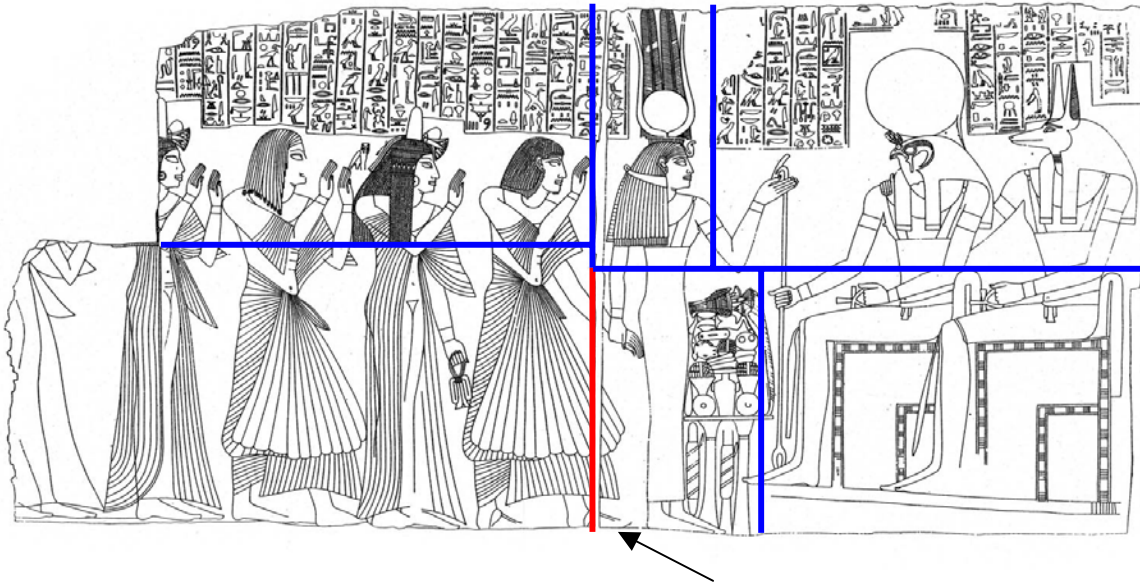


Abbildung 7: Rekonstruktion des Fugenverlaufes auf der linken Wand. Die blauen Linien markieren den originalen Fugenverlauf. Die rote Linie (Pfeil) ist stellvertretend für den Schnitt, welcher aus verkaufstechnischen Gründen zu Beginn der 60er Jahre ausgeführt wurde.

Nach: KARIG, 1968, S33.

In Abbildung 7 ist in blau der originale Fugenverlauf dargestellt. Beim Verkauf der Reliefplatten der linken Wand hatte man die Wahl, die Göttin Hathor, unter Beachtung der natürlichen Fugen, als Ganzes zur linken Wandpartie zu schlagen. Keinen Sinn machte es, den Oberkörper zur rechten Reliefhälfte zu zählen und ihren Unterkörper der linken Wandhälfte zukommen zu lassen. Hätte man das Relief mit Hilfe der natürlichen Fugen aufgeteilt, so wäre die rechte Hälfte bedeutend kleiner ausgefallen. Um dies zu umgehen, wurde die obere Fuge, welche sich hinter dem Oberkörper der Göttin befindet, künstlich verlängert. Das Zersägen des unteren linken Reliefblockes erlaubte es, zwei in etwa gleich grosse Plattenhälften auf dem Kunstmarkt zum Kauf anzubieten. Nun befindet sich die Figur des Amenhotep mit erhobener rechter Hand in Cleveland, die von der Göttin Hathor gehaltene linke Hand hingegen in Zürich.

Des weiteren wurden die Platten bei der Entfernung aus dem Grab sehr wahrscheinlich ausgedünnt. Möglicherweise waren die Platten ursprünglich wesentlich dicker und wurden aus praktischen Gründen für den Abtransport mit einer Schnursäge vom ursprünglichen Kalksteinblock abgetrennt. Schnittspuren, welche auf eine Schnursäge hinweisen könnten, finden sich auf allen vier

⁴⁴ KARIG, 1968, S30.

Teilfragmenten. Auch für eine spätere Ausstellung im Museum von Asyut war ein geringeres Gewicht der Reliefplatten ein wesentlicher Vorteil.

Auf der linken Wand sind zahlreiche Fehlstellen vorhanden. Karig schreibt hierzu: „Vor allem aber sind grosse Teile der Oberfläche in den unteren Partien abgebröckelt und verloren gegangen, zum Teil schon während der Aufstellung in Asyut. So fehlen jetzt völlig: Die Füsse des Anubis, der Ständer des Opfertisches und die daneben stehenden Gefässe, die Unterschenkel und Füsse der Göttin und der untere Teil des Gewandes mit den Füßen des Grabherrn. Bei seiner Gattin ist der auf der linken Körperseite sichtbare gefaltete Überwurf bis zur Höhe des Handgelenkes zerstört.“⁴⁵

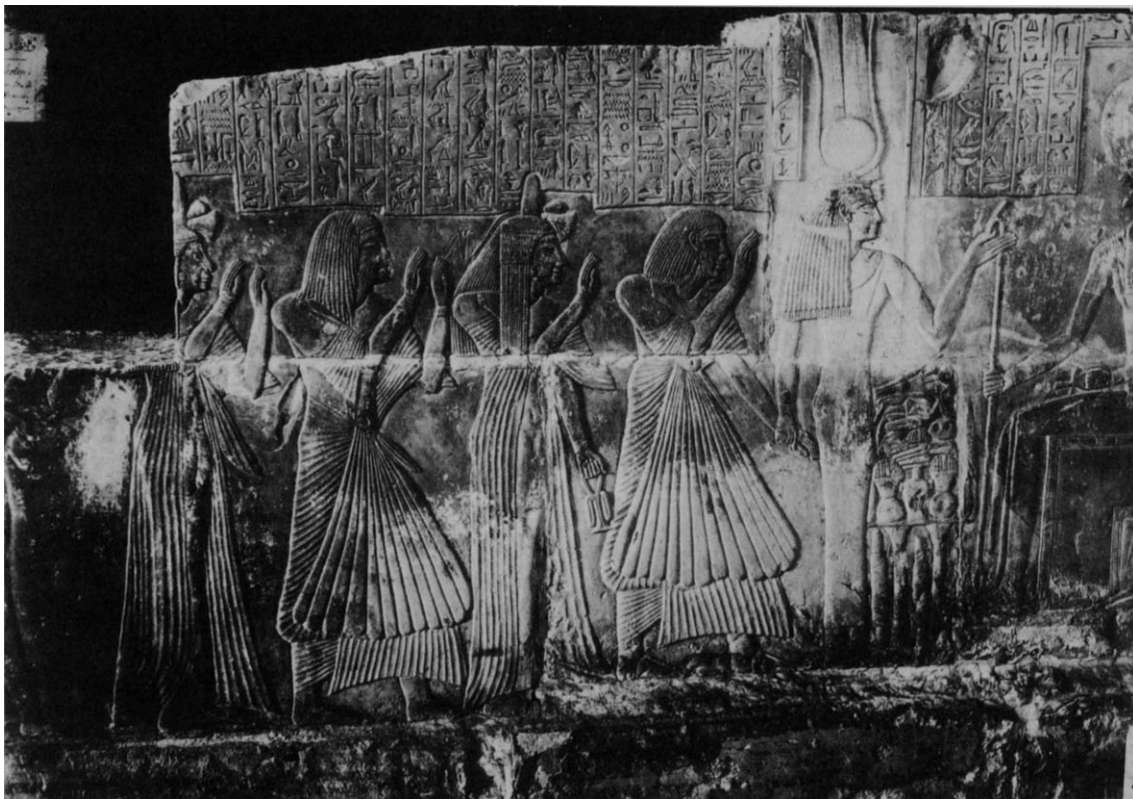


Abbildung 8: Diese Aufnahme (1920-1950) zeigt die linke Seitenwand wie sie im Museum von Said Pascha Khashaba in Asyut ausgestellt war. In der linken oberen Ecke der Abbildung ist noch ein Teil der Museumsbeschriftung in Arabisch zu erkennen. Fehlstellen in den Hieroglyphen und der originale Fugenverlauf sind gut zu erkennen. Das Relief zeigt zu diesem Zeitpunkt keine grossen Fehlstellen und ist in einem sehr guten Zustand.

Bildquelle: BERMAN , 2002, p251.

Diese Fehlstellen waren nicht immer vorhanden. Eine alte Abbildung im *Catalogue of Egyptian Art*⁴⁶ zeigt klar, dass die unteren Fehlstellen des Reliefs in der Anfangszeit der Ausstellung der Reliefplatten in Asyut noch nicht existierten. Auf der Abbildung ist auch der heute verschollene Sockelstreifen klar erkennbar (siehe Abb. 8). Ebenfalls zu sehen sind die einzelnen Fugen der Teilfragmente. Die grossen Fehlstellen im unteren Bereich des Reliefs sind zwar jüngeren Datums, stammen aber aus der Zeit vor der Auflösung des Museums in den Jahren 1956/1957. Die Abbildungen 2 und 7 zeigen

⁴⁵ KARIG, 1968, S30.

⁴⁶ BERMAN, 2002, S251.

die linke Wand, wie sie, auf Grund alter Fotografien (siehe Abb. 8), einst im Museum von Asyut gewesen sein muss. Gewisse Fehlstellen sind auch auf der Rekonstruktionszeichnung (siehe Abb. 2 und 7) schon vorhanden. Diese Fehlstellen sind demnach noch älter und entweder bei der Entfernung der Reliefplatten aus der Kultkammer oder sogar schon vor der offiziellen Entdeckung des Grabes im Jahre 1913 entstanden. Zu diesen frühen Fehlstellen scheinen alle Beschädigungen in den Hieroglyphen zu gehören.⁴⁷

Auf der Fotografie aus den späten 50er oder frühen 60er Jahren ist eine starke Beschädigung im unteren Bereich des Reliefs bereits erkennbar (siehe Abb. 9). Hingegen ist die originale Steinoberfläche in diesen Bereichen auf diesem Bild noch nicht vollständig verloren, und gewisse Strukturen können durchaus noch erkannt werden (siehe Abb. 9). Die Beschädigungen der Hieroglyphenbänder und die Fehlstelle in der Krone Hathors sind auch hier erkennbar. Weiter zu sehen sind die starken und ausgeprägten Beschädigungen im Bereich der Unterschenkel und Füße Hathors, dem unteren Teil des Opfertisches und den Füßen des Anubis. Neu sind die Fehlstellen links neben der Schulter Hathors am linken Rand, zwei kleinere Fehlstellen im Gewand der Göttin Hathor und zwei Fehlstellen in der Sonnenscheibe des Rê. Die starke Beschädigung im Beinbereich der Gottheiten Hathor und Anubis und des unteren Bereiches des Opfertisches muss bereits im Museum in Asyut aufgetreten sein, da die Fortsetzung der Fehlstelle in Cleveland anzutreffen ist (siehe Abb. 1) und demnach kaum nach der Aufteilung der Reliefplatten im Kunsthandel entstanden sein kann.

⁴⁷ Diese finden sich links und rechts der Krone der Göttin Hathor, im unteren Bereich des Hieroglyphenstreifens links der Krone der Göttin, oberhalb der Sonnenscheibe von Horus am oberen Reliefrand, ebenfalls am oberen Reliefrand rechts und links des Kopfes von Anubis und in der rechten oberen Ecke der in Zürich befindlichen Reliefplatte. Ebenfalls zu erkennen sind die beiden kleineren Beschädigungen in den beiden Federn im oberen Bereich der Krone Hathors.



Abbildung 9: Auf dieser Fotografie der späten 50er oder frühen 60er Jahre ist zu erkennen, dass bereits starke Beschädigungen im unteren Bereich des Reliefs vorhanden sind.

Bildquelle: Kunsthhaus Zürich. Die Fotografie wurde von der Galerie Heidi Vollmoeller übernommen. Inv. Nr. Arch. Inst.: 332104.



Abbildung 10: Diese Aufnahme stammt aus den 60er Jahren. Diese Fotografie wurde in einer Publikation aus dem Jahre 1968 abgebildet und ist somit sicherlich nicht jüngerem Datums.⁴⁸ Die Steinoberfläche im Bereich des Opfertisches und der Füße der Beiden Gottheiten Hathor und Anubis wurde konsequent herunter gearbeitet, um eine einheitliche Ergänzung zu ermöglichen. Dabei gingen jegliche Reste an originaler Steinoberfläche in diesen Bereichen verloren.
Bildquelle: Kunsthaus Zürich. Inv. Nr. Arch. Inst.: 332105.

Auf der Abbildung 10 ist zu erkennen, dass weitere Beschädigungen hinzugekommen sind. Eine klare Datierung dieser Fotografie ist leider nicht möglich, doch ist sie mit ziemlicher Sicherheit in den 60er Jahren entstanden. Auf der Abbildung ist zu sehen, dass im Bereich der Füße von Anubis und Hathor die Gesteinsoberfläche mit einem Beiz- oder Schlageisen unter dessen originales Niveau gearbeitet wurde. Die Streiche des Schlageisens sind im Ansatz am unteren linken Rand des Reliefs zu erkennen. Die Abtragung der Reste der originalen Gesteinsoberfläche diente dazu, eine homogene Ergänzung der Fehlstelle zu ermöglichen. Wann und von wem diese restauratorische Massnahme durchgeführt wurde, kann heute nicht mehr gesagt werden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Arbeiten in der Zeit ausgeführt wurden, als sich das Objekt noch im Kunsthandel befand. Es ist sogar anzunehmen, dass die Arbeiten auf dem Relief in Zürich und dem Relief in Cleveland vom

⁴⁸ BAUMANN, 1968, S805.

selben Restaurator ausgeführt wurde. In einem internen nicht publizierten Dokument des Cleveland Museum of Art (CMA) heisst es: „The large area filled flush to the surface on the lower proper right proved to be an area of surface loss. Removal of the plaster revealed numerous flat chisel marks suggesting that the area had been retooled after the surface was damaged, probably to create a better surface for filling.“⁴⁹

Die Restaurierungsart der Fehlstelle im Fussbereich des Amenhotep ist identisch mit den in Zürich vorhandenen Fehlstellen. Es ist eher unwahrscheinlich, dass zwei voneinander unabhängige Restauratoren eine identische Restaurierungsweise verwenden würden.

Abgebrochene Teilfragmente, welche geklebt und ergänzt wurden, können auf der Abbildung 10 (60er Jahre) keine erkannt werden. Dies lässt vermuten, dass in den 60er Jahren noch keine Brüche existierten. Unter Umständen sind bereits vorhandene Brüche retuschiert worden und auf der Abbildung nicht zu erkennen.

⁴⁹ GRIFFIN, 1999, S1.

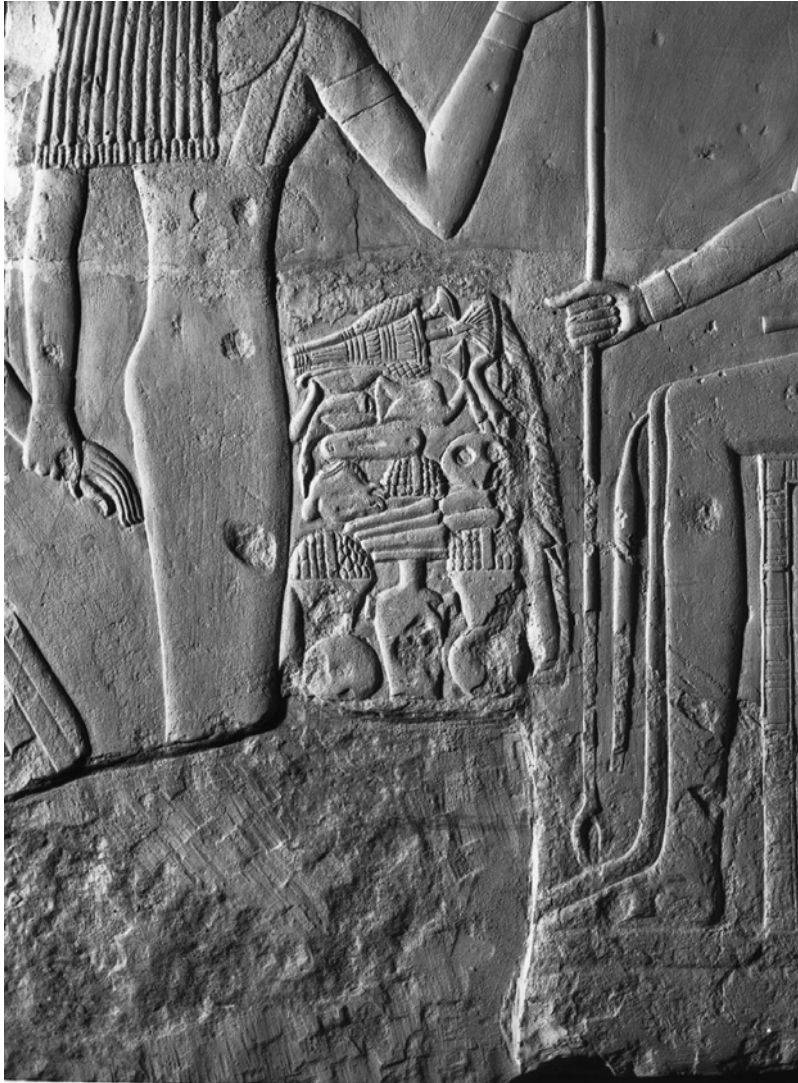


Abbildung 11: Die mit einem Schlag- oder Beizeisen herunter gearbeitete originale Gesteinsoberfläche ist anhand der durch die Bearbeitung entstandenen Streiche gut zu erkennen. Diese Fotografie wurde am 05.06.1978 von Walter Dräyer in den Räumlichkeiten des Kunsthauses aufgenommen.⁵⁰

Bildquelle: Kunsthaus Zürich. Inv. Nr. Arch. Inst.: 100790.

Auf der Abbildung 11 sieht man die bearbeitete Fehlstelle im Bereich der Beine der Göttin Hathor ohne überlagerte Ergänzung. Auf Höhe des Bauches der Göttin verläuft die waagrechte Blockfuge. Entlang dieser Fuge sind Ergänzungen, welche ziemlich sicher nach 1913 datieren, zum Teil sehr gut zu erkennen. Dies betrifft auch das rechts anliegende Teilfragment mit den Oberkörpern der Götter Rê und Anubis (siehe Abb. 12).

Des Weiteren entstand eine neue Fehlstelle im unteren Bereich des Kleides der Göttin Hathor (siehe Abb. 10 und 11). Die Entstehung dieses Verlustes an originaler Oberfläche zeichnet sich bereits auf der Fotografie der Abbildung 9 ab.

⁵⁰ WELSCH, 1978/1979.

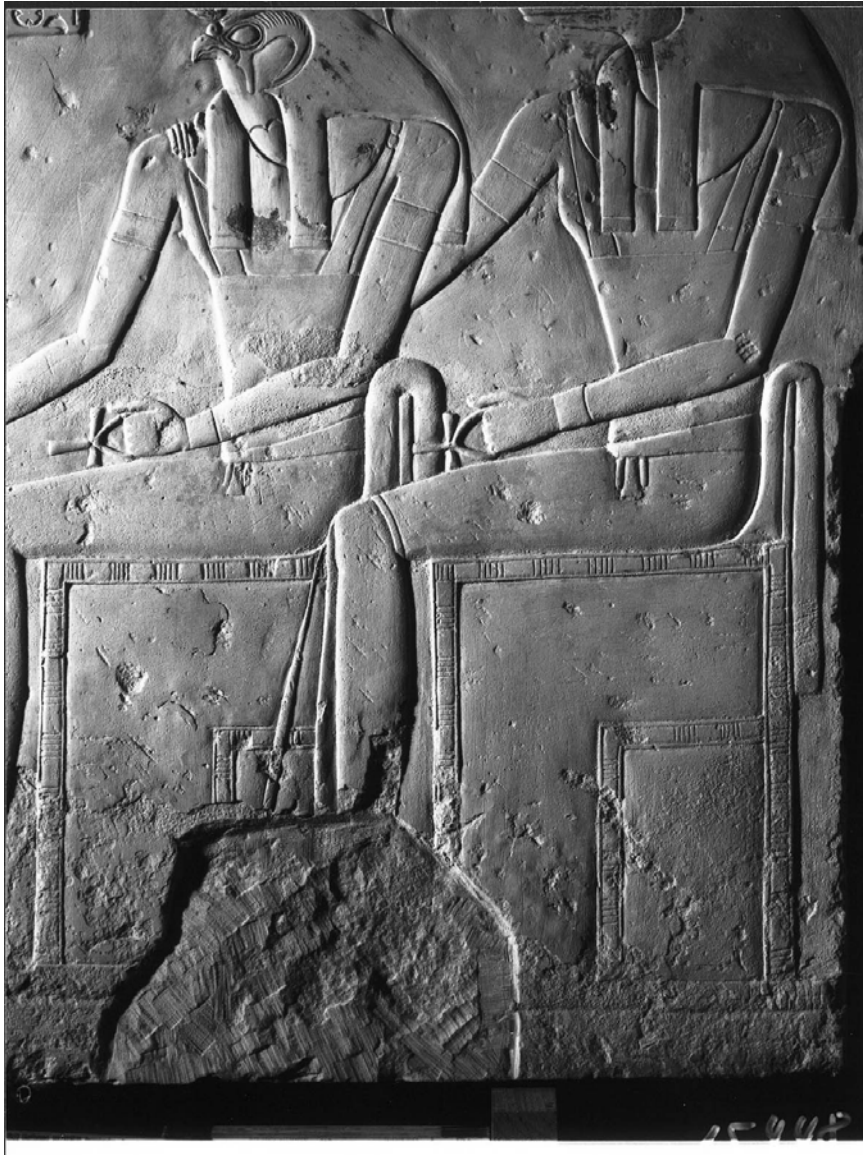


Abbildung 12: Teilausschnitt des Reliefs in Zürich mit den Göttern Rê und Anubis. Die Aufnahme wurde gleichzeitig mit dem Photo in Abbildung 11 gemacht und stammt aus dem Frühsommer 1978. Die Aufnahmen wurden im Auftrag des Kunsthauses von Walter Dräyer ausgeführt.⁵¹

Bildquelle: Kunsthaus Zürich. Inv. Nr. Arch. Inst.: 100794.

Die Abbildungen 11 und 12 (Aufnahmedatum 05.06.1978) zeigen die Fehlstellen im unteren Bereich des Reliefs ohne Ergänzungen. Zu diesem Zeitpunkt waren die in den 60er Jahren angebrachten Ergänzungen schon wieder entfernt. Im Jahre 1978 wurde von Herrn Wolf Welsch vor der restauratorischen Behandlung des Reliefs eine Abformung des Reliefs vorgenommen. Dies geschah, um bei einem eventuellen Materialverlust während der Restaurierung den Zustand vor der Behandlung wieder rekonstruieren zu können.⁵² Auf dem Abguss besitzt die Fehlstelle keine Ergänzung mehr. Aufgrund dessen und der Vorzustandsaufnahmen aus dem Jahre 1978 kann gesagt werden, dass die Ergänzungen nach der Anbringung in den frühen 60er Jahren wieder entfernt

⁵¹ WELSCH, 1978/1979.

⁵² KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.05.

wurden. Durch wen und aus welchem Grund die Ergänzungen entfernt wurden, kann heute nicht mehr gesagt werden. Als das Relief von Herrn Kramer und Herrn Welsch zur Restaurierung übernommen wurde, waren die Ergänzungen bereits nicht mehr vorhanden.⁵³

Der weitere geschichtliche Verlauf des sich in Zürich befindlichen Reliefs kann teilweise nur noch lückenhaft rekonstruiert werden. Fest steht, dass Salzausblühungen an der Oberfläche des Reliefs zu Beschädigungen der originalen Gesteinsoberfläche führten. Die Salzausblühungen traten vor allen Dingen auf den beiden oberen der vier Teilfragmente der Reliefplatte auf.

Die Probleme begannen einige Zeit nach dem Ankauf des Objektes durch das Kunsthaus Zürich. Erstmals erwähnt wird das Salzproblem in einem internen Bericht des Kunsthauses anlässlich des Besuches von Jürgen Settgast, damaliger Direktor des Ägyptischen Museums in Berlin, im Frühling des Jahres 1977 am Kunsthaus in Zürich. Im Herbst desselben Jahres schreibt Paul Pfister, damaliger Restaurator des Kunsthauses Zürich, einen Brief nach Berlin, um zu fragen, wie man dem Problem der Salzausblühungen begegnen könnte.⁵⁴ Herr Pfister schreibt: „Unser Relief weist Salzausblühungen mit Abschuppen der Oberfläche auf.“⁵⁵

Jürgen Settgast antwortet auf dieses Schreiben nach der Besprechung der Problematik mit dem Chefrestaurator der Skulpturengalerie Artur Kratz. Dabei wird eine Entsalzung des Steines mit Hilfe des Vakuumverfahrens empfohlen. Herr Settgast bietet an, das Relief in Berlin restaurieren zu lassen.⁵⁶

Darauf hin schreibt Paul Pfister: „Sehr gerne hätten wir unser Relief Herrn Kratz überlassen. Da jedoch das Steinrelief bereits Schuppen bildet und zwar von verschiedenen Grössen bis hinunter zu einem Abflocken der Oberflächen, sind wir der Auffassung, dass ein Transport in diesem Zustand unübersehbare Substanzverluste zur Folge haben würde. In der Zwischenzeit haben wir mit Fachleuten vom Schweizerischen Landesmuseum Kontakt aufgenommen, die dieses Relief an die Hand nehmen werden.“⁵⁷

Bei der durch das Kunsthaus kontaktierten Person handelte es sich um Werner Kramer, damaliger Restaurator am Schweizerischen Landesmuseum in Zürich. Herr Kramer stellte fest, dass es sich bei den Zerfallerscheinungen um Salzausblühungen am ganzen Relief handelte, die bereits so stark fortgeschritten waren, dass sanierende Massnahmen so schnell als möglich geschehen mussten, um eine weitere Beeinträchtigung der Reliefdarstellung zu verhindern.⁵⁸

Herr Kramer schlug vor, die Restaurierung in Zusammenarbeit mit Herrn Wolf C. Welsch durchzuführen, welcher zu diesem Zeitpunkt als selbstständiger Restaurator arbeitete. Herr Welsch sollte unter der Leitung von Herrn Kramer die handwerklichen und technischen Aufgaben der Arbeit übernehmen.⁵⁹ Der Beginn der Arbeiten war für Anfang April vorgesehen, erfolgte dann aber zu Beginn des Monats Mai.

⁵³ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

⁵⁴ PFISTER, 1977^a.

⁵⁵ PFISTER, 1977^a.

⁵⁶ SETTGAST, 1977.

⁵⁷ PFISTER, 1977^b.

⁵⁸ KRAMER, 1978.

⁵⁹ KRAMER, 1978.

Bevor Herr Kramer vom Kunsthaus kontaktiert wurde, nahm sich dem Relief bereits die Bilderrestauratorin des Kunsthauses Hera Buschor an. Frau Buschor festigte und klebte Gesteinsschollen örtlich mit einem Polyvinylacetatkleber (PVA). Diese Massnahme genügte jedoch nicht, da das Salz im Stein immer noch präsent war und mit Klimaschwankungen zu weiteren Ausblühungen führte. Es war auch Frau Buschor, welcher als erste die Probleme der Salzausblühungen auf der Gesteinsoberfläche auffielen.⁶⁰

Herr Kramer legte einem Schreiben an Herrn Baumann ein Restaurierungskonzept für das Kalksteinrelief bei. Die wichtigsten Punkte sollen hier erläutert werden. Bei den Voruntersuchungen wurden unterschiedlich starke Salzausblühungen auf der Vorderseite des Reliefs festgestellt. Mit Hilfe eines Metalldetektors konnte erkannt werden, dass die vier grösseren Einzelfragmente mittels acht Metalldübeln verbunden waren. Deren genaue Lage und ihre Metallzusammensetzung war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt. Werner Kramer wollte von einer Demontage des Reliefs Abstand nehmen, da nach seiner Erfahrung das Objekt in irgend einer Form leiden würde. Eine Demontage wäre vor allem dann gerechtfertigt, wenn eine Analyse ergeben würde, dass zu einem früheren Zeitpunkt Eisendübel für die Montage der Platten verwendet wurden. Bei der Entsalzung des Reliefs in Wasser könnten die Eisendübel rosten und durch die damit verbundene Volumenzunahme den Stein beschädigen.⁶¹

Für die restauratorischen Massnahmen wird 1978 folgendes Konzept vorgeschlagen:

„1. Röntgenologische Untersuchung

Zur Lagebestimmung der einzelnen Metalldübel und deren Form soll eine Röntgenaufnahme durch die EMPA mit Hilfe einer mobilen Strahlenquelle (Isotop) im Kunsthaus Zürich unternommen werden. Des weiteren erhofft man sich auch gleichzeitig Aussagen über das Ausmass der vorhandenen Ergänzungen zu erhalten.

2. Entnahme einer Bohrprobe

Eine Bohrprobe dient der Feststellung der Metallart der verwendeten Dübel. Des weiteren gibt sie Aufschluss über das verwendete Ergänzungsmaterial.

3. Eventuelle Demontage des Objektes

Sollte eine Demontage nötig werden, müsste zuvor eine Negativform in Silikonkautschuk vom Relief abgenommen werden. Beim erneuten Zusammenbau könnten so im Falle von Materialverlusten, insbesondere der alten Ergänzung, die Fehlstellen originalgetreu reproduziert werden.

⁶⁰ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.2005.

⁶¹ KRAMER, 1978.

4. Entsalzung

Die Entsalzung würde nach der schon mehrfach erprobten Vakuummethode erfolgen. Bei dieser Methode wird der Stein mit demineralisiertem Wasser und Ethylalkohol unter Zuhilfenahme von Vakuum durchspült, so dass sämtliche löslichen Salze in möglichst kurzer Zeit aus dem Stein heraus entfernt werden.

5. Eventuelle Montage des Objektes

Die Montage des Objektes erfolgt mittels Messingdübeln. Des weiteren werden eventuelle Ergänzungen und Retuschen vorgenommen.

6. Herstellung einer Kopie

Die Originaloberseite wird mit einer 2-3%igen Calaton-Lösung gefestigt. Danach erfolgt eine Abnahme einer Negativform mit Hilfe von Silikonkautschuk.“⁶²

Das Kunsthaus bat darauf Herrn Kramer, so schnell wie möglich mit den Arbeiten zu beginnen.⁶³

Nach handschriftlichen Notizen des Herrn Welsch zu urteilen, wurde mit den Arbeiten anfangs Mai begonnen. Von diesem Zeitpunkt an sind die Aufzeichnungen über den Restaurierungsverlauf sehr spärlich und lückenhaft. Röntgenaufnahmen wurden von der Empa durchgeführt. Hierzu existiert eine Rechnung, welche von der Empa Dübendorf am 30.6.1978 ausgestellt wurde. Darin steht: „Metalldübel/ägyptisches Kalkstein-Grabrelief Kunsthaus Zürich, Inv. Nr. 1963/36, 105 x 107 x 6 cm. Durchführung von Prüfungen ohne Erstellung eines Untersuchungsberichtes.“ Ob es sich bei den Metalldübeln um Eisendübel handelte geht aus der Rechnung nicht hervor. Nach Angaben des Herrn Welsch handelte es sich bei den Metalldübeln um Vierkant Messingdübel.⁶⁴ Auf dem Fragment n° 1 befindet sich auf der Rückseite ein Bohrloch von ca. 2 cm Durchmesser. Dieses wurde angelegt, um für die Metallbestimmung eine Probe der Dübel zu entnehmen.⁶⁵ Wieso das Relief dennoch zerlegt wurde, ist schwierig zu sagen, da eine Zerlegung Ursprünglich nur im Falle von Eisendübeln in Erwägung gezogen wurde. Nach Angaben des Herrn Welsch wurden die Platten dann doch zerlegt, um die Ergänzungen, welche sich vor allen Dingen entlang der Fugen befanden, restlos entfernen zu können. Bei einer erneuten Montage sollte daraufhin auf jegliche Ergänzungen verzichtet und die Platten auf ein Traggerüst montiert werden. Bei dem in einer früheren Restaurierung verwendeten Ergänzungsmaterial handelte es sich möglicherweise um Polyesterharz.⁶⁶

⁶² KRAMER, 1978.

⁶³ BAUMANN, 1978.

⁶⁴ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

⁶⁵ Dito.

⁶⁶ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

Die vierkant Messingdübel wurden ziemlich sicher bei einer früheren Restaurierung des Reliefs verwendet. Dies passierte möglicherweise unmittelbar nach der Grabung im Jahre 1913, um die ausgedünnten Reliefplatten im Museum von Asyut erneut zusammenfügen und präsentieren zu können. Die vermutlich aus Polyesterharz hergestellte Ergänzungsmasse stammt sehr wahrscheinlich aus den späten 50er oder frühen 60er Jahren, als sich das Relief im Kunsthandel befand und in dieser Zeit erneut restauriert wurde.

Das Objekt wurde vor der Zerlegung in seine vier Fragmente in einem auf ca. 40-50°C gewärmtem Bad aus Calaton® CB 3% in einer Mischung aus Methanol/Wasser und einem geringen Anteil an Methylenchlorid getränkt. Die genauen Prozentangaben sind nicht mehr bekannt.⁶⁷ Um die Temperatur des Bades konstant zu halten, wurde ein Wärmetisch aus der Gemälderestaurierung des Kunsthauses verwendet.⁶⁸

Die Behandlung mit Calaton® CB hatte zwei Gründe. Vom Objekt sollte eine Kopie erstellt werden. Dies musste geschehen, bevor auf dem Objekt konservatorisch eingegriffen wurde. Um einen Abguss vornehmen zu können, musste die Oberfläche stabil sein. Daher diente das flüssige Nylon als erstes dazu, die Gesteinsoberfläche zu konsolidieren. Als Trennmittel zur Silikon-Abgussmasse wurde Gummi Arabikum verwendet, welches gleichzeitig die Oberfläche auch konsolidierte. Gummi Arabikum wurde wegen seiner sehr guten Wasserlöslichkeit gewählt. Dadurch behinderte das Trennmittel bei einer späteren Entsalzung das Herhauswaschen der Salze nicht und löste sich im wässrigen Milieu auf.⁶⁹

Das flüssige Nylon hatte die zweite Aufgabe, dem Steinobjekt während dem Entsalzungsbad Stabilität zu verleihen und zu verhindern, dass sich während der Behandlung weitere Gesteinsschollen von der Oberfläche ablösen. Ein weiterer wichtiger Punkt war, die vorhandenen Pigmentreste auf der Gesteinsoberfläche während der Entsalzungsprozedur durch den Film von flüssigem Nylon zu schützen. In der Konservierungsliteratur wird diese Anwendungsform für flüssiges Nylon in den 60er und frühen 70er Jahren für die Behandlung von Steinobjekten sehr empfohlen.

Ein Diskussionspunkt ist, wie das flüssige Nylon aufgetragen worden ist. In einem Interview mit Herrn Kramer vom November 2005 sagt Herr Kramer klar, dass das Objekt wie oben beschrieben in Calaton® CB getränkt wurde.⁷⁰ Diese Aussage bestätigte Herr Kramer zu einem späteren Zeitpunkt. Aus den Notizen des Gespräches, welches Rolf Fritschi Ende der 80er Jahre führte geht aber hervor, dass das Calaton® CB mit einem Pinsel auf die Oberfläche aufgetragen wurde und es wird betont, dass keine Volltränkung erfolgte.⁷¹ Dank Fotografien, welche während der Behandlung mit flüssigem Nylon aufgenommen wurden, kann eindeutig gesagt werden, dass es sich bei der Behandlung um

⁶⁷ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt am 18.01.2006.

⁶⁸ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

⁶⁹ Dito.

⁷⁰ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.2005.

⁷¹ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview mit Rolf Fritschi am 13.07.1988.

eine Teiltränkung handelte. Die Fotografien wurden zwischen dem 26.07.1978 und dem 01.08.1978 von Herrn Welsch erstellt (siehe Abb. 13 und 14).



Abbildung 13: Das nicht zerlegte Relief während der Behandlung im gewärmten Calatonbad. Das Bad wurde mit einer Folie abgedeckt, um ein Verdunsten des verwendeten Wasser/Methanolgemisches so gering wie möglich zu halten.
Bildquelle: WELSCH, zwischen dem 26.07.1978 und dem 01.08.1978.



Abbildung 14: Ablösung eines zu einem früheren Zeitpunkt geklebten und ergänzten Fragmentes in der linken oberen Ecke des Reliefs während der Behandlung mit Calaton CB.
Bildquelle: WELSCH, zwischen dem 26.07.1978 und dem 01.08.1978.

Aus den stichwortartigen Notizen von Herrn Wolf Welsch, welcher den Grossteil der Restaurierung durchführte, geht hervor, dass die Behandlung des Reliefs mit flüssigem Nylon vor der Abformung und Zerlegung über mehrere Tage erfolgte. Die Notizen sind am Archäologischen Institut der Universität Zürich in Form einer Kopie vorhanden.

So heisst es zum Beispiel:

28.06.1978	2 h	Vorbereitung für Calatonbehandlung
06.07.1978	4 h	Materialtransport vom Landesmuseum an das Kunsthaus
11., 13., 18.07.1978	9 ½ h	Test Calatonbehandlung
26., 27., 28., 31.07.1978	21 ½ h	Calatonbehandlung (Oberfläche)
01.08.1978	5 ½ h	Calatonbehandlung abbrechen/Trocknen
02.08.1978	7 ½ h	Stein umlagern, reinigen, besprechen mit Herrn Kramer
WELSCH, 1978/1979.		

Die Behandlung mit flüssigem Nylon dauerte 5 Tage. Die einzelnen Arbeitszeiten am Objekt summieren sich gesamthaft auf 34 ½ Stunden. In dieser Zeit wurde das Bad immer wieder überwacht, die Temperatur gemessen und falls erforderlich, bereits verdunsteter Alkohol ersetzt.⁷² Auf der

⁷² WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

Abbildung 14 ist zu sehen, dass die Behandlungslösung nur bis unter die obere Kante des Reliefs reicht. Des weiteren heisst es in den Notizen von Herrn Welsch „Calatonbehandlung (Oberfläche)“. Herr Kramer sagte Ende der 80er Jahre aus, dass keine Volltränkung stattgefunden habe.⁷³ Ein Gespräch mit Herrn Pfister, ehemaliger Restaurator am Kunsthaus Zürich ergab, dass die Oberfläche des Reliefs seiner Ansicht nach mit flüssigem Nylon durch Pinselauftrag (Facing) gefestigt wurde.⁷⁴ All diese Informationen unterstützen die Theorie einer manuellen Auftragungsweise auf der Oberfläche des Reliefs. Herr Welsch sagt jedoch aus, dass seines Wissens eine Volltränkung stattgefunden habe und die Oberfläche nicht manuell mittels Facing gefestigt worden ist. Zu dem Zeitpunkt, als die Fotografien des Bades aus flüssigem Nylon aufgenommen wurden, sei ein Teil der Tränkungslösung bereits entfernt worden. Daher reicht auf der Fotografie die Flüssigkeit nur bis an den oberen Rand des Reliefs.⁷⁵ Eindeutig fest steht demnach, dass zumindest eine Teiltränkung des Reliefs stattgefunden hat. Dass es sich um eine Volltränkung handelte, ist wahrscheinlich, kann aber Aufgrund von gegensätzlichen Aussagen nicht mit absoluter Sicherheit bestätigt werden.

Die Behandlung mit flüssigem Nylon verlief im Grossen und Ganzen problemlos. Einzig eine alte Klebung eines Fragmentes in der linken oberen Ecke des Reliefs und die anliegenden Ergänzungen lösten sich an, worauf der Bruch und das abgelöste Fragment sichtbar wurden (siehe Abb. 14). Die Ergänzungen entlang der Fugen blieben hingegen erhalten und zeigten keinerlei Probleme. Es ist daher anzunehmen, dass die für die Fugen verwendete Ergänzungsmasse nicht alkohol- und oder wasserlöslich war und sich im Material von der Ergänzung in der linken oberen Ecke unterschied. Bei der für die Fugen verwendeten Ergänzungsmasse könnte es sich um ein Polyesterharz gehandelt haben.⁷⁶ Wann die Fragmentierung in der linken oberen Ecke entstand ist leider nicht mehr dokumentierbar, doch könnte sie bereits bei der Entnahme der Platten aus dem Grab entstanden sein.

Nach dem Trocknen des Steines und dessen Reinigung wurde Gummi Arabikum als Trennmittel für die bevorstehende Abformung aufgebracht. Dies geschah, um eine Beschädigung der Oberfläche durch das Abnehmen einer Negativform mit Hilfe von Silikonkautschuk zu verhindern. Da Gummiarabikum ein wasserlösliches Harz ist, wird es nach der Erstellung der Form durch das Entsalzungsbad wieder abgelöst. Damit sich die Silikonform nach der Abformung besser vom Objekt ablösen lässt, wurde der Trennfilm aus Gummi Arabikum zusätzlich mit Talkumpuder bestrichen.⁷⁷ Wie und mit welchem Produkt der Stein gereinigt worden ist, geht aus den Notizen des Herrn Welsch nicht hervor. Nach den Angaben von Herrn Welsch erfolgte die Reinigung mechanisch, wobei abgelöste Gesteinsschollen von der Oberfläche entfernt worden sind. Dies sollte verhindern, dass dislozierte Schollen bei der Abformung des Reliefs das Erscheinungsbild der zukünftigen Form beeinträchtigen.⁷⁸ Dieser Restaurierungsabschnitt lässt einige Fragen offen. In den Notizen des Herrn Welsch ist zu lesen:

⁷³ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview mit Herrn Rolf Fritschi am 13.07.1988.

⁷⁴ PFISTER, Information mündlich mitgeteilt am 17.03.2006.

⁷⁵ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt am 01.04.2006.

⁷⁶ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

⁷⁷ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview mit Herrn Rolf Fritschi am 13.07.1988.

⁷⁸ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt am 28.04.2006.

02.08.1978	7 ½ h	Stein umlagern, reinigen, Besprechen mit Herrn Kramer
05.08.1978	1 h	Kontrolle wegen Salzausblühungen
07.08.1978	3 h	Besprechung mit Herrn Kramer, Stein reinigen.
08.08.1978	4 h	Stein reinigen (Calaton/Salz)
11.08.1978	3 h	Versuche am Stein mit Herrn Kramer
12.08.1978	1 h	Kontrolle der Versuche
14., 15.08.1978	15 ½ h	Stein reinigen, Gummi Arabikum aufbringen, Besprechen mit Herrn K.
WELSCH, 1978/1979.		

Es wäre anhand der Notizen zu vermuten, dass erneut Salzausblühungen entstanden und diese zusammen mit Überschüssen von flüssigem Nylon entfernt wurden. Welche Versuche am Stein unternommen worden sind, ist nicht mehr rekonstruierbar. Nach der Isolierung der Oberfläche mit Gummi Arabikum, wurde diese mit einem Silikonkautschuk abgeformt. So heisst es:

16., 17.08.1978	10 ½ h	Vorbereitung zur Abformung, Silopren aufbringen.
18.08.1978	5 h	Stützschaale aufgebaut, Reinigen.
19.08.1978	2 h	Verstärkungsrippe aufgebaut
21.08.1978	3 h	Stützform und Haut abgenommen, Besprechung mit Herrn K.
WELSCH, 1978/1979.		

Nach der Erstellung der Silikonform und der Stützschaale konnte die Silikonform ohne nennenswerte Probleme von der Oberfläche des Steines wieder entfernt werden.⁷⁹

Daraufhin wurde das Relief zerlegt. Die Dübel wurden freigelegt und mit einer Trennscheibe von der Reliefrückseite ausgehend zertrennt. Wasser zur Kühlung der Trennscheibe wurde nicht verwendet. Nach der Zerlegung des Reliefs und der Entfernung der Ergänzungen wurden die Dübellöcher für die Entnahme der Dübel teilweise ausgebohrt. Diese liessen sich ohne grössere Probleme entfernen und waren meist nur noch locker im Stein verankert.⁸⁰ Auf den Seitenwänden der Reliefplatten und in den Dübellöchern kann anhand von Werkzeugspuren gesehen werden, wie bei der Zerlegung in etwa vorgegangen wurde.

Zu den Arbeiten nach der Zerlegung schreibt Herr Welsch auf seinem Notizblatt:

28.08.1978	4 h	Stein reinigen (Polyester)
WELSCH, 1978/1979.		

Dabei handelt es sich möglicherweise um die Entfernung der letzten Reste der einst entlang der Fugen vorhandenen Ergänzungen.

⁷⁹ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

⁸⁰ Dito.

Daraufhin wurde ein Entsalzungsbecken für die einzelnen Platten errichtet. Die Entsalzungsbehandlung wurde am 29.11.1978 begonnen und die Platten befanden sich am 21. März 1979 noch in den Bädern. Wann die Platten aus den Bädern entfernt worden sind, ist nicht bekannt, da die Aufzeichnungen zum Restaurierungsverlauf nicht fortgesetzt wurden.^{81,82} Die Entsalzung fand in herkömmlichen Wasserbädern statt. Auf eine Entsalzung mit Hilfe der Vakuummethode wurde verzichtet. Während der Behandlungsdauer wurde das Wasser der Bäder immer wieder erneuert. Mit einem Silbernitratstest wurde kontrolliert, wie viel Salz aus dem Stein heraus gewaschen worden ist.⁸³ Die im Stein vorhandenen Salze wurden nicht untersucht. Da aber der Silbernitratstest positiv ausfiel, kann gesagt werden, dass mit Sicherheit Chloride im Stein vorhanden waren. Aus welchen Lösungsmitteln das Entsalzungsbad bestand, das heisst, ob Leitungswasser oder deionisiertes Wasser verwendet wurde, wird in den Notizen nicht gesagt. Nach den Angaben des Herrn Welsch wurde für die Entsalzung deionisiertes Wasser verwendet.⁸⁴

Danach traten Probleme auf. Der Kalkstein wurde im Wasser sehr weich und wenn das Wasser bewegt wurde, lösten sich Partikel wolkenartig von der Oberfläche ab. Auch begannen sich Schollen von der Oberfläche abzulösen und das Problem der Schollenbildung nahm im Allgemeinen auf dramatische Weise zu. Das flüssige Nylon verhinderte an vielen Stellen durch seine konsolidierende Wirkung, dass Schollen abbrechen. Der Umstand, dass die Schollen nicht abbrechen, führte möglicherweise zu noch stärkeren Deformierungen, welche teilweise blasenartige Formen annahmen und die Oberfläche entstellten (siehe Abb. 15 und 16). Sehr negative Auswirkungen zeigten sich auch in der Bildung von senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Rissen. In manchen Fällen führte dies im weiteren Verlauf der Entsalzung zur Fragmentierung der einzelnen Teilplatten. So entstand ein Bruch welcher im Bereich des Halses der Göttin und dessen Schulter auf der Teilplatte 1 verläuft. Dies führte zur Fragmentierung der Platte in zwei Teile. Eine andere Fragmentablösung entstand auf der Teilplatte 3 in der linken oberen Ecke. Dieses relativ grosse Fragment, welches aber keine Auswirkung auf das Erscheinungsbild der darstellenden Vorderseite hat, ging im Verlaufe der weiteren Behandlung verloren.⁸⁵ Die Entsalzung wurde beendet, als der Test mit Silbernitrat zur Eruiierung des Salzgehaltes im Wasser negativ ausfiel.⁸⁶ Herr Wolf Welsch verliess das Projekt auf eigenen Wunsch zu Beginn des Jahres 1979, als sich die Teilplatten noch im Entsalzungsbad befanden.⁸⁷ Wer die Reliefplatten aus dem Bad entnahm, wie sie getrocknet wurden und wer die weiteren noch vorgenommenen Restaurierungsarbeiten, insbesondere die Klebungen und Ergänzungen ausführte, bleibt unklar. Vermutlich wurden diese teilweise von Herrn Kramer ausgeführt.

⁸¹ WELSCH, 1978/1979.

⁸² Der letzte Eintrag vom 21. März 1979 stammt nicht mehr von Herrn Wolf C. Welsch, sondern vermutlich von Herrn Werner Kramer.

⁸³ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

⁸⁴ *Dito.*

⁸⁵ *Dito.*

⁸⁶ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.05.

⁸⁷ WELSCH, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.



Abbildung 15: Zwischenzustandsaufnahme des Fragmentes Nr. 2 während der Entsalzung. Zu sehen ist der Oberkörper des Sonnengottes Rê. Die Oberfläche steht an verschiedenen Stellen auf. Es existiert eine sehr grossflächige und ausgeprägte Schollenbildung.

Bildquelle: Kunsthaus Zürich.



Abbildung 16: Zwischenzustandsaufnahme des Fragmentes n° 2 während der Entsalzung. Die Blasenbildung an der Oberfläche ist eindrücklich zu erkennen.

Bildquelle: WELSCH.

In den Notizen des Herrn Welsch heisst es:

30.11.1978	2 h	Besprechung Steinveränderung
WELSCH, 1978/1979.		

Diese Notiz muss auf die Probleme der Oberflächenveränderung zurückzuführen sein. In wie fern das flüssige Nylon zur Schollenbildung beitrug, ist schwierig zu sagen. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Entsalzungsbad die Schäden verursachte und das flüssige Nylon die im Bad entstandenen Schollen daran hinderte abbrechen. Diese verformten sich daher stark und standen weit von der Oberfläche ab. Die Auswirkungen sind auf den Abbildungen 15 und 16 deutlich zu sehen. Nach Beendigung des Entsalzungsbad wurden die Schollen heruntergedrückt und wieder in Position geklebt. Beim Zurückkleben konnte nicht verhindert werden, dass die Schollen zum Teil abbrachen. Welcher Klebstoff für das Zurückkleben verwendet wurde, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. In den Notizen über das Gespräch von Rolf Fritschi mit Herrn Kramer ist zu lesen, dass nach der Entsalzung und Trocknung des Steines Klebungen mit Polyvinylacetatkleber (PVA) ausgeführt worden sind. Die zu klebenden Stellen wurden vorgängig mit Ethanol benetzt.⁸⁸ Ein gewisser Verlust an originaler Gesteinsoberfläche konnte beim vorhandenen Schadensausmass mit ziemlicher Sicherheit nicht verhindert werden (Siehe Abb. 15 und 16).

⁸⁸ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview mit Herrn Rolf Fritschi am 13.07.1988.



Abbildung 17: Heutiger Zustand des Sonnengottes Rê. Die meisten der entstandenen Schollen konnten zurückgeklebt werden. Zum Teil brachen sie bei der Rückklebung ab. An anderen Stellen ging die originale Oberfläche gänzlich verloren.

Nach den Klebungsarbeiten wurden an verschiedenen Stellen neue Ergänzungen ausgeführt. Als Ergänzungsmaterial wurde eine Mischung aus Gips, Kalksteinpulver, Marmormehl und etwas PVA verwendet. Die einzelnen Zutaten wurden so vermisch, dass sich das Ergänzungsmaterial farblich an den Kalkstein anpasste.⁸⁹

An eventuelle Klebungen von abgebrochenen Fragmenten mit Hilfe eines Polyester- oder Epoxydharzes kann sich Herr Kramer nicht mehr erinnern.⁹⁰

Nach diesen ersten Arbeiten wurde die Restaurierung der Reliefplatten abgebrochen. Im Jahre 1984 gelangte das nun zerlegte Objekt wie bereits erwähnt in die Sammlung des Archäologischen Institutes der Universität Zürich. Im Jahre 1989 begann der Restaurator Rolf Fritschi am Objekt zu arbeiten. Herr Fritschi unternahm Versuchsreihen am Objekt, um ein geeignetes Klebematerial für die Fixierung und Klebung der nach wie vor vorhandenen Schollen zu finden. Herr Fritschi führte die begonnen Versuche aus Zeitmangel jedoch nicht zu Ende.⁹¹

⁸⁹ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview mit Herrn Rolf Fritschi am 13.07.1988.

⁹⁰ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.2005.

⁹¹ FRITSCHI, Information mündlich mitgeteilt am 17.11.2005.

In den Jahren nach der Entsalzung blieb das Objekt im Depot des Archäologischen Institutes stabil. Neuerliche Ausblühungen konnten nicht festgestellt werden. Klimaaufzeichnungen über Temperatur und Luftfeuchtigkeit liegen keine vor. Mit grösseren und kleineren über das Jahr verteilten Klimaschwankungen muss gerechnet werden. Die Laborräumlichkeiten, in welchen das Relief über Jahre gelagert wurde, sind nicht klimatisiert. Es kann aber dennoch davon ausgegangen werden, dass keine weiteren nennenswerten Schäden in dieser Zeit entstanden sind.

2.3. Materielle Zusammensetzung

Beim vorhandenen Stein handelt es sich um einen hellen, feinkörnigen, weiss-gelblichen Kalkstein. Auf den 4 Fragmenten zeigen sich vereinzelt diskrete kristalline Venen.

Im Frühjahr 1989 wurde von Christoph Wenger, Mitarbeiter der schweizerischen geotechnischen Kommission, eine mineralogisch-paläontologische Untersuchung von Proben aus dem ägyptischen Kalksteinrelief vorgenommen. Das Ziel der Arbeit war es, die vier Teilfragmente der Reliefplatte bezüglich ihrer Zusammensetzung und Alters zu untersuchen. Als Methode wurde die Dünnschliff-Polarisationsmikroskopie verwendet.

Die Ergebnisse lauten wie folgt: „Bei allen vier Proben handelt es sich um einen stark rekristallisierten, mikrofossilführenden Kalkmikrit. Mehr als 99 Volumenprozent des Gesteins bestehen aus Calcit. Aus diesem Grund würde eine röntgenographische Untersuchung kaum zu weiteren Informationen führen.

Bezüglich der Korngrösse bestehen augenfällige Unterschiede zwischen den sehr feinkörnigen Proben der Fragmente 1 und 2 und den etwas grobkörnigeren Proben 3 und 4. Die Proben 3 und 4 weisen deutlich mehr akzessorische Silikate (vorwiegend eingeschwemmte Quarz-, Feldspat-Körner) auf.

Alle Proben führen Mikrofossilien (Foraminiferen, Nummuliten und Spongiennädelchen?). Wegen der starken Rekristallisierung (= Neubildung der Calcitkriställchen) war eine eindeutige Bestimmung der Mikrofossilien (was auch eine altersmässige eindeutige Charakterisierung des Gesteins zugelassen hätte) nicht möglich. Trotzdem lässt sich sagen, dass die Foraminiferen und Nummuliten aus Fragment 1 pelagisch (= im offenen Meer lebend) sind und im Altersbereich Paläozän/Eozän (Tertiär) lebten. Die Mikrofossilien aus Fragment 3 sind benthisch (= am Meeresboden lebend) und mit grösster Wahrscheinlichkeit älter (Oberkreide).

Fazit: Alles in allem unterscheiden sich die Fragmente 1 und 2 von den Fragmenten 3 und 4. Eine quantitative chemische Analyse der Spurenelemente würde diese Unterschiede bestenfalls unterstreichen; Die Kosten dafür wären jedoch recht hoch.“⁹²

Das Gestein der Fragmente 1 und 2 stammt aus dem Paläozän/Eozän im Tertiär. Heute wird das Tertiär ins Paläogen und Neogen unterteilt. Das Paläozän ist die erste Epoche des Paläogens (früher des Tertiärs). Es ist zwischen Oberkreide und Eozän angeordnet. Diese Epoche begann vor ca. 65,5 Millionen Jahren und endete vor 55,8 Millionen Jahren. Das Eozän ist eine erdgeschichtliche Epoche innerhalb der Periode des Paläogens. Das Eozän begann vor 55,8 Millionen Jahren und endete vor 33,9 Millionen Jahren und ist die zweite Epoche des Paläogens.⁹³

Das Gestein der Fragmente 3 und 4 stammt aus der Oberkreide. Die Kreide oder Kreidezeit ist das jüngste erdgeschichtliche Zeitalter am Ende des Mesozoikums (Erdmittelalter). Sie begann vor etwa 135 Millionen Jahren (Ende des Jura) und endete vor etwa 65 Millionen Jahren (Beginn des Känozoikums mit dem Paläogen). Die Kreidezeit wird in Ober- und Unterkreide unterteilt. Die Oberkreide beginnt vor 97 Millionen Jahren und endet vor 65 Millionen Jahren.⁹⁴

Das Gestein der oberen beiden Platten ist demnach zwischen 65,5 und 33,9 Millionen Jahre alt. Die unteren beiden Platten sind zwischen 97 und 65 Millionen Jahre alt. Vom Alter liegen die Platten verhältnismässig nahe zusammen, da das Paläozän zeitlich unmittelbar an die Oberkreide anschliesst.

2.4. Überlegungen zur Echtheit

Rolf Fritschi, Restaurator am Archäologischen Institut der Universität Zürich hatte den Verdacht, dass das unterschiedliche Alter des Gesteins ein Indiz dafür sein könnte, dass die Fragmente 3 und 4 gefälscht sein könnten.

Herr Fritschi schrieb daraufhin Herrn Riederer, Direktor am Rathgen-Forschungslabor in Berlin und machte ihn auf die Problematik aufmerksam. Herr Riederer antwortete, dass er nach einer Besprechung mit den Restauratoren am ägyptischen Museum keinen Zweifel an der Echtheit der unteren Plattenreihe habe. Es sei anzunehmen, dass die Blöcke, aus denen das Relief gearbeitet wurde, aus verschiedenen Lagen eines Steinbruchs stammen, die in ihrer Ausbildung geringfügig verschieden sind. Sicher sei, dass die Blöcke an anderer Stelle gewonnen und danach in das Grab gebracht wurden. Der anstehende Stein in der Grabkammer habe mit ziemlicher Sicherheit aus qualitativen Gründen eine bildhauerische Bearbeitung nicht zugelassen. So sei es durchaus denkbar,

⁹² WENGER, 1989.

⁹³ <http://de.wikipedia.org/wiki/Pal%C3%A4oz%C3%A4n>, konsultiert am 06.03.2006.

⁹⁴ http://de.wikipedia.org/wiki/Kreide_%28Geologie%29, konsultiert am 06.03.2006.

dass die Teilfragmente der Reliefplatte aus verschiedenen Bruchzonen eines Steinbruches stammen.⁹⁵

Da davon ausgegangen wird, dass die Teilfragmente original ägyptisch sind, stellt der Altersunterschied der oberen und unteren Platten somit kein Problem dar. Geht man davon aus, dass die Fragmente aus dem selben Steinbruch stammen, so wurden die beiden unteren Platten aus einer tieferen Schicht als die oberen Platten abgetragen.

Der Verdacht, dass es sich bei den Fragmenten 3 und 4 um Fälschungen handeln könnte, gründete in einem stilistischen Detail der Darstellung. Bei einem Besuch des Ägyptologen Hermann Schlögel in Zürich befand dieser, dass es die Handstellung der Göttin Hathor, wie sie die Hand Amenhoteps ergreift, an antiken Vergleichsstücken nicht gibt.⁹⁶

Die Ägyptologen Hans Wolfgang Müller und Joachim Selim Karig beschäftigten sich in den 60er Jahren ausgiebig mit den Reliefplatten. Beide stellten die Echtheit des Reliefs nicht in Frage. Sie erwähnten die rechte Hand der Göttin Hathor, wie sie die linke Hand des Amenhotep ergreift, nicht in einem solchen Sinne. Dies bedeutet nicht, dass eine Unechtheit der unteren Platten ausgeschlossen werden kann. Eine Fälschung der Fragmente 3 und 4 ist jedoch aus verschiedenen Gründen eher unwahrscheinlich.

1. Falls es die fragliche Handstellung an antiken Vergleichsstücken nicht gibt, bedeutet dies jedoch noch nicht, dass es sich um eine Fälschung handelt.

2. Zwei voneinander unabhängige Ägyptologen stellen die Echtheit des Reliefs nicht in Frage.

3. Die Geschichte des Objektes ist weitgehend bekannt und es existieren keinerlei Ungereimtheiten, welche an der Echtheit des Objektes Zweifel aufkommen lassen würden. Wenn eine Fälschung der unteren Platten vorliegt, so muss diese unmittelbar nach der Grabung von 1913 stattgefunden haben. Auf der rechten Wand fehlt eines der oberen Teilfragmente in der Darstellung der Wägung des Herzens. Auch auf der Reliefplatte in Cleveland fehlt in der linken oberen Ecke ein grösseres Fragment. Wieso sollte im Falle einer Fehlstelle auf dem Objekt in Zürich diese ersetzt werden, die anderen Fehlstellen jedoch nicht?

4. Das Teilfragment 3, auf welchem der Unterkörper der Göttin, ihre rechte Hand, die linke Hand des Amenhotep und der Opfertisch dargestellt ist, wurde, wie bereits erwähnt, für den Kunsthandel zersägt und gehörte ursprünglich zu einem viel grösseren Teilfragment, welches sich heute in Cleveland befindet. Ist das Fragment in Zürich falsch, so ist auch der untere Bereich der Reliefplatte in Cleveland eine Fälschung. Das Cleveland Museum of Art hat die Echtheit ihrer Reliefplatte bisher nicht angezweifelt.

⁹⁵ RIEDERER, 1991.

⁹⁶ FRITSCHI, Information mündlich mitgeteilt am 11.11.2005.

2.5. Malschichtreste

Auf der Oberfläche der Reliefplatte in Zürich sind an verschiedenen Stellen in geringen Teilen noch Pigmentreste vorhanden.

Das Cleveland Museum of Art hat von den vorhandenen Pigmentresten auf ihrem Relief Analysen durchgeführt. Zur Identifizierung wurde eine Kombination aus optischer Mikroskopie und XRD (x-ray diffraction) verwendet.⁹⁷ Da davon ausgegangen werden kann, dass die Platten original sind und es sich um eine Szene handelt, welche nur aus verkaufstechnischen Gründen aufgeteilt wurde, gelten die Resultate der Analyse auch für die Pigmentreste der Reliefplatte in Zürich.

Einst war das Relief vollständig bemalt. Auf der polychromen Oberfläche befanden sich Rot (roter Ocker mit einem kleinen Anteil an Auripigment), Blau (ägyptisch Blau), Gelb (gelber Ocker), Orange-Rot (roter Ocker und Auripigment), Grün (ägyptisch Blau und Auripigment), Weiss (Gips) und Schwarz (Kohlenschwarz).⁹⁸ Auripigment ist ein goldgelbes bis zitronengelbes Pigment, welches aus Arsen und Schwefel besteht.⁹⁹

Das Weiss wurde als Grundierung aufgetragen. Der Hintergrund wurde danach gelb gemalt. Auch der Kopfschmuck der auf der Platte in Cleveland dargestellten Figuren war gelb. Die Linien, welche die Kolonnen der Hieroglyphen unterteilten, waren blau. Die Hieroglyphen selbst waren in blau, rot, orange-rot, gelb und grün gehalten. Die Haare, kosmetische Linien, Augenbrauen und Pupillen waren schwarz bemalt. Die Hautfarbe der Frauen war orange-rot und die Haut der Männer rot gemalt.¹⁰⁰

Die Haare der Personen auf dem Relief in Cleveland sind schwarz. Die Pigmentreste auf den Haaren der Göttin Hathor sind hingegen klar blau.

Auf einer Skizze werden die Pigmentreste der in Zürich befindlichen Platte festgehalten. Die Skizze wurde als Kopie aus dem Archiv des Kunstauses Zürich übernommen. Auch auf den Aufzeichnungen welche sich im Kunsthause befinden, werden in den Haaren Hathors blaue Pigmentreste festgestellt. Neben dem Ohr der Göttin befanden sich gelbe Pigmentreste. Diese sind heute nicht mehr eindeutig erkennbar. Rot findet sich in der Sonnenscheibe und der Perücke des Rê. Über der Sonnenscheibe befinden sich auf dem Hintergrund gelbe Pigmentreste. In den Hieroglyphen sind die Farben Rot, Gelb, Grün und Blau zu erkennen. Das Gesicht des Anubis enthält braun-graue Farbreste. Die Perücken der beiden Gottheiten waren einst blau und orange gestreift. Auch sind Reste der einstigen kosmetischen Linien (schwarz) in den Gesichtern des Rê und des Anubis erhalten geblieben. Zum Teil scheint immer wieder die weisse Grundierung aus Gips erkennbar zu sein, doch ist dies schwierig zu sagen, da es sich auch um Ergänzungsmasse aus Gips handeln könnte, welche 1979 an verschiedenen Stellen verwendet wurde.

⁹⁷ GRIFFIN, 1999, S1.

⁹⁸ BERMAN, 2002, S251.

⁹⁹ <http://www.mineralienatlas.de/>, konsultiert am 14.02.2006.

¹⁰⁰ BERMAN, 2002, S251.

Die Farbreste haben die Restaurierung Ende der 70er Jahre relativ gut überstanden. Einzig die roten Pigmentreste im rechten Zopf des Gottes Rê sind gänzlich verschwunden. Probleme könnte jedoch das aufgetragene Konsolidierungsmittel bereiten, bei welchem es sich möglicherweise um flüssiges Nylon handelt. Die Pigmentreste sind zum Teil so stark konsolidiert, dass sie heute speckig glänzen.

2.6. Herstellung des Reliefs

Die aus einem Block Kalkstein relativ grob herausgebrochenen Platten mussten danach stark überarbeitet werden.¹⁰¹ Die Oberfläche wurde wahrscheinlich als erstes mit einem Stockhammer aus Kupfer grob bearbeitet. Heute würde man hierfür ein Spitz Eisen aus Stahl verwenden. Es ist möglich, dass die Ägypter Spitz Eisen aus gehärteter Bronze gebrauchten. Mit Hilfe des Stockhammers entstand eine grobe Fläche. Um eine gerade, ausgeglichene Linienführung zu erhalten, wurde aussen herum an der Platte ein Randschlag vorgenommen. Dieser diente zur Orientierung und wurde zuerst mit einem Setzeisen und danach für die Feinarbeiten mit einem Schlageisen ausgeführt. So entstand eine Art Rahmen am Rande der Platte. Dieser setzte das Niveau der zukünftigen Fläche fest. In der Mitte war die Oberfläche nach wie vor rau und uneben. Um diese Unebenheiten abzutragen, verwendeten die Ägypter möglicherweise verschiedene Stockhämmer. Heute würde man hierfür ein Flacheisen benutzen. Nach dem Gebrauch der Stockhämmer wurde zum Schluss die Oberfläche mit Sand und einem harten flachen Stein glatt geschliffen. Auf diese Weise wurde eine plane, gleichmässige Oberfläche geschaffen. Diese wies keine sehr feine Struktur auf, war nicht poliert und Schleifspuren sind auch heute noch relativ leicht zu erkennen. Der Kalkstein als solches ist nicht polierbar und bleibt so zwangsläufig matt im Erscheinungsbild.

Die vorhandene Darstellung wurde sehr wahrscheinlich mit einem Gravier- oder Schrifteisen als Flachrelief herausgearbeitet. Die Konturen wurden im relativ weichen Kalkstein herausgekratzt oder ganz fein gehauen. Da keine Schlagspuren zu erkennen sind, wurde das Relief eher gekratzt als gehauen. Sicher ist dies jedoch nicht, da die Oberfläche abschliessend noch einmal überschliffen und so Bearbeitungsspuren unkenntlich gemacht worden ist. Die Hieroglyphen sind in erhöhte Schriftfelder eingraviert. Feine Details wie Haare, Federn und Ausstattungen wurden ebenfalls graviert. Die verwendeten Werkzeuge bestanden entweder aus einer Kupferlegierung (kalt gehärtete Bronze) oder aus Stein.¹⁰²

¹⁰¹ Für Aussagen zur Herstellungstechnik wurde der Steinbildhauer Eduard Stäheli zu Rate gezogen. STÄHELI, Information mündlich mitgeteilt am 16.02.2006.

¹⁰² STÄHELI, Information mündlich mitgeteilt am 16.02.2006.

2.7. Zusammenfassung

- Ägyptisches Grabrelief aus der frühen 19. Dynastie (1300-1250 v. Chr.).
- Das Objekt stammt als eines von sieben Reliefplatten aus der Kultkammer des Amenhotep aus der Nekropole von Asyut in Mittelägypten.
- Gefunden wurde das Grab im Dezember 1913 im Auftrag von Said Pascha Khashaba.
- Danach wurden die Platten in einem privaten Museum in Asyut ausgestellt.
- Nach der Ermordung von Said Pascha Khashaba im Jahre 1956 gelangten die Objekte in den Kunsthandel.
- Die Reliefplatte in Zürich wurde 1963 vom Kunsthaus gekauft.
- Danach war das Relief bis in die Mitte der 70er Jahre im Kunsthaus ausgestellt.
- Das Auftreten von Salzausblühungen leitete eine erste Restaurierung in den Jahren 1978-1979 ein. Diese wurde jedoch nicht zu Ende geführt.
- 1984 gelangte das nun zerlegte Relief an das Archäologische Institut der Universität Zürich und wurde 1991 in dessen Besitz überführt.

3. Flüssiges Nylon in der Konservierung-Restaurierung

3.1. Herstellung und Eigenschaften von flüssigem Nylon

Nylon ist ein generischer Name für eine Familie von Polyamiden.¹⁰³ N-methoxymethyl Nylon, wie flüssiges Nylon auch genannt wird, basiert auf der Basis des Nylons 6,6 (für detaillierte Informationen zu Nylon 6,6 siehe Anhang A.1.). Zusammengefasst ist Nylon 6,6 ein thermoplastisches Polymer mit einem hohen Anteil an kristallinen Strukturen und ausgeprägter Wasserstoffbrückenbildung. Dies führt dazu, dass Nylon 6,6 fast unlöslich ist.¹⁰⁴

Um aus einem herkömmlichen Nylon (Nylon 6,6) ein flüssiges oder lösliches Nylon herstellen zu können braucht es zwei verändernde Arbeitsschritte. Die im Nylon 6,6 vorhandenen Wasserstoffatome, welche die Bildung von Wasserstoffbrücken zulassen, müssen partiell ersetzt werden. Des Weiteren muss die Struktur des Polymers so verändert werden, dass sie unregelmässig wird und regelmässige und koordinierte Verbindungen zwischen den einzelnen Ketten nicht mehr zulässt. Dies verringert die intermolekularen Kräfte des Polymeres und führt zu einer Herabsetzung der Glasübergangstemperatur und einer verbesserten Löslichkeit.¹⁰⁵

N-methoxymethyl Nylon (flüssiges Nylon) wird produziert, indem man Nylon 6,6 mit Hinzugabe von Ameisensäure und Methanol erhitzt. Dies führt zur Produktion von kurzen Seitenketten, welche etwa zu 35% die Wasserstoffatome der –CONH– Gruppe in Nylon 6,6 substituieren.¹⁰⁶ Diese Reaktion ist in saurem wie auch in basischem Milieu möglich (siehe Abb. 18).¹⁰⁷ Die Veränderung führt zu einem flexibleren Polymer als das Ausgangspolymer. Das so entstandene Nylon ist bei Hinzugabe von ein wenig Wasser löslich in Ethanol und Methanol.¹⁰⁸ Die Glasübergangstemperatur des flüssigen Nylons ist tiefer als die eines herkömmlichen Nylons. Bei Raumtemperatur ist das flüssige Nylon daher weicher als das Ausgangsmaterial.¹⁰⁹

Flüssiges Nylon löst sich in heissem Lösungsmittel auf und formt ein Gel, wenn es auf Raumtemperatur abkühlt.¹¹⁰ Filme aus flüssigem Nylon schrumpfen beim Trocknen der Lösung.¹¹¹

¹⁰³ HORIE, 1996, S122.

¹⁰⁴ BRYSON, 1999, S488.

¹⁰⁵ HORIE, 1996, S122.

¹⁰⁶ HORIE, 1996, S123.

¹⁰⁷ BRYSON, 1999, S505.

¹⁰⁸ HORIE, 1996, S123.

¹⁰⁹ BRYSON, 1999, S505.

¹¹⁰ HORIE, 1996, S123.

¹¹¹ HORIE, 1996, S123.

Die folgende Abbildung zeigt die Herstellung von flüssigem Nylon:

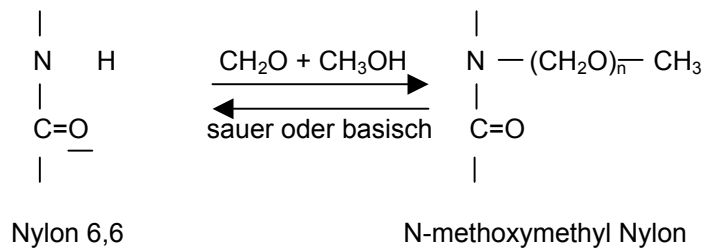


Abbildung 18: Die Umwandlung von herkömmlichem Nylon 6,6 in N-methoxymethyl Nylon.
Aus: HORIE, 1996, S122.

Die Seitenketten des flüssigen Nylons können erneut entfernt werden, wenn sich das flüssige Nylon in saurem oder basischem Milieu befindet. Dies führt zu einer Rückkonvertierung in das originale unlösliche Nylon 6,6 (siehe Abb. 18 und 19).¹¹² Im Falle eines Behältnisses, welches altes flüssiges Nylon enthält, sollte beim Öffnen des Behälters das entweichende Methanol (CH_3OH) gerochen werden können. Dies ist das eindeutige Zeichen dafür, dass eine Rückkonvertierung des flüssigen Nylons in herkömmliches Nylon 6,6 stattgefunden hat.¹¹³

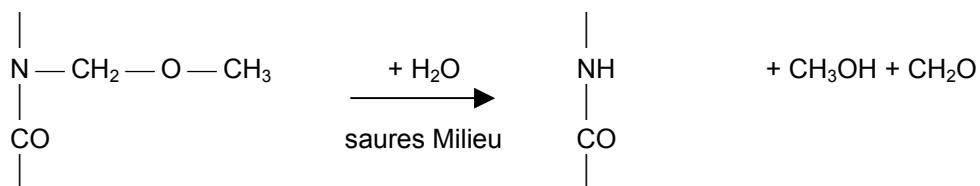
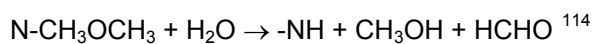


Abbildung 19: Eine Hydrolyse der Seitenkette führt zur Freisetzung von Methanol und Formaldehyd. Das flüssige Nylon wird wieder in seine Originalform zurückgeführt (siehe auch Abb. 18).
Aus: FROMAGEOT, 1987, S797.

Stöchiometrisch spielt sich der Vorgang der Hydrolyse der Seitenketten wie folgt ab:



¹¹² HORIE, 1996, S123.

¹¹³ *Dito.*

¹¹⁴ FROMAGEOT, 1989, p28.

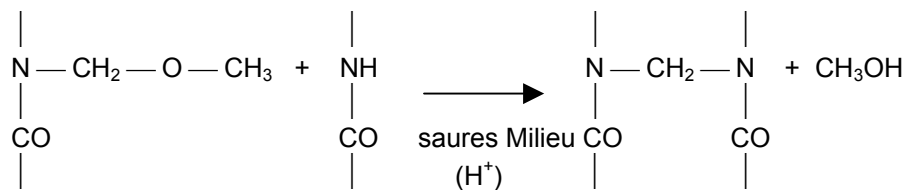
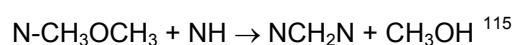


Abbildung 20: Die Vernetzung von zwei Polymerketten in saurem Milieu, welches zu dreidimensionalen Verbindungen (cross-linking) führt.
Aus: Aus: FROMAGEOT, 1987, S797.

Die stöchiometrische Darstellung der chemischen Vernetzung in bevorzugt saurem Milieu sieht wie folgt aus:



Eine weitere Reaktion in saurem Milieu bewirkt „cross-linking“ zwischen den einzelnen Polymerketten, was zu einer kompletten Unlöslichkeit des Nylons führt (siehe Abb. 20).¹¹⁶

Flüssiges Nylon, welches dreidimensionale Verbindungen eingegangen ist, bildet einen stärkeren und härteren Film als nicht quervernetztes flüssiges Nylon.¹¹⁷ Die Reißfestigkeit eines Filmes aus flüssigem Nylon welcher quervernetzt ist, nimmt um mehr als die Hälfte zu. Hingegen ist die Reißdehnung und die Elastizität eines gealterten Filmes geringer.¹¹⁸

3.1.1. Calaton® CA und CB

N-methoxymethyl Nylon ist häufig unter dem Namen Calaton® CA und CB bekannt. Es wurde von Imperial Chemical Industries (ICI) hergestellt. Ein anderer, älterer Name für dasselbe Produkt ist Maranyl® C109/P.¹¹⁹ Calaton® CA und CB unterscheiden sich dadurch, dass sie unterschiedliche Polymerisationsgrade aufweisen, wobei die Variante CB in der Konservierung-Restaurierung häufiger verwendet wurde.¹²⁰

¹¹⁵ FROMAGEOT, 1989, S28.

¹¹⁶ HORIE, 1996, S123.

¹¹⁷ Dito.

¹¹⁸ BRYSON, 1999, S506.

¹¹⁹ HORIE, 1996, S123.

¹²⁰ SEASE, 1981, S105.

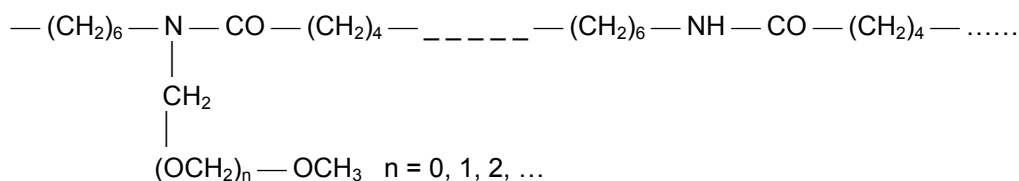


Abbildung 21: Das Polymer Calaton® CA.
Aus: FROMAGEOT, 1991, S3.

Der Verlust der Reversibilität und die Alterung von Überzügen aus flüssigem Nylon (Calaton®) werden auf fotothermische und thermische Oxidation zurückgeführt.¹²¹ Diese Reaktionen können durch die Einführung von Antioxidantien verlangsamt werden, welche somit die Lebensdauer des flüssigen Nylons erhöhen.¹²²

Der Prozess der Foto- und Thermooxydation, welcher ein wichtiger Faktor bei der Zersetzung von Polyamiden ist, wird im Anhang F.1. erläutert.

Die molekulare Struktur von Calaton® (siehe Abb. 21) erlaubt die Annahme, dass das Polymer anfällig auf fotochemische und thermische Oxidation ist. Eine wichtige Rolle spielen hierbei die Wasserstoffatome in Position Alpha.¹²³

Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Fotooxydation von Calaton® neben freien Radikalen unter anderem Carbonylgruppen (C=O) entstehen. Die Entstehung dieser Produkte beweist, dass flüssiges Nylon anfällig auf Fotooxydation ist und diese bei den Alterungsprozessen von Calaton® eine wichtige Rolle spielen.¹²⁴

Die Fotooxydation von flüssigem Nylon unterstützt die Abspaltung der substituierten Seitenketten und die Quervernetzung des Polymeres. Je mehr flüssiges Nylon fotooxidiert ist, umso mehr nimmt die Löslichkeit in primären Alkoholen ab.¹²⁵

3.1.2. Industrielle Verwendung von Calaton®

Calaton® wurde im industriellen Bereich für unterschiedlichste Anwendungsgebiete eingesetzt. Der Vorteil von flüssigem Nylon ist für die Industrie, dass das flüssige Nylon nach seiner Applizierung auf einem Produkt gezielt unlöslich und somit resistent gegen verschiedenste Einflüsse gemacht werden kann. Calaton® benützte man als Überzug auf Kunstfasern, zum Kleben von Kunstfasern und als Schutzüberzug für Nylon-Nähgarn.¹²⁶ Eine weitere Anwendung fand Calaton® als Innenauskleidung

¹²¹ FROMAGEOT, 1991, S1.

¹²² Dito.

¹²³ FROMAGEOT, 1991, S3.

¹²⁴ FROMAGEOT, 1991, S4.

¹²⁵ FROMAGEOT, 1991, S6.

¹²⁶ DE WITTE, 1975, S31.

und Barrierefilm gegen entstehende Dämpfe in Treibstofftanks. Dabei wurde das flüssige Nylon absichtlich mit der Verwendung von Säuren quervernetzt.¹²⁷ Flüssiges Nylon spielt auch heute noch eine wichtige Rolle in der Industrie wobei sich die Produktnamen und die Hersteller im Laufe der Jahre änderten.

3.1.3. Flüssiges Nylon anderer Hersteller

Für den industriellen Gebrauch gibt es verschiedene flüssige Nylon-Produkte, welchen zum Teil nachgesagt wird, sie seien in der Restaurierung-Konservierung verwendet worden. Hierfür konnten jedoch keine konkreten Hinweise gefunden werden. Ihre Rolle in der Konservierung-Restaurierung scheint damit äusserst beschränkt zu sein.

Ausführlichere Informationen zu diesem Thema und den verschiedenen Schwesterprodukten von Calaton® CA und CB können im Anhang A.2. nachgelesen werden.

3.2. Calaton® und vergleichbare Produkte in der Konservierung-Restaurierung

Im Jahre 1958 erschien zum ersten Mal ein Artikel über die Anwendung von flüssigem Nylon in der Konservierung-Restaurierung. Die Publikation wurde von Anthony E. Werner, Restaurator am British Museum verfasst und trug den Titel: *Technical notes on a new material in conservation*.¹²⁸

Werner beschreibt am Beispiel von beschrifteten ägyptischen Ton- und Kalksteinfragmenten die Vorteile einer Behandlung mit flüssigem Nylon. Kalkstein wie Tonwaren sind in ihrer Struktur porös und tendieren dazu, Salze, insbesondere herkömmliches Natriumchlorid, aus der Umgebung zu absorbieren. Unter variierenden klimatischen Bedingungen können die Salze an der Oberfläche des betroffenen Objektes auskristallisieren. Das Salz kann mittels einer Tränkung des Objektes in Wasser entfernt werden. Da nun aber die Oberfläche des Objektes beschriftet ist, kann ein schon geringer Verlust der originalen Oberfläche oder die Löslichkeit der Farbe in Wasser den Verlust des Schriftzuges verursachen.¹²⁹

An diesem Punkt kommt das neue Produkt ins Spiel. Calaton® wurde als leicht cremefarbenes Produkt beschrieben, welches in Ethyl- und Methylalkohol löslich ist und normalerweise in einer 5% Lösung verwendet wurde.¹³⁰ Calaton® ist generell löslich in Methanol, Ethanol oder Mischungen derselben mit Chlorkohlenwasserstoffen oder Wasser. In Ethanol-Isopropanol und Normalbutanol löst es sich nur in Gegenwart von Wasser.¹³¹

¹²⁷ BOCKHOFF, 1984, S82.

¹²⁸ WERNER, 1958, S273-278.

¹²⁹ WERNER, 1958, S273.

¹³⁰ WERNER, 1958, S273.

¹³¹ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S3.

Die Lösung wird warm aufgetragen, wobei nur erwähnt wird, dass das flüssige Nylon unterhalb von 40°C zu einem Gel erstarrt. Anscheinend neigt die Form DV 55, später CB, weniger dazu, zu gelieren, und ist daher laut Werner vorzuziehen.¹³² In einem anderen Text heisst es, dass die Lösetemperatur von Calaton® 60°C nicht übersteigen darf.¹³³ Arthur David Baynes-Cope beschreibt, dass eine 5% Lösung Calaton® in Methanol nach dem Abkühlen der warmen Lösung ein weiches Gel ergibt, wobei die gleiche Konzentration in Ethanol nach der Abkühlung ein festes Gel ergibt.¹³⁴ Die Lösungen wurden normalerweise bis zu 30% in Wasser verdünnt, und die Abkühlung zu einem Gel ist von der Konzentration des verwendeten Alkohols und des flüssigen Nylons abhängig.¹³⁵ Flüssiges Nylon ist nicht nur durchlässig für Wasser sondern auch für viele andere Lösungsmittel wie z.B. Aceton, Chloroform und verschiedene Alkohole.¹³⁶

Die Vorteile des Produktes liegen auf der Hand. Die Anbringung eines Schutzüberzuges ermöglicht es, den empfindlichen Schriftzug auf dem Kalkstein oder dem Tonscherben während einer Entsalzung effektiv zu schützen. Die wünschenswerten Eigenschaften des Filmes sind so wörtlich: „The protective film which is formed on the surface of the object has certain desirable properties. It does not exert any undue contractile forces on the surface as it dries, it is sufficiently tough to consolidate the surface layer and the writing, and at the same time it is permeable enough to permit the elution of the salts from the ostraka.“¹³⁷

Die Anwendungsmethode auf einem beschrifteten Tonscherben wird wie folgt beschrieben:

“1. Soak the ostraka in ordinary tap-water for a brief period to remove the cristalline deposit and expose the writing.

2. Dry the ostraka in a current of warm air.

3. Brush on the 5 per cent solution of soluble nylon on the written surface only.

4. Soak the coated ostraka in tap-water for about 10 days changing the water twice a day. Then transfer them to distilled water until test with silver nitrate shows that the salt has been removed.

5. Dry the desalted ostraka in a current of warm air.

6. If the film of Nylon appears opaque it can be rendered transparent by brushing on a fresh amount of the soluble Nylon. This has the further advantage that the writing is rendered more intense.”¹³⁸

„In the case of limestone ostraka, the above procedure is slightly modified. The soluble nylon solution must be applied immediately to both sides before washing is commenced and the period of immersion in water must be reduced to a minimum consistently with the removal of the major quantity of the absorbed salts.”¹³⁹

“Many hundreds of ostraka have already been treated by the above method and the results have been uniformly successful.”¹⁴⁰

¹³² WERNER, 1958, S274.

¹³³ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S2.

¹³⁴ BAYNES-COPE, 1980, S152.

¹³⁵ Dito.

¹³⁶ BAYNES-COPE, 1980, S153.

¹³⁷ WERNER, 1958, S275.

¹³⁸ Dito.

¹³⁹ Dito.

¹⁴⁰ WERNER, 1958, S275.

Nach Anthony Werner kann flüssiges Nylon generell für die Konsolidierung von fragilem Material vorgängig zu einer Entsalzung verwendet werden. Dabei wird eine ägyptische Terrakottastatue erwähnt, welche vor der Entsalzung gänzlich mit einer 5% Lösung aus flüssigem Nylon eingestrichen wurde. Im Ganzen wurden drei Schichten aufgetragen, um eine adäquate Konsolidierung zu erreichen. Die Entsalzungsbehandlung dauerte daraufhin 8 Monate und scheint erfolgreich gewesen zu sein, wobei das Resultat der Entsalzung nicht erwähnt wird.¹⁴¹

Des Weiteren wurden auch Papyrusdokumente auf diese Weise behandelt.¹⁴²

Werner gesteht dem flüssigen Nylon gute Eigenschaften als Klebstoff zu, und dies speziell in Situationen, wenn ein nicht wasserlöslicher Klebstoff benötigt wird. Als letztes Beispiel hierfür dient eine ägyptische Wandmalerei aus der 18. Dynastie, welche in der Temperatechnik ausgeführt wurde. Die Farbschicht bildete Bläschen und bröckelte an vielen Stellen vom Untergrund ab. Wasser sollte nicht in Berührung mit der Oberfläche kommen, da dies eine eventuelle Aktivierung der löslichen Salze in der Wand hätte bewirken können. Daher wurde für eine Konsolidierung der Farbschicht eine warme 5%-Lösung in Alkohol aus flüssigem Nylon als optimal angesehen. Dabei wurden zwei Vorteile von flüssigem Nylon speziell hervorgehoben. Erstens, dass das flüssige Nylon flexibel ist und keine Spannung auf die Oberfläche der Farbschichten ausübt, auch nicht über grössere Zeitabschnitte hinweg. Zum zweiten besitzt flüssiges Nylon ein mattes Erscheinungsbild und stört somit nicht die Ästhetik durch einen unnatürlichen Glanz der behandelten Oberfläche. Nach den Angaben von Anthony Werner wurden mehrere ägyptische Grabmalereien so erfolgreich behandelt.¹⁴³

5% Calaton® in Alkohol scheint eine weit verbreitete Verwendung gefunden zu haben, wobei sich Calaton® CA und CB abwechseln. Leider wird in einem Text von Agnes Ballestrem, welcher gleich mehrere Beispiele für eine Anwendung einer 5% Lösung Calaton® CA in Alkohol aufführt, nicht begründet, wieso das Produkt CA und nicht CB verwendet wurde.¹⁴⁴ Es soll im Folgenden nicht im Detail auf den Text eingegangen werden. Nur so viel: Ein ägyptisches Kalksteinrelief, welches aus einem relativ harten, tonhaltigen Kalkstein besteht und Reste einer polychromen Oberfläche besitzt, wurde mit flüssigem Nylon behandelt. Das Relief wies an mehreren Stellen Salzausblühungen in Form einer pulvernden Schicht aus Natriumcarbonat auf. Die polychromen Stellen wurden einer Behandlung mit flüssigem Nylon unterzogen und das Objekt wurde danach erfolgreich in einem Wasserbad entsalzt.¹⁴⁵

Aus einem Merkblatt ist ein Rezept für die Anwendung von Calaton® CA zu entnehmen.¹⁴⁶ Das Merkblatt lobt einmal mehr die exzellenten Eigenschaften von flüssigem Nylon. So steht über flüssiges Nylon wörtlich: „Es sind alkohollösliche Polyamide, mit einer ungewöhnlichen Kombination von Eigenschaften: Flexibilität, hohe Reissfestigkeit, Elastizität, Semipermeabilität, das heisst ein aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten entstandener Film zeigt nach dem Einlegen in Wasser, ohne

¹⁴¹ WERNER, 1958, S275-276.

¹⁴² WERNER, 1958, S277.

¹⁴³ Dito.

¹⁴⁴ BALLESTREM, 1970, S247-68.

¹⁴⁵ BALLESTREM, 1970, S248.

¹⁴⁶ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S2.

seine Form und sein Volumen wesentlich zu ändern, hohe Durchlässigkeit für in Wasser gelöste Farbstoffe, Salze und Säuren.“¹⁴⁷

Das Merkblatt empfiehlt die Verwendung von flüssigem Nylon für die Entsalzung steinverwandter Materialien. Darunter werden auch Stelen aus Kalkstein erwähnt. Die Vorteile einer Vorbehandlung mit flüssigem Nylon und nachfolgender Entsalzung sollen hier nicht noch einmal erwähnt werden, da sie sich in der Beschreibung nicht von anderen bereits erwähnten Texten unterscheiden. Eine Passage ist jedoch speziell erwähnenswert. Sie lautet: „Es erwies sich als nicht notwendig, das Calaton® nach der Reinigungsbehandlung zu entfernen, da es zur endgültigen Festigung in einzelnen Fällen bereits genügte und sich mit einer Reihe von Konservierungsmitteln sehr gut verträgt und deren Eindringen nicht hindert. Calaton® erwies sich als ausgezeichnet alterungsfähig und tritt optisch kaum in Erscheinung.“¹⁴⁸

Im selben Text steht die sehr interessante und überraschende Aussage: „Calaton® CA wird bei Zusatz von schwachen Säuren zu den Lösungen nach dem Trocknen schwer löslich. Das Unlöslichwerden bei der Behandlung des trockenen Filmes mit Säuren muss natürlich berücksichtigt werden, wenn Calaton® nur als temporäres Festigungsmittel bei brüchigen Materialien verwendet wird.“¹⁴⁹

Leider ist das Herausgabedatum dieses Artikels nicht bekannt, doch muss es sich dabei um die 60er oder frühen 70 Jahre handeln. Die letzte Bemerkung über Calaton® zeigt auf, dass das Problem der Irreversibilität von flüssigem Nylon beim Kontakt mit Säuren wohl bekannt war und dies zu einem Zeitpunkt, wo sich das Produkt noch einer hohen Beliebtheit erfreute. Zudem kollidiert dieses Erkenntnis mit der Aussage, dass sich Calaton® als ausgezeichnet alterungsfähig erweist. Mit dem Satz, dass das Verhalten von Calaton® in Zusammenhang mit Säuren nur bei temporären Behandlungen berücksichtigt werden muss, wird unterschwellig gesagt, dass eine Irreversibilität bei einer Langzeitlösung in Kauf genommen werden darf.

Calaton® wird auch für die Behandlung von Holz- Gewebe- und Lederreste auf Eisenfunden und die Fixierung von Geweberesten in nassen Bodenfunden empfohlen.¹⁵⁰

Doch am weitaus häufigsten fand es Gebrauch für Textilien, Stein, Wandmalereien, Gemälde und Papier.¹⁵¹ Flüssiges Nylon wurde auch für die Behandlung von ethnographischen Objekten eingesetzt. Ein Beispiel ist ein konservierter menschlicher Kopf aus der ethnographischen Sammlung des British Museum.¹⁵² Flüssiges Nylon Calaton® CB wurde zu Konsolidierung von losen Pigmentschichten und für die Konsolidierung der Ohrringe aus Palmblättern verwendet. Calaton® CB wurde in Methylalkohol in 2% bzw. 5% Konzentration verwendet.¹⁵³

Ein weiteres mit flüssigem Nylon behandeltes ethnographisches Objekt ist ein von Hand gewobenes Tuch des Tlingit Stammes, welches sich ebenfalls in der ethnographischen Sammlung des British

¹⁴⁷ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S2.

¹⁴⁸ *Dtio*.

¹⁴⁹ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S4.

¹⁵⁰ CPL- Merkblatt Nr. 40/1, S2.

¹⁵¹ HORIE, 1996, S123.

¹⁵² VANDYKE-LEE, 1979, S222-226.

¹⁵³ VANDYKE-LEE, 1979, S224.

Museum befindet. Auch hier handelte es sich um eine Festigung der Malschichten mit 2,5% Maranyl® C 109/P (Vorgängernamen von Calaton®) in Methylalkohol.¹⁵⁴

Die Anwendung von flüssigem Nylon ist sehr vielfältig und es gibt noch zahlreiche andere Beispiele. Häufig wurden die Argumente verwendet, dass es effektiv konsolidiert, nicht glänzt und keine Farbveränderung verursacht. Dies waren vor allem in der Papierrestaurierung häufig verwendete Argumente.¹⁵⁵

Arthur David Baynes-Cope, Restaurator am Research Laboratory des British Museums, schrieb viel über die Verwendung von flüssigem Nylon und war ebenfalls der Ansicht, dass flüssiges Nylon sehr gute Anwendungsmöglichkeiten in der Konservierung-Restaurierung bietet. Er wiederholte in seinen Artikeln die von vorgängigen Autoren beschriebenen Vorzüge. So schrieb er: „Wenn eine Lösung durch Verlust an Lösungsmittel trocknet, neigt der Rest dazu, zu schrumpfen und sich zu verzerren. Bei flüssigem Nylon ist dies nicht der Fall, es bildet anscheinend einen spannungsfreien Film. Der erzeugte Film ist zäh, flexibel und matt.“¹⁵⁶ Baynes-Cope erweckt mit dem Wort „anscheinend“ den Eindruck, dass er selbst nicht ganz an einen spannungsfreien Film von flüssigem Nylon glauben mag. Auch erwähnt er das Problem der durch Säuren verursachten Irreversibilität. „Die allgemeinen chemischen Eigenschaften von N-Methoxymethylnylon sind nur insofern teilweise die eines Polyamids, da es durch starke Säuren hydrolysiert und durch ultraviolettes Licht abgebaut wird. Durch Erhitzen mit einer schwachen Säure wie zum Beispiel Zitronensäure verknüpft es sich und wird unlöslich. Beim Kauf ist das lösliche Nylon bei Suspension in Wasser sauer. Die Säure wird vermutlich durch eine ionische Reaktion festgehalten. Daraus ergibt sich, dass es nach vielen Jahren schwierig sein mag lösliches Nylon mit Äthanol zu lösen, aber es wird im allgemeinen auf Benzylalkohol oder andernfalls auf eine Lösung aus Thymol in Äthanol oder Aceton reagieren.“¹⁵⁷

Danach weiter: „Versuche im Forschungslaboratorium des Britischen Museums zeigen, dass Verknüpfungen entstehen, wenn z.B. Filterpapier mit löslichem Nylon behandelt und bei 100°C 72 Stunden lang gealtert wird, aber dass dies nicht geschieht, wenn das frisch verstärkte, doch trockene Papier mit Magnesiumbicarbonat entsäuert wird.“¹⁵⁸ Baynes-Cope empfiehlt daher in jedem Fall zu entsäuern.

Baynes-Cope ist demnach bekannt, dass flüssiges Nylon in saurem Milieu quervernetzt, dass diese Reaktion durch Wärme verstärkt wird und dass flüssiges Nylon durch UV Strahlen abbaubar ist. Dennoch empfiehlt er flüssiges Nylon für die Fixierung von Farbschichten, zur Klebung von Papier und zur Befestigung einer Gewebeschiicht auf Papierfragmenten.¹⁵⁹

In der Papierrestaurierung wurden unter anderem eine Bibel aus dem 10. Jahrhundert aus der John Rylands Bibliothek in Manchester und Notizen von Isaac Newton mit flüssigem Nylon behandelt.¹⁶⁰ Flüssiges Nylon hat den Vorteil, dass ungewünschte lösliche Substanzen durch den Nylonfilm entfernt

¹⁵⁴ GOWERS, 1968, S98-101.

¹⁵⁵ HOLLYDAY, 1977, S27-36.

¹⁵⁶ BAYNES-COPE, 1980, S152.

¹⁵⁷ BAYNES-COPE, 1980, S153.

¹⁵⁸ *Dito.*

¹⁵⁹ BAYNES-COPE, 1980, S154.

¹⁶⁰ BAYNES-COPE, 1980, S155.

werden können. Dabei kann es sich auch um alte ungewünschte Klebstoffe handeln. Im Falle der Notizen von Sir Isaac Newton handelte es sich um saures Papier und minderwertige wasserlösliche Tinte. Das Papier musste neu eingebunden und geklebt werden. „Das Problem der Entsäuerung und des neuerlichen Klebens dieser Dokumente wurde ziemlich einfach mit Hilfe einer einfachen Lösung aus 5% löslichen Nylons und 2% Bariumhydroxid in Methanol gelöst.“¹⁶¹

Flüssiges Nylon wurde hier sogar für wichtige geschichtliche Dokumente verwendet. Im Falle der Notizen von Sir Isaac Newton sogar in saurem Milieu, obgleich das Papier mit Hilfe des sich in der Lösung befindenden Bariumhydroxides entsäuert wurde. Dies erstaunt umso mehr, als dass Arthur David Baynes-Cope sich der Probleme des flüssigen Nylons bewusst war.

3.3. Die durch die Anwendung von Calaton® verursachten Konservierungsprobleme

In den vorgehenden beiden Kapiteln wurde bereits viel über die Produkt- und Alterungseigenschaften von Calaton® geschrieben. Auch wurden die Hauptanwendungsgebiete von flüssigem Nylon in der Restaurierung erläutert.

Calaton® muss durch seine ausgiebige Anwendung auf verschiedensten Materialien und seine schlechten Alterungseigenschaften Probleme verursacht haben. Mitte der 70er Jahre wurde erstmals auf Probleme aufmerksam gemacht.

De Witte schrieb 1975 als erster in einem Artikel über die Problematik von flüssigem Nylon.¹⁶² Er weist darauf hin, dass im industriellen Gebrauch von Calaton® der Prozess des Quervernetzens in saurem Milieu bewusst ausgenutzt wird und eine wichtige Eigenschaft für industrielle Anwendungsgebiete darstellt.¹⁶³ Danach beschreibt De Witte die verschiedenen Anwendungsbereiche von flüssigem Nylon in der Konservierung-Restaurierung. Dabei wurde er auf den Fall eines ägyptischen Reliefs aufmerksam, welches als Vorbehandlung zu einer Entsalzung mit flüssigem Nylon für die Konsolidierung der Malschichten behandelt wurde.¹⁶⁴ Die Behandlung des Reliefs wurde im Kapitel 3.2. zum Anwendungsbereich von flüssigem Nylon kurz beschrieben.¹⁶⁵ Nachdem das Relief zwei Jahre zur Entsalzung in Wasser gelegen hatte, hatte sich die Farbe des flüssigen Nylons in ein Grau-Braun gewandelt. Mehrere Versuche, das flüssige Nylon mit kaltem, warmem oder sogar kochendem Ethanol mit oder ohne Hinzugabe von Wasser zu entfernen, scheiterten. Das einzige Lösungsmittel, welches Wirkung zeigte, war 3-Chloro-1,2-Propanediol, welches ein sehr aggressives Lösungsmittel ist und in der Industrie teilweise verwendet wird, um unmodifiziertes Nylon anzulösen. Es verblieben jedoch Stellen mit abgebundenem flüssigem Nylon, auf welche selbst dieses Lösungsmittel keinen Einfluss hatte.¹⁶⁶

¹⁶¹ BAYNES-COPE, 1980, S155.

¹⁶² DE WITTE, 1975, S30-34.

¹⁶³ DE WITTE, 1975, S30-31.

¹⁶⁴ DE WITTE, 1975, S31.

¹⁶⁵ BALLESTREM, 1970, S248.

¹⁶⁶ DE WITTE, 1975, S31.

Nach dieser Beobachtung wurde von De Witte eine Versuchsreihe zum Verhalten von flüssigem Nylon in Wasser aufgestellt. Verwendet wurde Calaton® CA in einem Lösungsmittelgemisch von 20% Wasser und 80% Ethanol und einer Temperatur von 50°C.¹⁶⁷

Um zu sehen, ob das flüssige Nylon bei einer Schrumpfung durch Lösungsmittelverlust Spannungen verursacht, wurde die warme Lösung in einen rechteckigen Rahmen aus Sperrholz gegossen. Wenn bei der Erstarrung des Filmes die Kontraktionskräfte grösser als die Elastizität des Filmes sind, so findet eine Deformation des Rahmens statt. Es konnte eine relativ ausgeprägte Deformation des Rahmens beobachtet werden. Getestet wurden des weiteren Tierleim und eine Polyvinylacetat Emulsion. Tierleim verursachte eine noch grössere Deformation. Bei der Polyvinylacetat Emulsion konnte hingegen keine Deformation festgestellt werden.¹⁶⁸

Da die Tests denen von Werner¹⁶⁹ nach empfunden wurden, und Werner selbst flüssiges Nylon als spannungslos beschrieb, ist bei solchen Versuchen Vorsicht geboten, da das Resultat anscheinend stark von der Rahmenkonstruktion abhängig ist. Was abschliessend gesagt werden kann ist, dass es unwahrscheinlich erscheint, dass die Kontraktionskräfte von flüssigem Nylon durch seine Elastizität absorbiert werden können.¹⁷⁰ Für direkte Vergleiche der Resultate und wie die Testreihen aufgestellt wurden, hätte ich gerne den Text von De Witte mit dem Artikel von Werner verglichen. Bedauerlicherweise lag der Referenztext von Werner¹⁷¹ jedoch nicht vor.

Weitere Versuche wurden bezüglich der Löslichkeit von gealterten Filmen unternommen. Die Alterung und die damit verbundene Unlöslichkeit des Filmes wurde durch ein saures Testmedium beschleunigt. Bei einem pH von 0.8 ist das flüssige Nylon bereits nach etwas mehr als zwei Stunden in 80% kochendem Ethanol unlöslich. Bei einem pH von 1.5 betrug die Zeitdauer knapp 20 Stunden. Die ungealterten Filme waren nach 3 Monaten immer noch löslich, obgleich kaltes Ethanol für die Anlösung bereits nicht mehr ausreichte. Der auf Aluminiumfilm aufgebrachte Film behielt seine Löslichkeit nur bei einem pH von 9.8, was bedeuten würde, dass selbst demineralisiertes Wasser zu sauer für lange Behandlungszeiten in wässrigem Milieu war. Wenn man davon ausgeht, dass ein mit flüssigem Nylon vorbehandelter Stein zur Entsalzung Monate oder gar Jahre in Wasser eingelegt war, hatte dies mit Sicherheit negative Auswirkungen auf das Alterungsverhalten von flüssigem Nylon.¹⁷²

Als nächstes wurden die Elastizität und Flexibilität von flüssigem Nylon untersucht. Bisher wurde immer davon ausgegangen, dass flüssiges Nylon eine gute Elastizität und Flexibilität aufweist. Diese sind wichtig, um Deformationen, welche durch Temperatur- und Feuchtigkeitswechsel verursacht werden, absorbieren zu können. Ungealterte Filme aus flüssigem Nylon sind in der Tat flexibel und elastisch. In Wasser verliert aber das Produkt diese Eigenschaften relativ schnell.¹⁷³ Dies heisst, dass

¹⁶⁷ DE WITTE, 1975, S32.

¹⁶⁸ *Dito.*

¹⁶⁹ WERNER, 1968, S23-27.

¹⁷⁰ DE WITTE, 1975, S32.

¹⁷¹ WERNER, 1968, S23-27.

¹⁷² DE WITTE, 1975, S32-33.

¹⁷³ DE WITTE, 1975, S33.

Wasser die elastischen Eigenschaften von flüssigem Nylon fundamental beeinflusst und negative Auswirkungen auf die Alterung des Filmes hat.¹⁷⁴

Die nächste kritische Auseinandersetzung mit flüssigem Nylon und der eigentliche Wendepunkt in der Einstellung gegenüber flüssigem Nylon erfolgte rund 6 Jahre später. Es handelt sich hierbei wohl um den Schlüsselartikel im Zusammenhang mit der Verwendung von flüssigem Nylon in der Konservierung-Restaurierung. Es dürfte selten ein einzelner Artikel so viel Einfluss auf die Einstellung gegenüber einem weit verbreiteten Konservierungsprodukt gehabt haben.

Der Artikel heisst: *The case against using soluble nylon in conservation work* und erschien 1981.¹⁷⁵

Im Artikel werden die Produkteigenschaften und das Alterungsverhalten von Calaton® erläutert. Alle untersuchten Objekte aus verschiedensten Materialien, welche mit flüssigem Nylon behandelt worden sind, wiesen ohne Ausnahme die gleichen Probleme auf.

Obwohl der Film aus flüssigem Nylon nicht klebrig ist, zeigt die Erfahrung, dass der nicht sehr harte Film Schmutz und Staub anzieht. Oft erweist es sich als sehr schwierig und manchmal gar unmöglich, den Schmutz wieder von der Oberfläche zu entfernen. Ein Beispiel dafür ist ein Kalksteinostrakon, welches in den 60er Jahren einen Überzug von Calaton® CB zur Fixierung von pudernden Pigmentschichten erhielt. Nach 12 Jahren war die Oberfläche des Objektes beinahe schwarz. Schmutz und Staub wurden an der Oberfläche des Filmes aus flüssigem Nylon gebunden, und dies obwohl sich das Objekt in einer geschlossenen Schublade befunden hatte.¹⁷⁶ Auf Grund der Unlöslichkeit des flüssigen Nylons musste dieses mechanisch mit dem Skalpell entfernt werden.¹⁷⁷

Des Weiteren hatten die meisten Filme von flüssigem Nylon auf den untersuchten Objekten kein mattes Erscheinungsbild. Ob der Film matt erscheint oder nicht, hängt zu einem Grossteil von der Porosität des Materials ab. Wenn das Objekt eher porös ist, kann das flüssige Nylon von der Oberfläche besser aufgesogen werden und diese erscheint so matter als eine weniger poröse Oberfläche. So kommt es häufig vor, dass mit Calaton® behandelte Oberflächen mit dickeren Schichten von flüssigem Nylon ein nasses Erscheinungsbild haben.¹⁷⁸

Spannungen durch Kontraktionskräfte scheinen sich besonders stark auf Oberflächen aus Kalkstein auszuwirken. Ein Beispiel hierfür ist die mit flüssigem Nylon behandelte Oberfläche eines Kalksteinobjektes mit teilweiser polychromer Oberfläche. Der sich auf der Oberfläche befindliche Film schrumpfte und riss teilweise. In den Regionen mit Rissen rollte sich der Film nach hinten auf und löste dabei eine dünne Schicht von originaler Gesteinsoberfläche mit ab. Dabei wurde auch die vorhandene Bemalung zum Teil relativ stark beschädigt.¹⁷⁹

In einem anderen Fall wurde die auf einem Kalksteinobjekt vorhandene Bemalung und die durch Salzeinwirkung zum Teil abblätternde Oberfläche mit flüssigem Nylon konsolidiert. Da der Stein nicht entsalzt worden ist, entstanden neue Salzausblühungen in einem nicht stabilen Klima. Dadurch wurde

¹⁷⁴ DE WITTE, 1975, S33.

¹⁷⁵ SEASE, 1981, S102-110.

¹⁷⁶ SEASE, 1981, S106.

¹⁷⁷ Dito.

¹⁷⁸ SEASE, 1981, S106-107.

¹⁷⁹ SEASE, 1981, S107.

an vielen Stellen der Film aus flüssigem Nylon beschädigt, blättert ab und löste dabei auch die mit ihm in Berührung stehenden Bereiche der originalen Oberfläche und der Bemalung ab.¹⁸⁰

Eine sehr wichtige Feststellung ist, dass flüssiges Nylon häufig nur die Oberfläche konsolidiert und eine tiefere Penetration in das zu konsolidierende Material nur schwierig zu erreichen ist. Da flüssiges Nylon beim Erkühlen zu einem Gel erstarrt, könnte der Kontakt des Produktes mit dem kalten Objekt das Phänomen einer oberflächlichen Konsolidierung verstärken. Aber selbst wenn das Objekt zuvor erwärmt wird kann die Penetrationstiefe von flüssigem Nylon nicht signifikant erhöht werden.¹⁸¹

Der Film aus flüssigem Nylon war auf allen untersuchten Objekten vollständig irreversibel. Sämtliche Lösungsmittel blieben wirkungslos. Selbst konzentrierte Säuren zeigten keinerlei Wirkung. Für die Entfernung von Calaton® auf Kalksteinoberflächen war die mechanische Reinigung die einzige Möglichkeit. Dabei wurde ein Skalpell oder ein hölzernes Stäbchen verwendet, um den Film vorsichtig von der Oberfläche abzulösen. Da das Nylon bei den so behandelten Objekten nur auf der Oberfläche auflag, war die mechanische Entfernung zumeist kein grösseres Problem. Für die Entfernung von flüssigem Nylon, welches auf organischen Materialien angewendet wurde gibt es keine Entfernungsmöglichkeit, da die mechanische Entfernung in diesen Fällen ohne eine Beschädigung des Objektes ausgeschlossen ist.¹⁸²

(BOCKHOFF, 1984, S81-86.) beschreibt das Alterungsverhalten von flüssigem Nylon ausführlich. Er kommt zum Schluss, dass die Unlöslichkeit von flüssigem Nylon Calaton® CB in wässrigen Lösungen durch die Hydrolyse von substituierten Gruppen, die Hydrolyse der Polymerkette selbst und Quervernetzung entsteht. Ein Milieu, welches einen pH von 5 oder weniger aufweist, verursacht die oben beschriebenen Alterungsprozesse in weniger als drei Wochen bei Raumtemperatur. Die Geschwindigkeit der Alterungsprozesse an der Luft ist gegenüber denen im Wasser leicht verlangsamt.¹⁸³

(KYI and DREW, 2000, S101-106.) beschäftigen sich mit der biologischen Zersetzung von flüssigem Nylon. Sie kommen zum Schluss, dass flüssiges Nylon als Nahrung für Mikroorganismen dienen kann. Für die Entfernung von flüssigem Nylon auf Objekten kann dies interessante Möglichkeiten bieten. Bei der Anwendung gibt es allerdings noch verschiedene Probleme und das System ist noch nicht ausreichend ausgereift, um in der Praxis angewandt werden zu können. Eine weitere Option bietet die Verwendung von Enzymen, doch sind auch hier noch weitere Untersuchungen erforderlich, um eine Anwendung auf Objekten in Betracht ziehen zu können.¹⁸⁴

Abschliessend sollen in einer Tabelle noch einmal die vermeintlichen Vorzüge und die effektiven Nachteile von flüssigem Nylon aufgeführt werden.

¹⁸⁰ SEASE, 1981, S107.

¹⁸¹ SEASE, 1981, S108.

¹⁸² *Dito.*

¹⁸³ BOCKHOFF, 1984, S85.

¹⁸⁴ KYI and DREW, 2000, S105.

Vermeintliche Vorzüge:	Effektive Nachteile:
Flexibles Material	Alterung durch Hydrolyse und Quervernetzung und damit Verlust der Flexibilität und der Löslichkeit.
Spannungsfreiheit beim Trocknen	Es entstehen starke Spannungen beim Trocknen durch Kontraktionskräfte. Dies kann die behandelte Oberfläche beschädigen.
Matte Erscheinungsweise	Der gebildete Film ist nicht matt.
Gute Klebeeigenschaften	Ein Film aus flüssigem Nylon zieht Staub und Schmutz an und verfärbt so behandelte Objekte.
Durchlässigkeit für Wasser, gelöste Salze und weitere Substanzen.	Rückkonvertierung mit dem Altern in Herkömmliches Nylon 6,6 und damit Verlust der Löslichkeit.
	Starke Säureempfindlichkeit welche zu Quervernetzung führt. ¹⁸⁵
Tabelle 1: Vermeintliche Vor- und effektive Nachteile von flüssigem Nylon.	

3.4. Abschliessende Überlegungen zu flüssigem Nylon

Flüssiges Nylon ist eines von vielen Produkten, welche für die Industrie entwickelt wurden und irgendwie Anwendung in der Konservierung-Restaurierung gefunden haben. Flüssiges Nylon erwies sich als besonders ungeeignet und die Ursachen und Konsequenzen wurden in diesem Kapitel ausführlich dargelegt. Es stellt sich die Frage, wie ein so ungeeignetes Produkt eine so weite Anwendung in der Konservierung-Restaurierung von Naturstein finden konnte.

Eine Ursache liegt sicherlich darin, dass flüssiges Nylon kurzfristig viel versprechende Eigenschaften besitzt. Eine Vielzahl von neuen Möglichkeiten eröffneten sich und auf den ersten Blick schien das Produkt wie geschaffen für die Konservierung-Restaurierung von versalzene mineralischen Materialien.

Wichtige theoretische Informationen über ein Material hinken der Anwendungspraxis oftmals hinterher. Flüssiges Nylon wurde zum Beispiel am British Museum zwischen 1958 und den späten 70er Jahren des letzten Jahrhunderts auf Stein und anderen Materialien ausgiebig verwendet. Die verheerenden Auswirkungen traten hingegen erst Jahre später zu Tage.¹⁸⁶ Wichtige Informationen über einen Werkstoff werden oftmals erst nach dessen Anwendung in der Restaurierung-Konservierung gewonnen. Dies ist ein wenig wünschenswerter Umstand, doch kann dieser nicht immer verhindert werden. In vielen Fällen zeigt erst die Praxis und grössere Zeitspannen, ob ein

¹⁸⁵ SEASE, 1981, S106.

¹⁸⁶ HANNA, 1988, S93.

Produkt erfolgreich ist oder nicht. Dies soll weder eine unsachgemässe Anwendung noch unkritisches Verhalten rechtfertigen. Doch muss der Gerechtigkeit halber gesagt werden, dass man im Nachhinein immer klüger ist. Dies ist nicht nur ein Problem der Konservierung-Restaurierung. Die Industrie und die Wissenschaft im Allgemeinen schlagen sich schon seit langem mit diesem Problem herum. Eine pauschale Verurteilung der Restauratoren, welche flüssiges Nylon verwendeten, ist daher fehl am Platz und nur dann gerechtfertigt, wenn die Verwendung wider besseren Wissens erfolgte. Ein grosses Problem war und ist, dass die Zeitspanne von einer gewonnenen Erkenntnis bis zur entsprechenden Umsetzung des neuen Wissens in die Praxis immer relativ gross ist. So lässt sich auch das schwache Echo auf die ersten Artikel erklären, welche auf die Problematik von flüssigem Nylon hinwiesen.¹⁸⁷

Der Entscheid der Materialwahl stützt sich immer mehr auf die Konservierungsliteratur, da die Übernahme neuer und moderner Werkstoffe in die Konservierung-Restaurierung schneller von statten gehen und auch schneller wieder veralten. Der Konservator-Restaurator ist zu einem Grossteil auf die Literatur angewiesen, da er oftmals weder die Zeit noch das chemische und technische Wissen besitzt, Produkte auf ihre Tauglichkeit in der Konservierung-Restaurierung zu testen und zu beurteilen. Dies spricht nicht gegen selbst unternommene Testreihen und Versuche, doch sind diese limitierter als fundierte wissenschaftliche Untersuchungen. Selbstverständlich sind auch diese nicht fehlerfrei, und eine kritische Einstellung ist daher wichtig.¹⁸⁸

¹⁸⁷ SCHIESSL, 1987, S173.

¹⁸⁸ *Dito.*

4. Heutiger Zustand des Objektes

4.1. Zustand und Konservierungsprobleme des Objektes

Für die Objektbeschreibung sollen als erstes die vorhandenen Schadensmuster generell beschrieben und für jeden dieser Schäden ein konkretes Beispiel gezeigt werden. Für die einzelnen Reliefplatten werden die vorhandenen Schäden zeichnerisch festgehalten. Hierfür werden die auf den Reliefplatten auftretenden Schäden in Schadenstypen zusammengefasst.

4.1.1. Betrachtungsweise des Objektes

Wird während der Beschreibung des Objektes von rechter und linker Seite gesprochen, so sind diese Angaben aus der Sicht des Betrachters der bildlichen Darstellung zu verstehen. Die Vorderseite ist die Fläche, auf welcher das Flachrelief abgebildet ist (siehe Abb. 22).

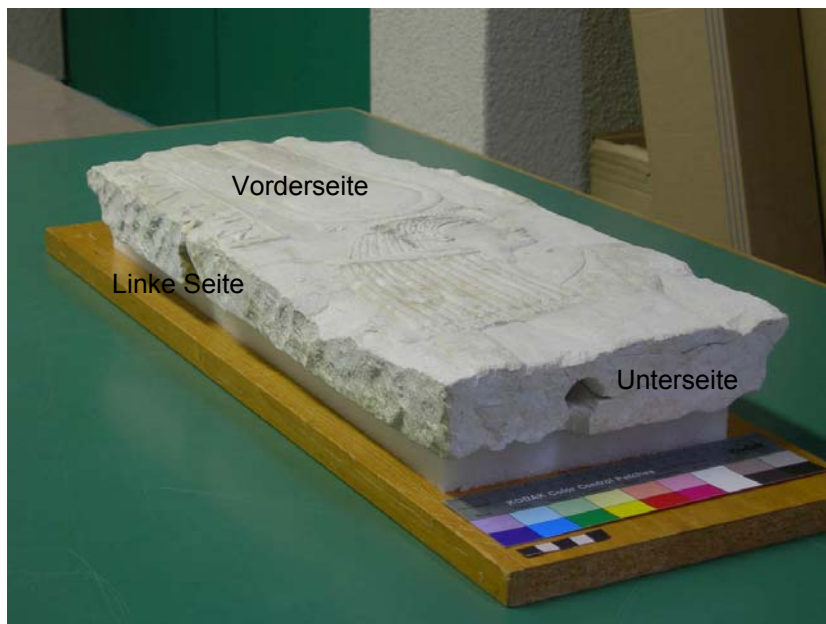


Abbildung 22: Definition der in der Zustandsbeschreibung verwendeten Bezeichnung der einzelnen Seiten.

4.1.2. Schadensbeispiele

In der nachstehenden Schadenskartierung werden die folgenden Schadenstypen unterschieden:

4.1.2.1. Risse



Abbildung 23: Sehr ausgeprägte Risse an der rechten unteren Ecke des Fragmentes 2. Diese verlaufen parallel zur Oberfläche und überlagern sich teilweise.

Risse können parallel oder senkrecht zur Oberfläche verlaufen. Auch ist es möglich, dass diese den Stein durchqueren. Solange ein durchgehender Riss keine Fragmentierung verursacht, bleibt diese Wortbezeichnung bestehen.

Auf dem Relief sind verschiedene Risse vorhanden, welche diagonal oder senkrecht zur Gesteinsoberfläche verlaufen. Die meisten Risse verlaufen jedoch mehr oder weniger parallel zur Oberfläche (siehe Abb. 23). Entstehen aus ihnen Brüche, betreffen die abgelösten Fragmentteile vor allem die Reliefvorderseite, was Verluste der Reliefdarstellung zur Folge hat.

4.1.2.2. Brüche



Abbildung 24: Bruchverlauf auf der linken Seite des Fragmentes 1 auf der Höhe des Kopfes der Göttin Hathor.

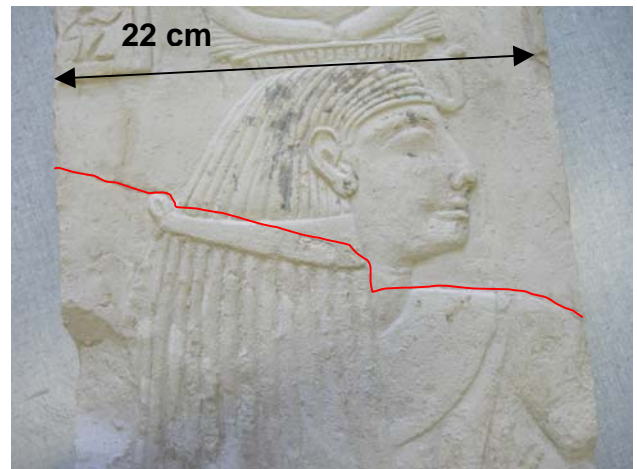


Abbildung 25: Bruchverlauf etwas unterhalb der Mitte des Fragmentes 1 von der Vorderseite aus gesehen.

Als Bruch werden Risse bezeichnet welche Fragmentteile ablösen.

Von Brüchen sind die Fragmente 1, 2 und 4 betroffen. Alle vorhandenen Brüche wurden sehr wahrscheinlich in den Jahren 1978-1979 passgenau verklebt. Untersuchungen des Klebstoffes haben gezeigt, dass es sich dabei mit Sicherheit um einen Duroplasten und möglicherweise um ein Epoxydharz handelt. Die Mehrzahl der Brüche entstanden während der Restaurierungszeit von 1978-1979. Näheres kann im Kapitel zur Objektgeschichte nachgelesen werden. Der Bruchverlauf ist in allen Fällen mehr oder weniger senkrecht zur Gesteinsoberfläche

4.1.2.3. Schollen



Abbildung 26: Ausgeprägte Schollenbildung auf der rechten Feder und dem Horn der Krone Hathors im oberen Bereich des Fragmentes 1. In der Frontalansicht sind die Schollen nur selten erkennbar.

Schollen sind oberflächliche Ablösungen vom Kern des Steines. Diese entstehen durch parallel zur Oberfläche verlaufende Risse. Da die Risse sehr nahe an der Oberfläche verlaufen, sind die Schollen nur wenige Millimeter bis Bruchteile von Millimetern dick und nur selten grösser als ein Daumennagel. Schollen können frei stehen, das heisst jegliche Verbindung zum Steinkörper verloren haben, oder aber noch stellenweise mit dem Stein verbunden sein. Der Grossteil der Schollen ist jedoch noch mit dem Steinkörper verbunden. Zwischen den Schollen und dem Steinkern bestehen Spalten, welche bis zu einem Millimeter dick sein können.

Schollen durchziehen weite Bereiche der Oberflächen der Fragmente 1 und 2 in unterschiedlich starker Ausprägung. Da das Relief teilweise nur sehr oberflächlich ausgearbeitet ist, reicht schon das Losbrechen und der Verlust von kleinen Schollen aus, um es stellenweise unwiederbringlich zu zerstören. Dies hat einen Informationsverlust, eine Beeinträchtigung der Lesbarkeit und somit auch der Ästhetik des Objektes zur Folge. Vermeintlich kleine Beschädigungen haben so in grösserer Anzahl eine verheerende Wirkung auf den Erhalt des Reliefs.

Das Problem der Schollenbildung ist, dass zwischen der Scholle und dem Gesteinskörper ein Hohlraum besteht. Wird nun Druck auf die Scholle ausgeübt entstehen Spannungen an der Stelle, wo die Scholle noch eine Verbindung zum Gesteinskörper besitzt. Dadurch entstehen Hebelkräfte, welche zum Losbrechen der Scholle auch bei geringerer Krafteinwirkung führen können. Es wird jedoch angenommen, dass die Schollen durch die Behandlung der Oberfläche mit flüssigem Nylon eine gewisse Flexibilität besitzen und die auf sie ausgeführte Kraft zum Teil abfedern.

4.1.2.4. Schuppen

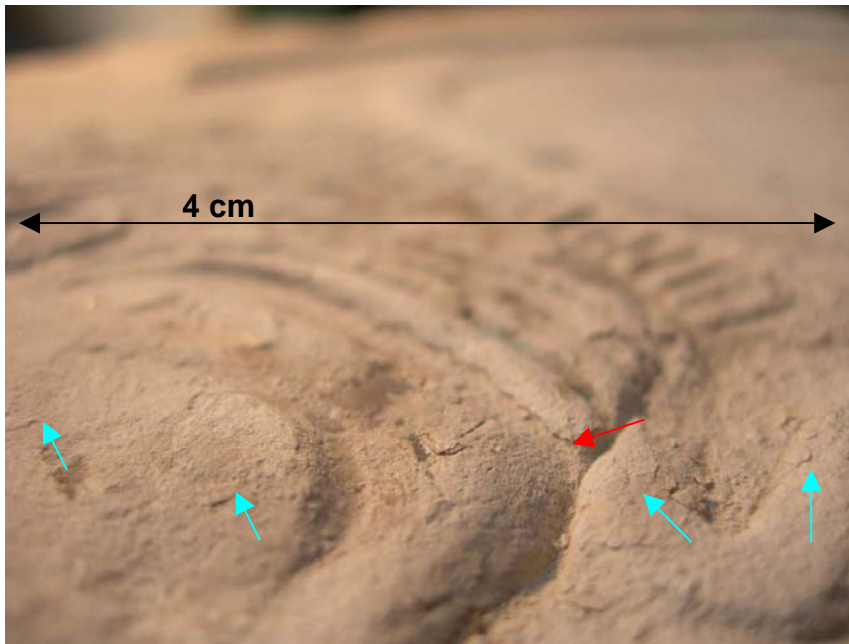


Abbildung 27: Zahlreiche Schuppen sind im Kopfbereich der Göttin Hathor auf Fragment 1 zu erkennen. Zum Grössenvergleich weist ein Pfeil (in Rot) (als höchster von drei Pfeilen im rechten Bildbereich) auf eine Scholle. Im Vordergrund zeigen die restlichen Pfeile (in Hellblau) auf Schuppen.

Wie auf Abbildung 27 zu erkennen ist, unterscheiden sich Schuppen von Schollen hauptsächlich in ihrer Grösse und dem noch oberflächlicheren Verlauf. Bei Verlust von Schuppen gehen nicht sogleich Details des Reliefs verloren, sondern es bildet sich eine leicht verkraterte Oberfläche. Dies hat in erster Linie einen negativen Einfluss auf die Ästhetik des Objektes. Die Bildung und der Verlust von Schuppen stehen oftmals im Zusammenhang mit dem sich stellenweise ablösenden Film aus flüssigem Nylon.

Schollen werden häufig von Schuppen begleitet. Beide Schadensformen treten vorwiegend zusammen auf, wobei stellenweise die eine Schadensart überwiegt. Bei der Schadenskartierung wurde daher auf die Unterscheidung zwischen Schuppen und Schollen verzichtet.

4.1.2.5. Abpudernde Oberflächen

Eine abpudernde Oberfläche wird durch Verlust von kleinsten Steinpartikeln beschädigt. Diese Partikel bleiben bei einer Berührung der Gesteinsoberfläche an der Hand haften und hinterlassen den Eindruck einer verstaubten Oberfläche.

Abpudernde Oberflächen können zum jetzigen Zeitpunkt auf dem Objekt keine festgestellt werden. Diese Degradationserscheinung war jedoch eine der Hauptgründe, weshalb das Relief in den Jahren 1978-1979 entsalzt wurde.

4.1.2.6. Film aus flüssigem Nylon

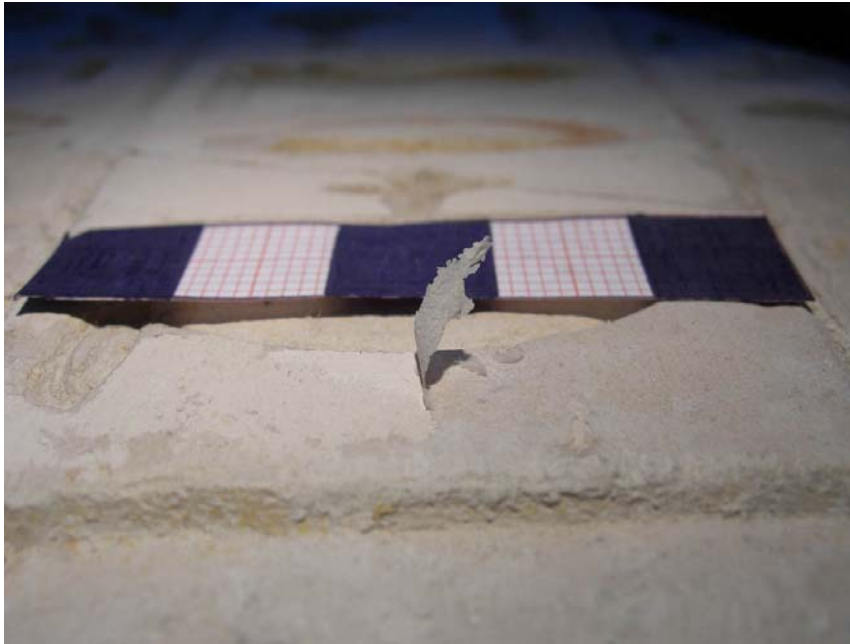


Abbildung 28: Sich ablösender Film aus flüssigem Nylon. An dieser Stelle wurde der Film zusätzlich mit dem Skalpell und einer Pinzette für eine Probeentnahme (Probe 4) abgelöst.

Durch die Behandlung mit flüssigem Nylon bildete sich auf der Gesteinsoberfläche ein Film. Dieser Film ist an verschiedenen Stellen gut zu erkennen. Die negativen Auswirkungen eines gealterten Filmes aus flüssigem Nylon wurden im Kapitel zu flüssigem Nylon ausführlich erwähnt. Mehrere dieser Probleme sind auf der Oberfläche des Objektes zu erkennen. In Bereichen, an welchen der Film noch vorhanden ist, verdunkelt er die Gesteinsoberfläche merklich (siehe Abb. 28). An gewissen Stellen führt der Film aus flüssigem Nylon zudem zu einer speckig glänzenden Oberfläche. Dies ist zum Beispiel an Stellen der Fall, wo Malschichtreste noch zusätzlich mit flüssigem Nylon konsolidiert wurden. Eine Farbveränderung des Filmes durch Staub- und Dreckaufnahme hat sich in all den Jahren in Grenzen gehalten. Aus der Literatur gibt es hierzu weit schlimmere Beispiele. Die Farbe des Filmes ist im Allgemeinen ein helles grau-braun. Der Film hat seine Transparenz verloren. Inzwischen ist dieser wolzig trüb. Der Film ist an mehreren Stellen gerissen und hat sich teilweise unter Beschädigung der originalen Oberfläche von dieser losgelöst. Die Risse entstehen durch Spannungen, welche beim Trocknen des Filmes durch Kontraktionskräfte und durch einen alterungsbedingten Verlust an Flexibilität entstehen. Mit dem Altern des Filmes entladen sich diese Spannungen in Form von Rissbildung und Ablösung von der Oberfläche. Beim Ablösungsprozess rollt sich der Film oftmals nach hinten auf und kann dabei auch Gesteinspartikel mit von der Oberfläche ablösen. Dies verursacht eine raue und verkraterte Oberfläche. Grössere Beschädigungen entstehen, wenn der Film Malschichtreste mit ablöst. Diese Gefahr besteht momentan bei den nun noch vorhandenen Malschichtresten jedoch nicht.

Zum Teil ist die Schuppenbildung an der Gesteinsoberfläche auf die Rissbildung und Loslösung des Filmes aus flüssigem Nylon zurückzuführen. Bei den entstehenden Schuppen handelt es sich daher oftmals um Fragmente aus flüssigem Nylon mit anhaftenden Gesteinsfragmenten.

Die Stellen, an welchen der Film nicht mehr aufliegt, sind deutlich heller. Diese Beobachtung lässt darauf schliessen, dass das flüssige Nylon nicht tief in den Stein eingedrungen ist, was Beschreibungen aus der Literatur bestätigen.

Der Film bedeckt nach wie vor grosse Teile der originalen Gesteinsoberfläche der Fragmente 1 und 2. Darunter fallen auch Bereiche, an welchen der Film von Auge noch als intakt zu erkennen ist.

Ganz im Gegensatz dazu kann der Film aus flüssigem Nylon auf der Gesteinsoberfläche der Fragmente 3 und 4 nicht ausgemacht werden. Auf diesen beiden Fragmenten hat sich der Film sehr wahrscheinlih bereits vollständig abgelöst.

4.1.2.7. Mechanische Beschädigungen



Abbildung 29: Schäden, welche durch das Ausbohren und Durchtrennen von Metalldübeln entstanden sind. Dieses Beispiel zeigt das Dübelloch der rechten oberen Seite des Fragmentes 3.

Bei den mechanischen Beschädigungen handelt es sich um Ausbrüche und andere Beschädigungen, welche durch Manipulationen des Objektes oder durch restauratorische Eingriffe am Relief entstanden sind.

Verglichen mit den bereits aufgeführten Beschädigungstypen der Riss- und Bruchbildung, welche ebenfalls mechanischen Ursprungs sein können, sind die weiteren direkt menschlich verursachten Schäden relativ gering.

Wie bereits im Kapitel zur Objektgeschichte erläutert, sind alle grösseren Ausbrüche auf der Objektvorderseite vor 1963 entstanden. 1978 oder 1979 entstand ein grosser Ausbruch auf der Rückseite des Fragmentes 3. Das abgelöste Fragmentteil ging während der Restaurierungsarbeiten in den späten 70er Jahren unter ungeklärten Umständen verloren und konnte daher nicht wieder zurück

geklebt werden. Die restlichen Beschädigungen, welche auf direktes menschliches Einwirken zurückzuführen sind, stammen aus dem Jahr 1978, als das Objekt in seine vier Teilplatten zerlegt worden ist. Auf den Seitenwänden und in den Dübellöchern erkennt man teilweise die Spuren deutlich, die durch das Ausbohren der alten Metalldübel und durch die Zerlegung mit einer Trennscheibe entstanden sind (siehe Abb. 29). Von dieser Art der Beschädigung sind alle vier Reliefplatten betroffen.

Insgesamt sind 16 Dübellöcher mit einem mittleren Durchmesser von 20 mm und unterschiedlichen Tiefen vorhanden. Drei Dübellöcher entfallen auf das Fragment 1, fünf auf das Fragment 2, und je vier auf die Fragmente 3 und 4. Diese entstanden sehr wahrscheinlich für die Ausstellung des Reliefs nach der Grabung im Jahr 1913.

4.1.2.8. Ergänzungen

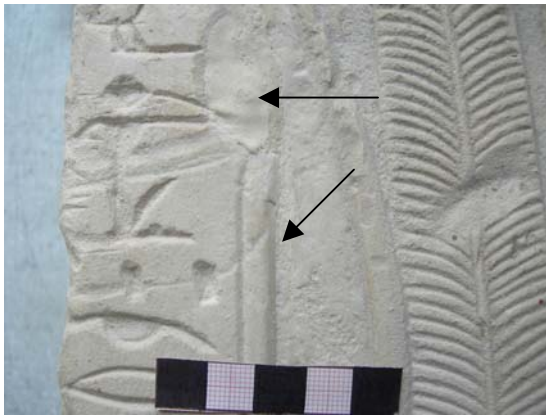


Abbildung 30: Die Ergänzungen in diesem Beispiel der linken oberen Ecke des Fragmentes 1 sind farblich dem Original-gestein gut angepasst.



Abbildung 31: Diese Ergänzung auf Fragment 2 ist schlecht ausgeführt und farblich schlecht auf das Original abgestimmt.

Die Vorderseite der Reliefplatten wurde an verschiedenen Stellen ergänzt. Die Mischung des verwendeten Ergänzungsmateriales ist bekannt. Es handelt sich dabei um Gips, Kalksteinpulver, Marmormehl und etwas PVA.¹⁸⁹ Das Ergänzungsmaterial wurde durch die Mischung der einzelnen Bestandteile farblich dem Stein angepasst. Die Ergänzungen wurden meist nicht sehr genau ausgeführt. Des Weiteren ist in ihrer Umgebung teilweise auch die originale Oberfläche mit dem Ergänzungsmaterial überstrichen. Die Ergänzungen zeichnen die Oberflächenstruktur häufig nur unzureichend nach und sind daher auch wenig ästhetisch. Gesamthaft gesehen wurde mit ein paar Ausnahmen beim Ergänzen nicht viel Wert auf Genauigkeit und Sauberkeit gelegt. Farblich fallen Teile der Ergänzungen kaum auf und integrieren sich gut in das Gesamtbild. Andere Bereiche sind im Farbton sehr schlecht auf das Objekt abgestimmt und fallen sogleich ins Auge (siehe Abb. 30 und 31). Die Ergänzungen sind unter UV Strahlung sehr gut erkennbar.

¹⁸⁹ KRAMER W., Information mündlich mitgeteilt, Interview mit Herrn R. Fritschi am 13.07.1988.

4.1.3. Schadenskartierungen

4.1.3.1. Fragment 1

Brüche, Risse, Schuppen und Schollen



Abbildung 32: Schadenskartierung.

- rote Linien: Brüche.
- grüne Linien: Risse.
- gelbe Fläche: Schuppen und Schollen.

Die auf dem Fragment 1 vorhandenen Risse verlaufen zuerst alle senkrecht zur Gesteinsoberfläche. Die Risse im unteren Relieftteil nehmen aber nach relativ kurzer Distanz einen parallel zur Oberfläche liegenden Verlauf. Risse, welche senkrecht zur Oberfläche verlaufen, können ein Risiko für die Stabilität des Objektes sein und im Extremfall zu Brüchen führen. Parallel zur Oberfläche verlaufende

Risse stellen eine Gefahr für die originale Gesteinsoberfläche dar. Oftmals durchlaufen die Risse Dübellöcher. Dies ist auch auf Fragment 1 der Fall (siehe Abb. 33).

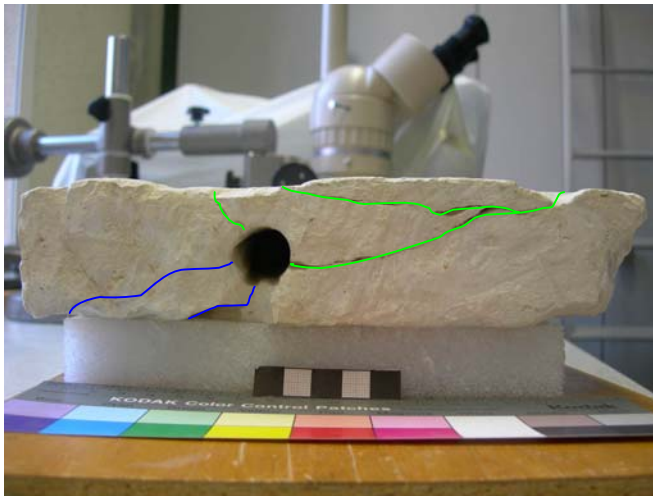


Abbildung 33: Verschiedene Rissverläufe auf der Unterseite des Fragmentes 1. Die auf der Vorderseite sichtbaren Rissverläufe sind hellgrün markiert.

Die beiden Risse am unteren Rand des Fragmentes 1 (siehe Abb. 32), welche auch auf der Unterseite erkennbar sind (siehe Abb. 33 in grün), scheinen sehr ausgeprägt zu sein. Da keine Spuren einer Klebung zu finden sind und die Risse, soweit dies vom bloßem Auge erkennbar ist, nicht durchgehend verlaufen, wird davon ausgegangen, dass es sich nicht um Brüche handelt.

Auf dem Fragment 1 sind zwei Brüche mit Sicherheit identifiziert worden (Abb. 32, rot). Beide Brüche verlaufen fast senkrecht durch den Stein.

Die Schuppen- und Schollenbildung ist an verschiedenen Orten auf dem Fragment 1 ein Problem. Die Oberfläche ist in den betroffenen Bereichen im Allgemeinen sehr fragil, wobei Ausnahmen bestehen. Manche Bereiche, wie zum Beispiel im Haar der Göttin, sind nicht so fragil wie sie aussehen.

Auf der Rückseite des Fragmentes 1 wurde für eine Probe der Metalldübel im Jahr 1978 ein Loch gebohrt.

Film aus flüssigem Nylon



Abbildung 34: Film aus flüssigem Nylon.

Hellblau: An der Oberfläche aufliegender, gut sichtbarer Film aus flüssigem Nylon.

Dunkelblau: Blaue Malschichtreste, welche besonders stark mit flüssigem Nylon konsolidiert wurden.

Speckig glänzende Bereiche zeigen sich im Haar der Göttin, wo blaue Malschichtreste speziell mit flüssigem Nylon konsolidiert worden ist. Der Film ist an diesen Stellen sichtbar dicker aufgetragen. Dasselbe Problem existiert im Gesicht der Göttin im Nasen- und Wangenbereich. Ansonsten handelt es sich um einen wenig glänzenden Film aus flüssigem Nylon, welcher aber die Gesteinsoberfläche sichtbar verdunkelt und die bereits beschriebenen Degradationserscheinungen aufweist.

Ergänzte Fehlstellen

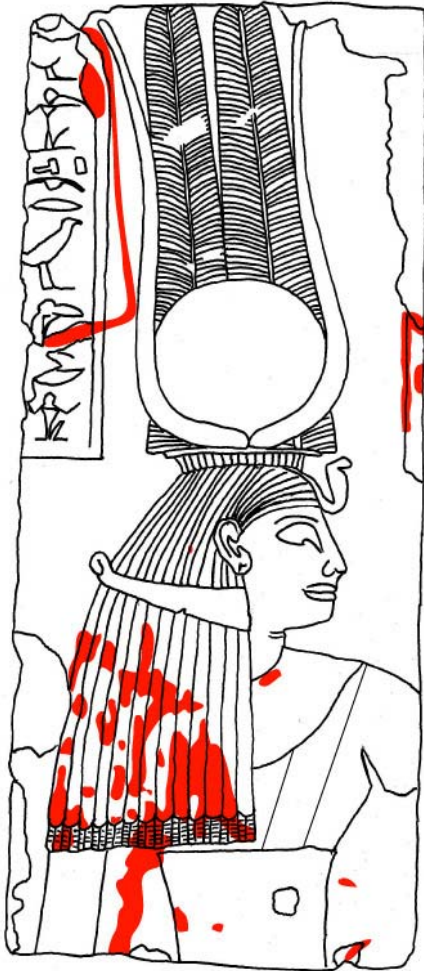


Abbildung 35: Ergänzte Fehlstellen.

Die Ergänzungen auf Fragment 1 sind nicht sehr genau und relativ grob ausgeführt. Farblich passen sie jedoch gut zum originalen Gestein.

Pigmentreste auf der originalen Gesteinsoberfläche

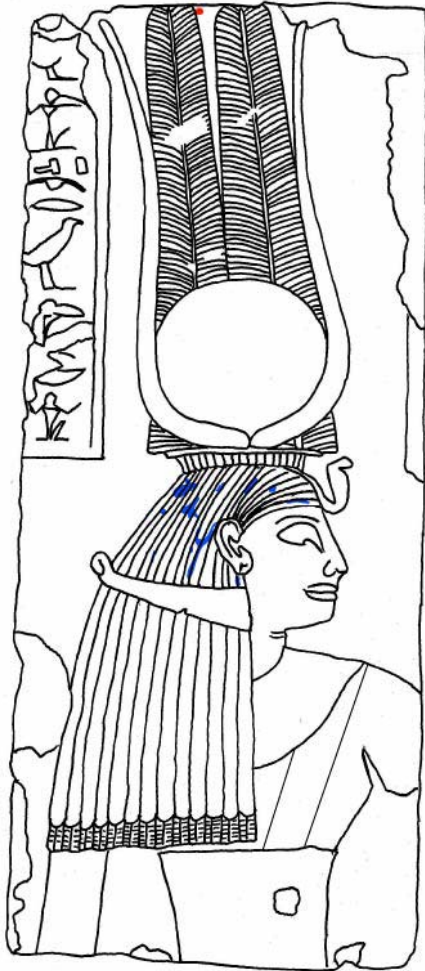


Abbildung 36: Pigmentreste auf der originalen Oberfläche.

Noch vorhanden sind Reste von rot und blau.

Auf der Oberfläche sind in geringen Teilen noch rote und blaue Malschichtreste vorhanden. Genaueres über die Art der Malschichtreste kann im Kapitel 2.5. nachgelesen werden.

Die verbleibenden Malschichtreste sind generell in einem stabilen Zustand. Einzig das flüssige Nylon stellt wie bereits beschrieben ein Problem dar, da es die Oberfläche verdunkelt. Dadurch ist auch das Blau vom grau-braun verfärbten und opaken Film stellenweise verdeckt. Das flüssige Nylon löste sich jedoch bisher nur wenig ab und für die Malschichtreste besteht vorläufig keine Gefahr.

4.1.3.2. Fragment 2

Brüche, Risse, Schuppen und Schollen

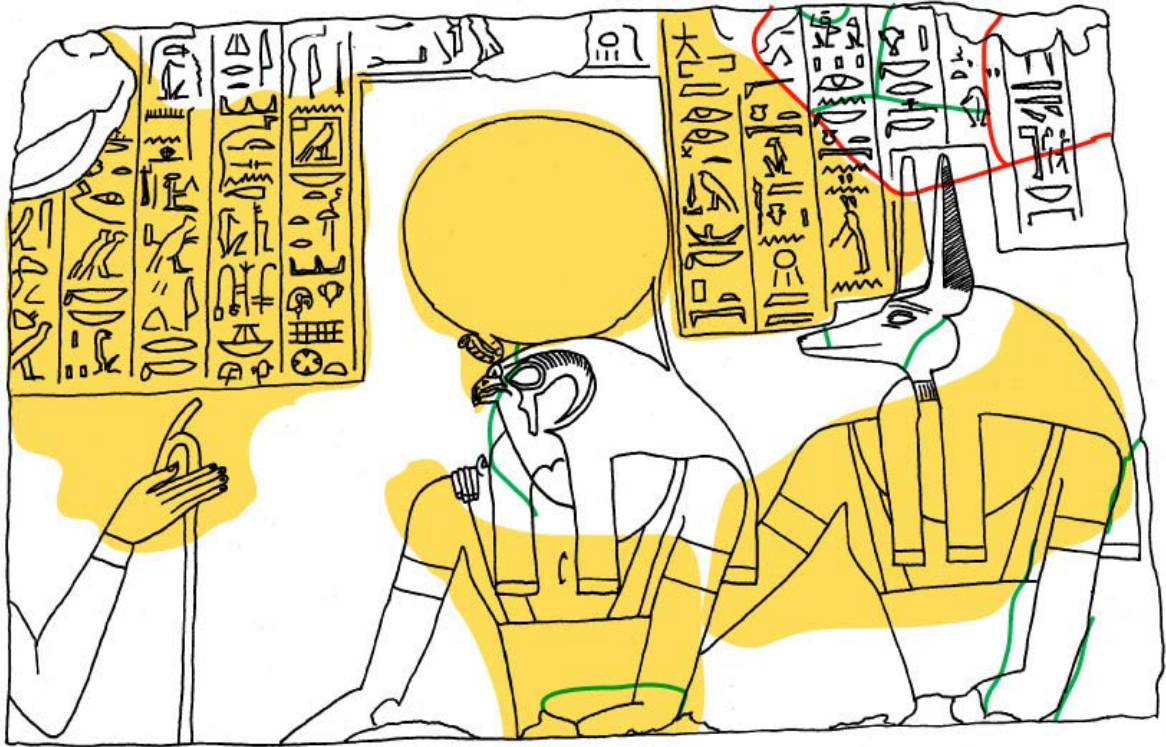


Abbildung 37: Schadenskartierung

Rot: Brüche

Grün: Risse

Gelb: Schuppen und Schollen

Auf Fragment 2 sind zwei Brüche in der rechten oberen Ecke vorhanden. Des Weiteren durchziehen mehrere Risse die Reliefplatte. Diese sind in der rechten unteren Ecke besonders ausgeprägt (siehe Abb. 38 und 39) und tangieren teilweise auch ein Dübelloch. In diesem Bereich könnte die Gefahr einer Bruchbildung bestehen.

Die Schuppen- und Schollenbildung ist auf diesem Fragment sehr ausgeprägt. Am stärksten betroffen ist die rechte Reliefhälfte. Die Oberfläche ist allgemein sehr fragil.

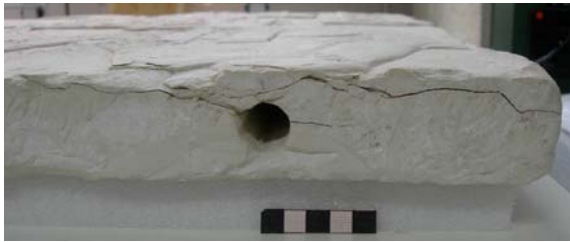


Abbildung 38: Sehr ausgeprägte Risse an der rechten unteren Ecke des Fragmentes 2. Der am besten sichtbare Riss ist, wie die nebenstehende Abbildung zeigt, auch auf der rechten Seite zu sehen.



Abbildung 39: Rissverlauf am unteren Rand der rechten Seite des Fragmentes 2.

Film aus flüssigem Nylon



Abbildung 40: Film aus flüssigem Nylon.

Der Film aus flüssigem Nylon ist noch auf weiten Teilen des Reliefs vorhanden und zeigt die bereits beschriebenen Schadensformen. Die mit flüssigem Nylon bedeckten Malschichtreste sind in einem stabilen Zustand.

Ergänzte Fehlstellen

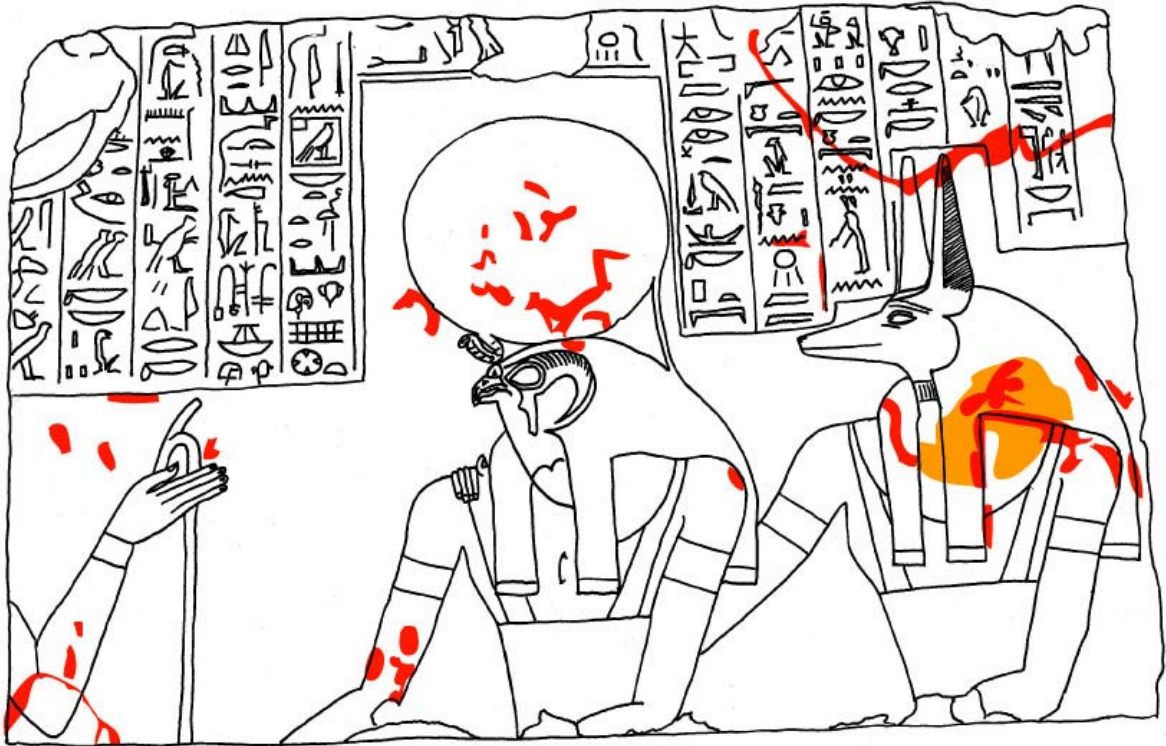


Abbildung 41: Ergänzungen.

Rot: Ergänzte Fehlstellen.

Orange: Über die originale Gesteinsoberfläche verstrichenes Ergänzungsmaterial.

Die Ergänzungen sind auf dieser Reliefplatte grösstenteils schlecht ausgeführt und farblich nicht an das Objekt angepasst.

Pigmentreste auf der originalen Oberfläche



Abbildung 42: Malschichtreste.

An verschiedenen Stellen des Reliefs sind Malschichtreste erhalten geblieben. Dies ist vor allem im Kopfbereich der Götter Rê und Anubis und in den Vertiefungen der Hieroglyphen der Fall. Die noch vorhandenen Farben sind Rot, Orange, Gelb, Grün, Schwarz (um die Augen der beiden Götter) und Blau. Genauer über die Art der Malschichtreste kann im Kapitel 2.5. nachgelesen werden.

4.1.3.3. Fragment 3

Auf der Vorderseite des Fragmentes 3 sind abgesehen von einer alten Fehlstelle (siehe Kapitel 2.2.) keine Risse, Brüche oder Schuppen und Schollen vorhanden. Auf der Rückseite existiert hingegen ein grösserer Ausbruch (siehe Abbildung 43), welcher in den Jahren 1978-1979 entstand. Auf der rechten Seitenwand sind parallel zur Oberfläche verlaufende Risse zu erkennen (siehe Abb. 44). Malschichtreste sind keine vorhanden und ein an der Oberfläche aufliegender Film aus flüssigem Nylon ist nicht zu erkennen. Das Fragment ist gesamthaft in einem guten, stabilen Zustand.



Abbildung 43: Ausbruch in der linken oberen Ecke auf der Rückseite des Fragmentes 3.

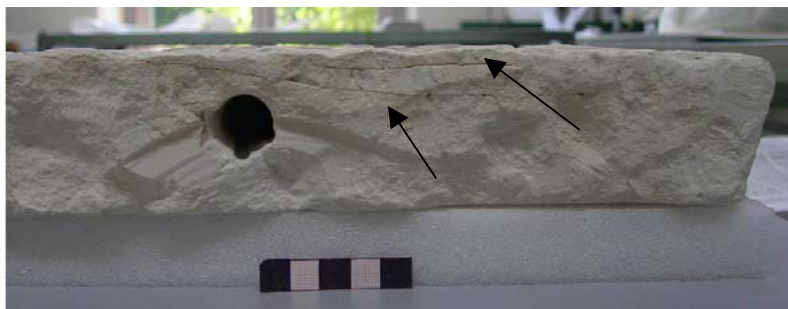


Abbildung 44: Parallel zur Oberfläche verlaufende Risse in der oberen Hälfte der rechten Seitenwand des Fragmentes 3.

Ergänzte Fehlstellen

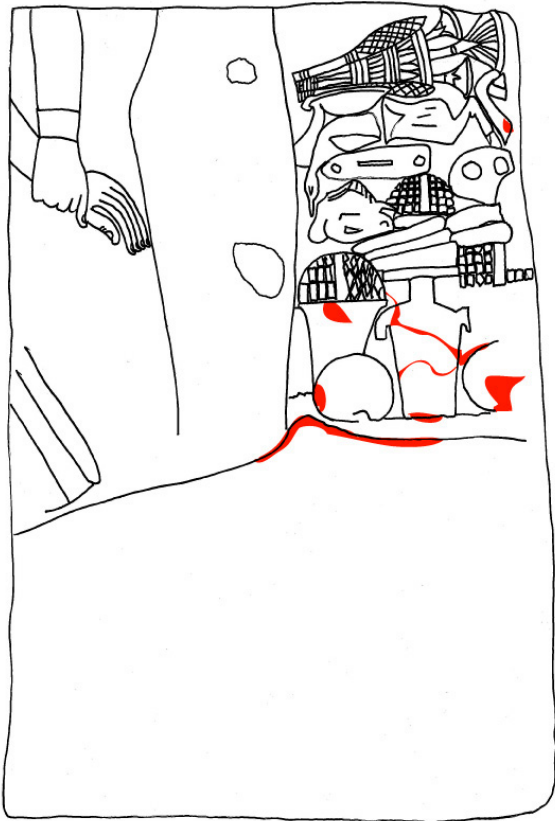


Abbildung 45: Ergänzungen

Auf der Vorderseite des Fragmentes 3 sind nur wenige Ergänzungen vorhanden.

4.1.3.4. Fragment 4

Brüche, Risse, Schuppen und Schollen

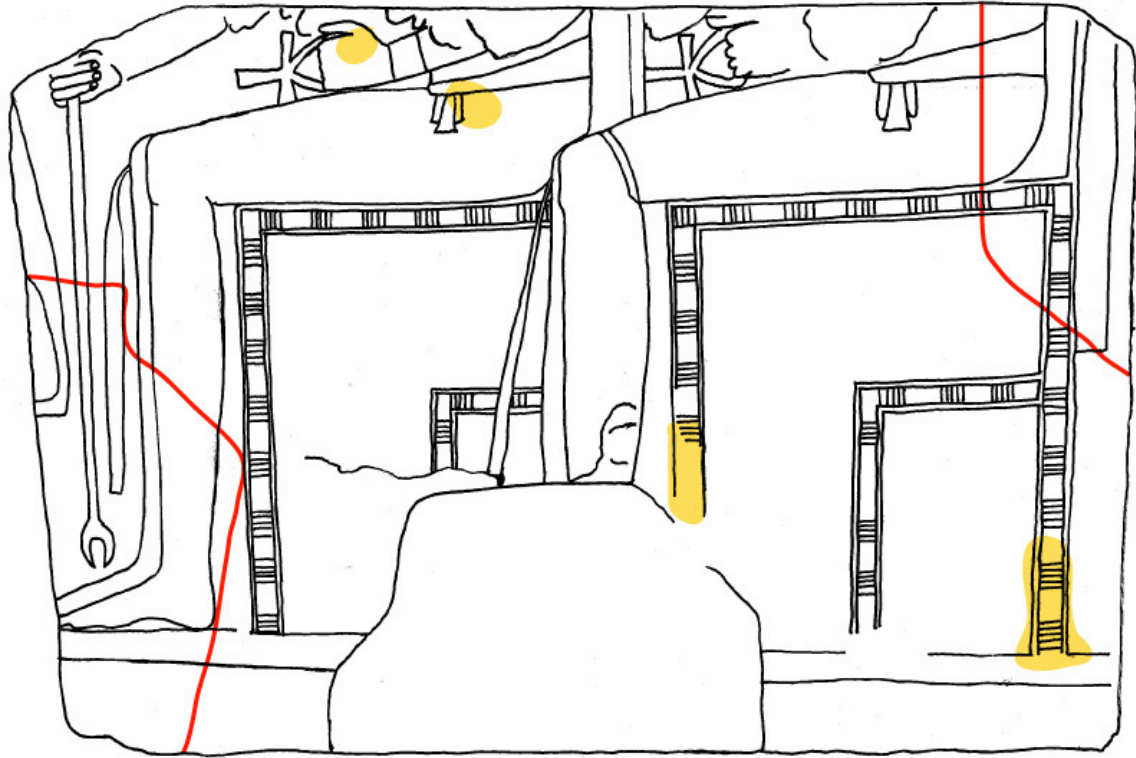


Abbildung 46: Schadenskartierung.

Rot: Brüche.

Gelb: Schuppen und Schollen.

Auf Fragment 4 sind abgesehen von einer kleinen Fehlstelle auf der Rückseite, zwei Brüchen und kleinen Bereichen von Schuppen- und Schollenbildung keine Beschädigungen vorhanden. Malschichtreste oder ein an der Oberfläche aufliegender Film aus flüssigem Nylon fehlen. Die Reliefplatte ist in einem stabilen Zustand.

Ergänzte Fehlstellen

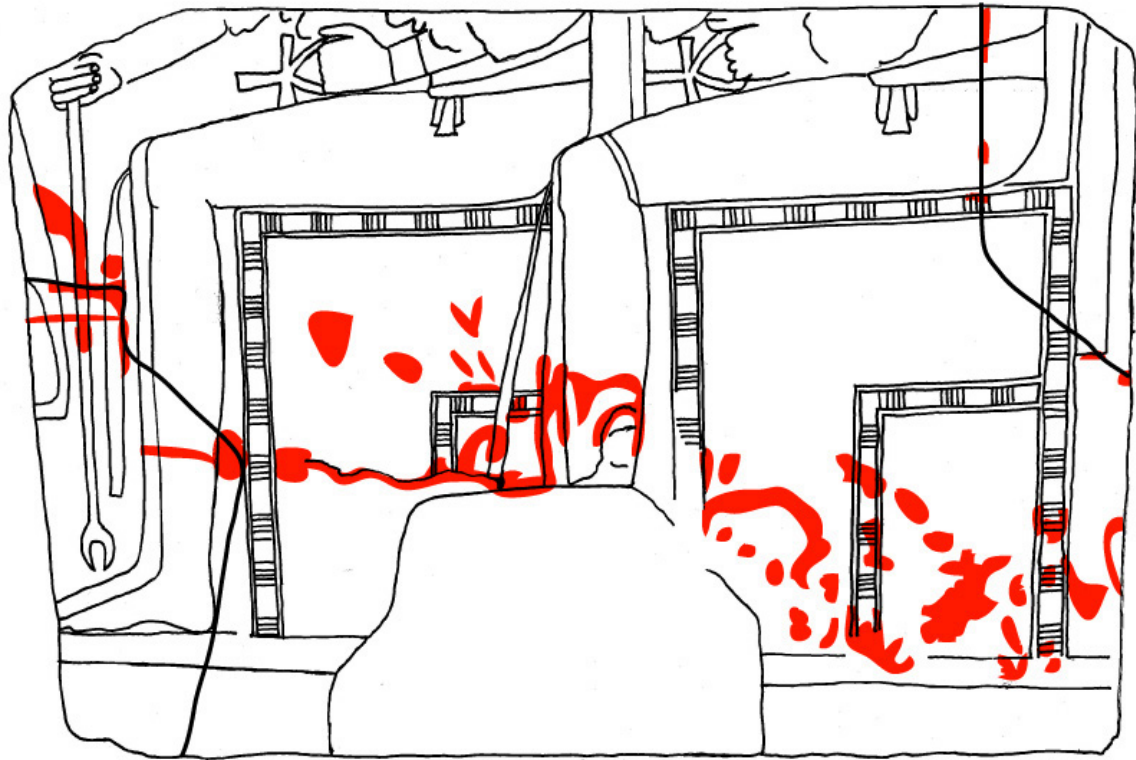


Abbildung 47: Ergänzungen.

In der unteren Hälfte des Fragmentes 4 sind relativ viele Ergänzungen vorhanden. Diese stimmen farblich gut mit dem Gestein überein und sind verglichen mit den meisten Ergänzungen der anderen Platten besser ausgeführt.

4.2. Analyse des auf dem Objekt angewendeten Calaton®

Um zu sehen, ob und wie das auf dem Objekt verwendete flüssige Nylon gealtert ist, wurden auf dem Original Proben des auf der Oberfläche aufliegenden Filmes entnommen. Auf Fragment 1 wurde im Kopfbereich der Göttin eine Probe (Probe 1) eines an der Oberfläche aufliegenden, abgelösten Filmes ohne anhaftende Gesteinsreste entnommen (siehe Abb. 48). Auf Fragment 2 wurden auf der Vorderseite des Reliefs auf dieselbe Weise zwei Proben des Calatonfilms entnommen (Proben 3 und 4). Bei Probe 4 konnte nicht verhindert werden, dass einzelne Gesteinspartikel bei der Entnahme auf der Oberfläche des Films haften blieben.

Weiter wurde auf Fragment 2 im linken unteren Dübelloch ein teilweise abgelöster Film mit anhaftendem Gesteinsmaterial entnommen (Probe 2).

Als Referenz diente für die Analyse frisch angemachtes flüssiges Nylon. Dabei handelte es sich um einen ausgehärteten Film aus Calaton® CA, welcher vorgängig während drei Wochen trocknen konnte. Für die Interpretationen wurden Vergleichskurven und –werte aus der Literatur verwendet.

Mit einer Analyse des auf dem Original auf der Oberfläche aufliegenden Produktes sollte sichergestellt werden, dass es sich dabei auch tatsächlich um flüssiges Nylon handelt.



Abbildung 48: Filmfragment aus flüssigem Nylon vor der Entnahme auf Fragment 1.

Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Filmfragment von der Vorderseite von Fragment 1 ohne anhaftende Gesteinspartikel.	Filmfragment mit anhaftenden Gesteinsresten, welches aus dem linken unteren Dübelloch von Fragment 2 entnommen wurde.	Filmfragment ohne anhaftende Gesteinspartikel von der Vorderseite des Fragmentes 2.	Filmfragment mit anhaftenden Gesteinspartikeln von der Vorderseite des Fragmentes 2.

In einem Artikel von Arthur David Bayns-Cope wird von der Möglichkeit gesprochen, flüssiges Nylon mit Hilfe von Zitronensäure in kurzer Zeit durch Quervernetzung unlöslich zu machen.¹⁹⁰ Ein solch künstlich gelaterter Calatonfilm wurde hergestellt und mitunteruscht. Für die Alterung wurde einer Lösung von 5g Calaton® CA 5% in 90% Ethanol 0.5 g Zitronensäure beigegeben. Darauf wurde die Lösung mit einem Pinsel auf Glasträger aufgetragen. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels wurde der ausgehärtete Film für 15 min bei 130° C im Ofen erhitzt. Nach Angaben von Bayns-Cope sollte das Produkt nach der Behandlung vollständig unlöslich sein.¹⁹¹ Eine Analyse von auf diese Weise künstlich gealtertem flüssigem Nylon sollte Aufschluss darüber geben, ob eine Veränderung des Produktes mit einer FT-IR Analyse festgestellt werden kann.

Um Anhaltspunkte für eine Auswertung und Interpretation der erhaltenen Spektren zu haben, wurde Literatur und im speziellen ein Artikel über die Photodegradation von flüssigem Nylon zu Hilfe genommen.¹⁹² Die für die Interpretation der Analyseresultate wichtigsten Literaturaussagen werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Eine FT-IR Analyse von künstlich gealtertem flüssigem Nylon ergab, dass die photooxidierten Calaton® CA Proben Hydroxyl- und Carbonylgruppen produziert hatten. Im Spektrum zeigt sich dies bei einer Absorption im Bereich von 1738-1693 cm⁻¹ Wellenlänge (siehe Abb. 49). Teile der geformten Carbonylgruppen (CO) können in einem nächsten Schritt zu Carboxylgruppen (COOH) zerfallen. Diese sind im Spektrum im Bereich von ca. 1720 cm⁻¹ zu erkennen.¹⁹³ Fast alle Absorptionsbanden von Karbon-Sauerstoff Doppelbindungen (CO) finden sich bei Wellenlängen von 1650-1780 cm⁻¹. Dabei kann es sich je nach Region um Ketone, Aldehyde, Ester und Säuren handeln. Die genaue Position der Absorptionsbanden in diesem Ausschnitt des Spektrums hängt von der Struktur des untersuchten Moleküls ab.¹⁹⁴ Die Carbonyl-Absorption führt zu den stärksten Banden im IR-Spektrum und liegt in einem von anderen Gruppenschwingungen kaum beanspruchten Gebiet.¹⁹⁵

Mehr Informationen zur Degradation von flüssigem Nylon sind im Kapitel über flüssiges Nylon und im Anhang F.1. zum Thema Photooxidation zu finden. Eine Beschreibung der Funktion und Anwendung von FT-IR kann im Anhang B.1. gelesen werden.

¹⁹⁰ BAYNES-COPE, 1980, S153.

¹⁹¹ Dito.

¹⁹² FROMAGEOT, 1991, S1-8.

¹⁹³ FROMAGEOT, 1991, S4-5.

¹⁹⁴ HART, 2002, S519.

¹⁹⁵ HESSE, 1987, S44.

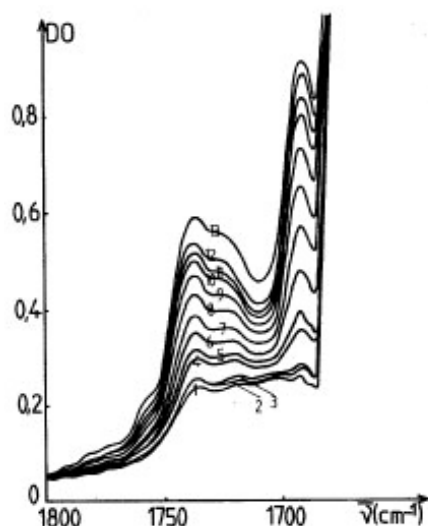


Abbildung 49: FTIR-Absorptionsspektrum von photooxidiertem flüssigem Nylon (Calaton® CA) im Bereich von 1738-1693 cm^{-1} .

Aus: FROMAGEOT, 1991, S4.

Für die Auswertung und Interpretation soll der Reihe nach mit der Probe 1 begonnen und mit der künstlich gealterten Probe abgeschlossen werden. Alle hier nicht aufgeführten FT-IR Spektren der Proben sind im Anhang G.1. zu finden.

Die Untersuchungen mit Hilfe von FT-IR wurden freundlicherweise von Robin Amacher vom Expert-Center in Lausanne durchgeführt.¹⁹⁶

4.2.1. Auswertung

4.2.1.1. Probe 1

Bei den beiden in Abbildung 50 dargestellten Spektren handelt es sich beim oberen um die Referenzkurve (in Schwarz) aus neuem Calaton® CA. Darunter ist in Rot das Spektrum der Probe 1 zu sehen. Es kann sogleich erkannt werden, dass es sich beim getesteten Produkt auch tatsächlich um flüssiges Nylon (vermutlich Calaton® CB) handelt. Im unteren Spektrum der Probe 1 zeigt sich zudem ein Peak bei aufgerundet 1718 cm^{-1} welcher bei der Referenzprobe nicht vorhanden ist. Dies deutet auf die Präsenz von Carboxylgruppen (1720 cm^{-1}) hin. Da aber der Peak rundlich ist und nicht spitz zuläuft, sind sicherlich auch noch Carbonylgruppen vorhanden, welche in einem Wellenlängenbereich von $1738 - 1693 \text{ cm}^{-1}$ anzutreffen sind. Somit können die mit der Alterung entstehenden Carbonyl- und Carboxylgruppen in der Probe 1 nachgewiesen werden. Auffallend ist in der Probe 1 des Weiteren ein Peak bei 873 cm^{-1} , welcher bei der Referenzprobe ebenfalls nicht

¹⁹⁶ Expert-Center pour la conservation du patrimoine bâti, EPFL EC-L, Bâtiment IMX-G station 12, CH-1015 Lausanne.

vorhanden ist. Um was es sich dabei handeln könnte, ist schwierig zu sagen, da der sich der Peak am unteren Rand des Spektrums befindet und in diesem Bereich eine eindeutige Zuweisung zu einer funktionellen Gruppe schwer fällt. In dem für die Interpretation zu Hilfe gezogenen Artikel kommt kein solcher Peak vor. Möglicherweise gehört der Peak zu einer Verunreinigung im Calatofilm (mitgerissene mikroskopische Partikel) welche vom Relief stammt.

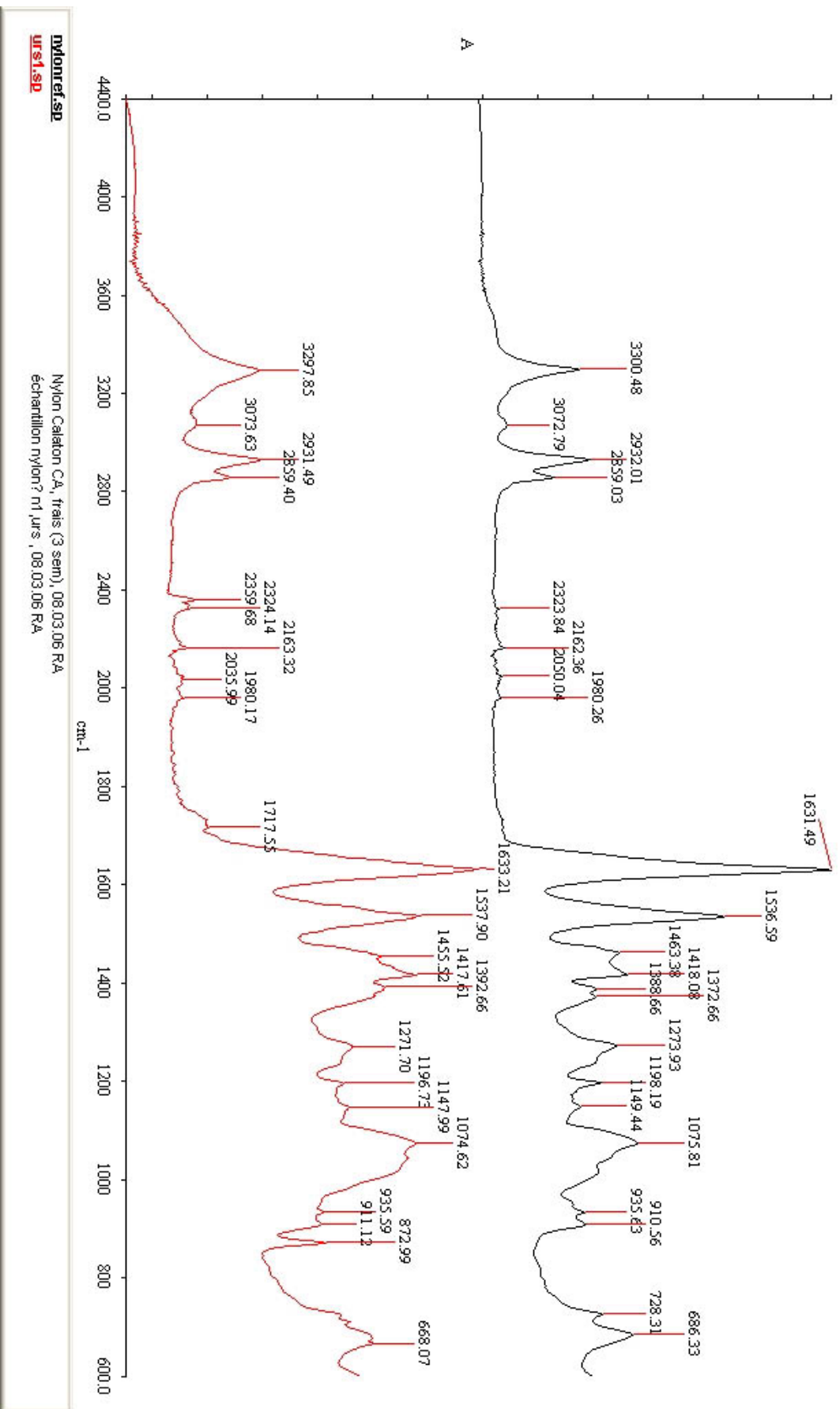


Abbildung 50: Der Vergleich mit frisch angemachtem flüssigem Nylon (Calaton® CA) zeigt, dass es sich bei der auf der Gesteinsoberfläche entnommenen Probe auch tatsächlich um flüssiges Nylon (vermutlich Calaton® CB) handelt. Der Peak bei 1717.55 cm⁻¹ in der unteren Kurve korrespondiert sehr gut mit den in der Literatur gemachten Beobachtungen. Eine Alterung des flüssigen Nylons kann somit bestätigt werden.

4.2.1.2. Probe 2

Die Probe 2 wurde mit Resten von Gesteinsmaterial entnommen. Der Peak welcher auf der Abbildung 51 im obersten Spektrum bei 1394 cm^{-1} zu erkennen ist, ist demnach auf Calcit (CaCO_3) zurückzuführen. Da das Spektrum von Calcit die Spektren von eventuellen anderen Produkten überdeckt, wurde der Calcit in der Probe mit Salzsäure (HCl) entfernt und danach die Probe erneut betrachtet. Damit nun nicht die Charakteristiken von Salzsäure das Spektrum verfälschen, wurde ein Background auf der Basis von Salzsäure erstellt. Die mittlere Kurve zeigt das Spektrum der Probe 2 nach der Eliminierung von Calcit mit Hilfe von Salzsäure. Das unterste Spektrum ist das von frischem flüssigem Nylon (Calaton® CA). Vergleicht man diese beiden Spektren miteinander, ist anhand der Peaks bei 1632 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} und 686 cm^{-1} zu erkennen, dass in der Probe 2 mit grosser Wahrscheinlichkeit flüssiges Nylon vorhanden ist. Es wird jedoch auch ersichtlich, dass zumindest noch eine weitere Substanz vorliegt, da bei der Probe 2 die Peaks bei 1008 cm^{-1} und 975 cm^{-1} weder dem entfernten Calcit noch flüssigem Nylon zugewiesen werden können. Bei dieser dritten Substanz könnte es sich um Gummi Arabicum handeln, doch ist die Übereinstimmung zwischen den unbekannten Peaks der Probe 2 und dem Spektrum von Gummi Arabicum zu klein, um die Präsenz von Gummi Arabicum eindeutig bestätigen zu können. Gummi Arabicum scheint jedoch insofern glaubwürdig, da es für die Restaurierung in den späten 70er Jahren zur Isolierung der Gesteinsoberfläche vor der Abformung mit Silikonkautschuk verwendet wurde. Da Gummi Arabicum wasserlöslich ist, besteht die Möglichkeit, dass es sich im Entsalzungsbad auflöste und sich danach bei der Trocknung des Reliefs an verschiedensten Stellen verdünnt wieder absetzte. Dies liesse erklären, weshalb Gummi Arabicum innerhalb eines Dübellochs nachgewiesen werden kann. Da weitere Abklärungen keine klare Antwort auf die Art der zusätzlich vorhandenen Substanz ergab, bleibt offen, um was es sich tatsächlich handelt.

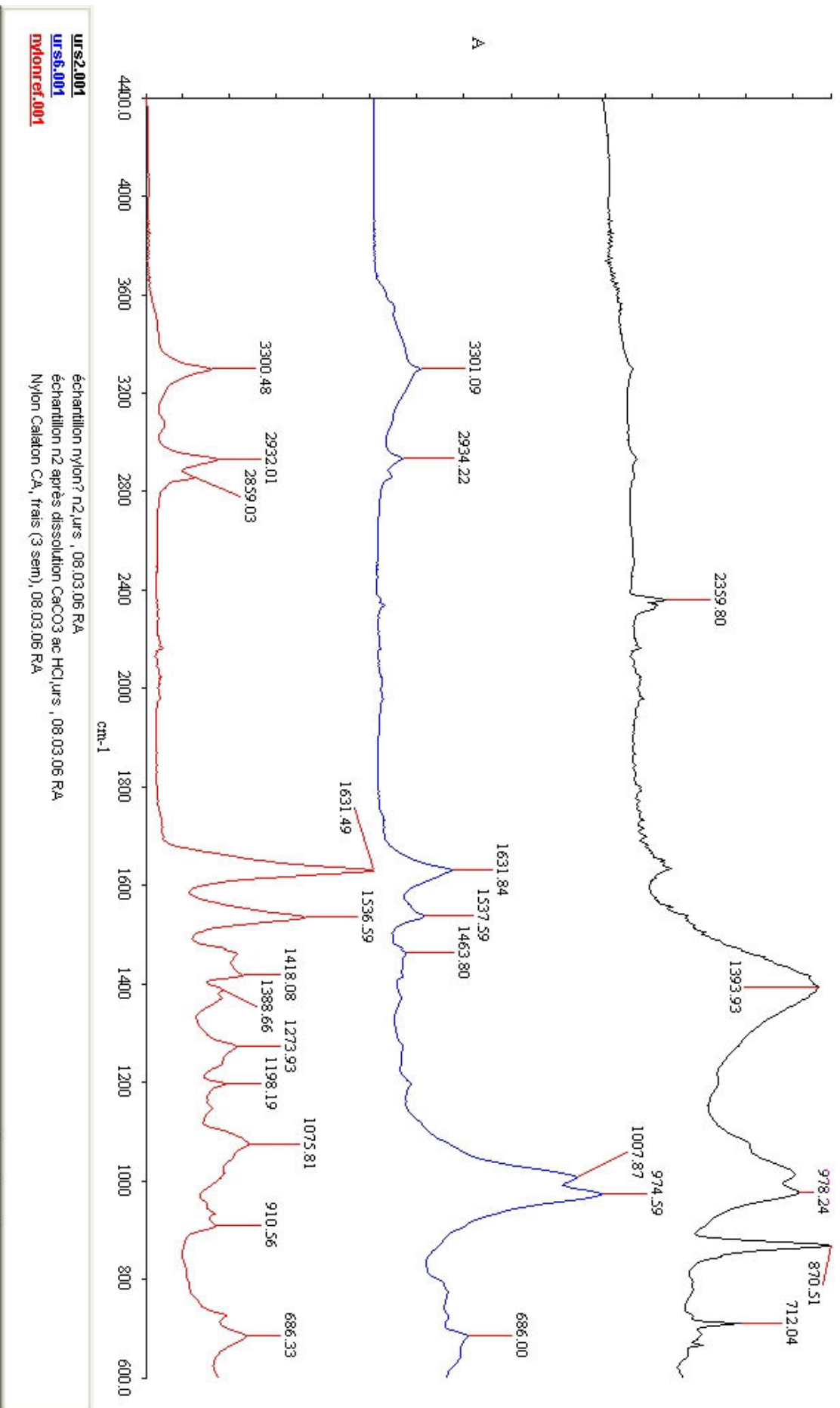
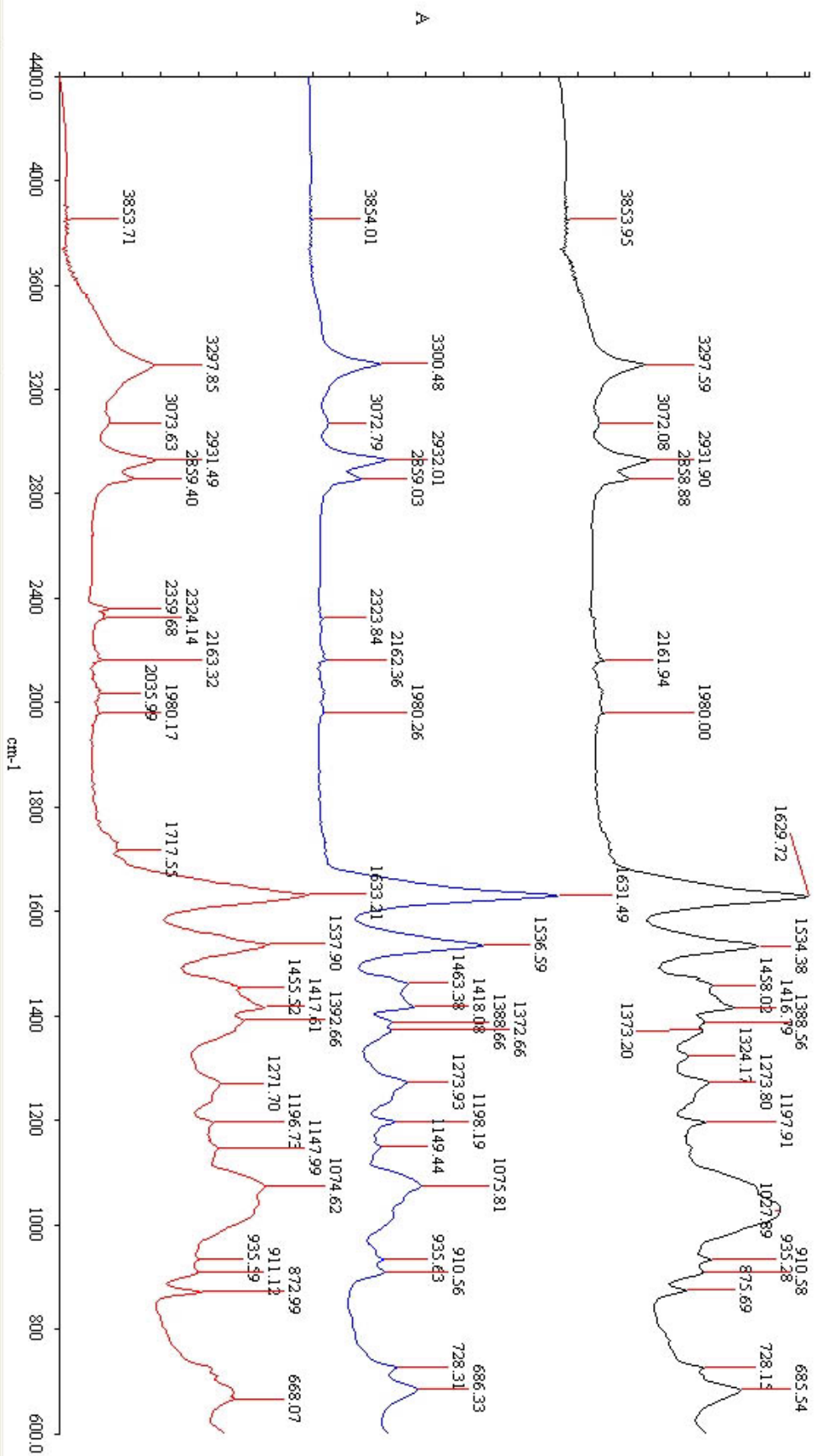


Abbildung 51: Probe 2.

4.2.1.3. Probe 3

Auf der Abbildung 52 gehört das oberste Spektrum zu Probe 3. Der Vergleich mit frischem Nylon (Spektrum in der Mitte) zeigt klar, dass es sich bei der Probe 3 um flüssiges Nylon handelt. Auf der Abbildung 52 ist zu unterst als Vergleich nochmals das Spektrum der Probe 1 dargestellt. Bei der Probe 3 ist kein Peak bei 1718 cm^{-1} zu erkennen. Hingegen ist auch hier der bei frischem flüssigem Nylon nicht vorhandene Peak im Bereich von 876 cm^{-1} zu sehen. Weshalb der Peak bei 1718 cm^{-1} bei der Probe 3 nicht vorhanden ist, ist schwierig zu sagen. Es scheint nahe liegend, dass das flüssige Nylon an dieser Stelle des Reliefs weniger gealtert ist. Versuche, die Probe in verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Ethanol, Methanol, Toluol, Methylen Chlorid) zu lösen, scheiterten. Somit ist auch diese Probe unlöslich und gealtert. Wieso sich dieser Löslichkeitsverlust jedoch nicht im Spektrum an der erwarteten Stelle niederschlägt, ist schwer zu sagen. Möglich wäre, dass die Probe weniger durch Photooxidation gealtert ist und daher die für die Photooxydation typischen Degradationsprodukte fehlen. Die Unlöslichkeit des flüssigen Nylons könnte auf das Wasserbad zurückzuführen sein. In Wasser geschieht der Degradationsprozess von flüssigem Nylon mit Hilfe von durch Säure katalysiertem Quervernetzen oder durch Hydrolyse der substituierten Seitenketten.¹⁹⁷

¹⁹⁷ FROMAGEOT, 1991, S3.



urs3.sp
nylonref.002
urs1.001

échantillon nylon? n3,urs , 08.03.06 RA
Nylon Calaton CA, traits (3 sem), 08.03.06 RA
échantillon nylon? n1,urs , 08.03.06 RA

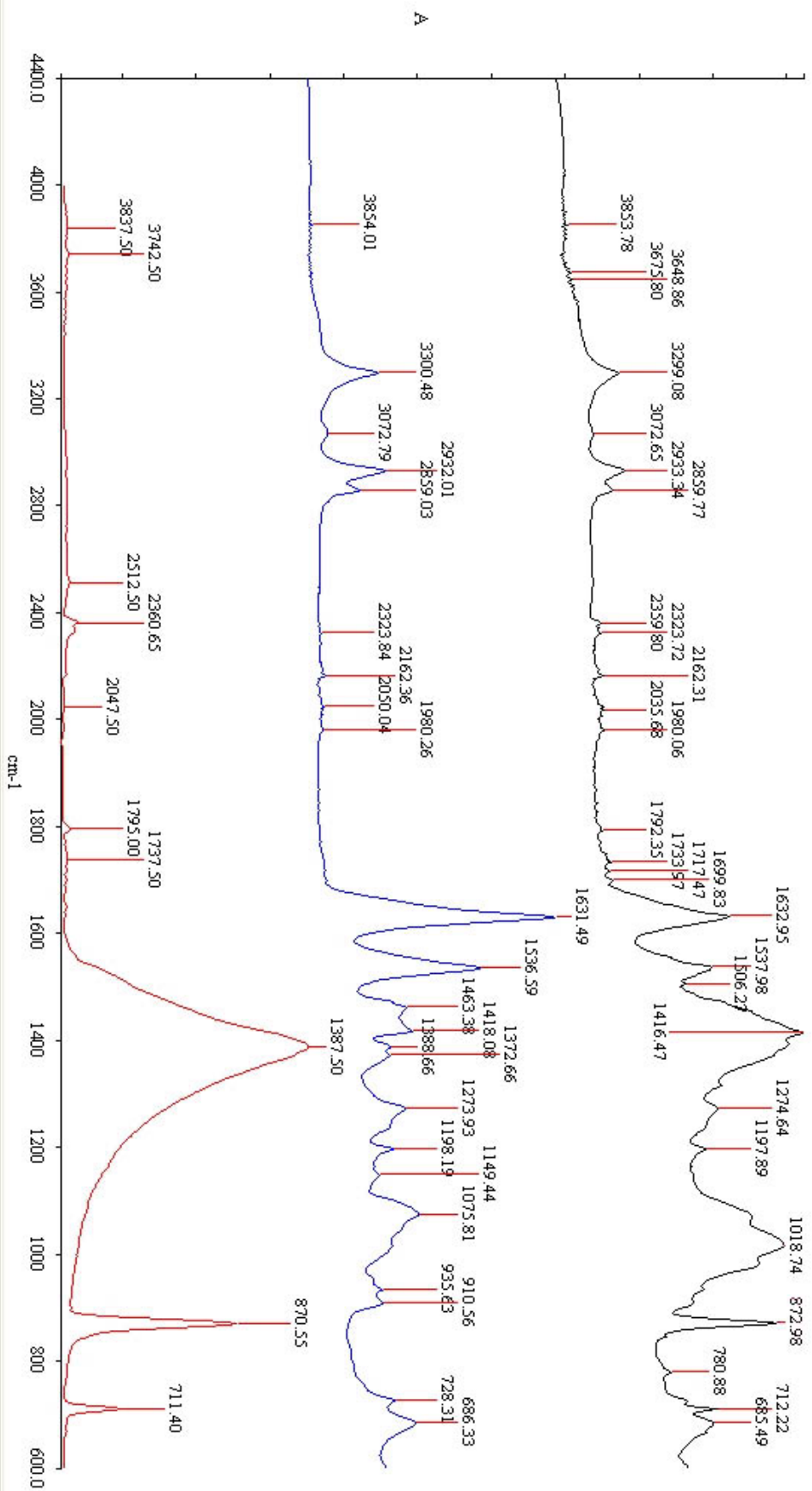
Abbildung 52: Probe 3.

4.2.1.4. Probe 4

Das oberste Spektrum auf Abbildung 53 stammt von der Probe 4. Der Vergleich mit der Referenzprobe aus flüssigem Nylon (Spektrum in der Mitte) zeigt auch hier, dass es sich eindeutig um flüssiges Nylon handelt. Das unterste Spektrum in der Abbildung zeigt jedoch, dass das Spektrum der Probe 4 von Calcit bei 1416 cm^{-1} respektive 872 cm^{-1} überlagert wird.

Sehr gut sind bei dieser Probe die durch die Photooxydation hervorgerufenen Peaks zu erkennen. Der Peak bei 1717 cm^{-1} kann der Carboxyl-Gruppe zugeschrieben werden. Die Peaks von 1734 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} entfallen auf die Carbonylgruppen. Photooxydationsprodukte können bei dieser Probe von flüssigem Nylon somit sehr schön nachgewiesen werden. Weshalb bei der Probe 1 und 4 diese Produkte, nicht aber bei der Probe 3 nachgewiesen werden können, ist schwierig zu sagen. Hinzu kommt, dass die Proben 3 und 4 auf der Vorderseite des Fragmentes 2 in relativ nahe bei einander (ca. 30 cm) entnommen wurden. Es ist theoretisch möglich, dass die Probe 3 weniger lichtgealtert ist als die Probe 4 und 1. Da aber die Proben 3 und 4 vom gleichen Fragment stammen und sehr wahrscheinlich über die Jahre der gleichen Menge Licht ausgesetzt waren, scheint dieses Argument nicht sehr stichhaltig zu sein. Dies schliesst hingegen nicht aus, dass die Proben unterschiedlich stark auf das Licht reagierten.

Bei der Probe 4 ist zudem ein Peak bei 1019 cm^{-1} zu erkennen, welcher keiner bestimmten Substanz zugeordnet werden kann. In derselben Region (1028 cm^{-1}) besitzt die Probe 3 einen Peak. Dieser ist bei der Probe 1 hingegen nicht zu erkennen.



urs4.sp
nylonref.003
ca003m.001

échantillon nylon? n4.urs , 08.03.06 RA
Nylon Calaton CA, traits (3 sem), 08.03.06 RA
CA003M CAC03 FEVRIER 2001, 64 SCANS

Abbildung 53: Probe 4.

4.2.1.5. Künstlich gealtertes flüssiges Nylon

Die obere Kurve der Abbildung 54 zeigt das Spektrum von frischem flüssigem Nylon (Calaton® CA). Darunter ist das Spektrum von künstlich gealtertem Calaton® CA zu sehen. Es ist unschwer zu erkennen, dass eine massive Veränderung des Spektrums stattgefunden hat. Der Alterungsversuch war somit erfolgreich und auch Versuche, das flüssige Nylon mit verschiedensten Lösungsmitteln wieder anzulösen, scheiterte.

Besonders gut zu erkennen ist der Peak bei 1718 cm^{-1} , welcher auf eine sehr starke Präsenz von Carboxyl-Gruppen hinweist.

Diese zwar sehr erfolgreiche künstliche Alterung von flüssigem Nylon sollte nicht zu sehr mit der natürlichen Alterung von flüssigem Nylon verglichen werden, da sich die Alterungsmechanismen zumindest teilweise unterscheiden. Die Methode der künstlichen Alterung erfolgte auf sehr aggressive Art und ist nicht sehr realitätsnah.

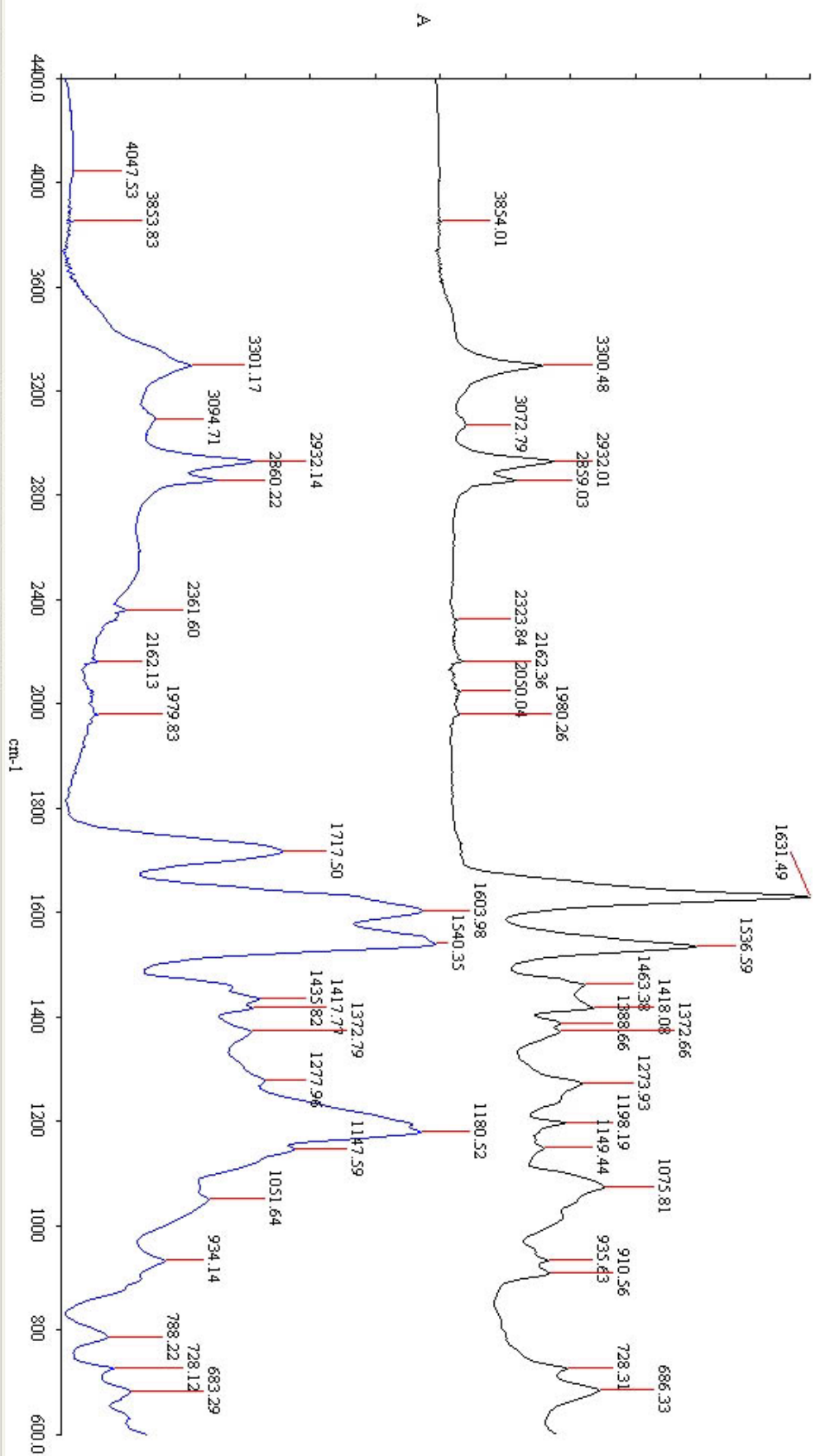


Abbildung 54: künstlich gealtertes flüssiges Nylon (Calaton® CA).

4.2.2. Untersuchung von auf dem Objekt verwendeten Produkten

Abschliessend zu den Untersuchungen zu flüssigen Nylon wurden noch zwei Produkte untersucht, welche auf dem Objekt in den späten 70er Jahren für die Restaurierung verwendet worden sind. Zum einen handelt es sich dabei um einen Klebstoff, mit welchem zahlreiche Brüche geklebt wurden. Zum andern handelt es sich um ein Produkt, welches lokal in der linken oberen Ecke des Fragmentes 1 als gummiartige Auflagerung vorhanden ist.

Als erstes soll auf den verwendeten Klebstoff näher eingegangen werden.

In der Abbildung 55 ist der Klebstoff im obersten Spektrum zu erkennen. In der Mitte befindet sich als Vergleich das Spektrum von Epoxydharz und das unterste Spektrum zeigt Phenoxy-Harz, welches wie ersteres ebenfalls ein Duroplast ist.

Der Vergleich der Probe mit den beiden Vergleichsspektren zeigt klar, dass es sich beim verwendeten Klebstoff mit Sicherheit um einen Duroplasten handelt. Ob es sich nun um ein Phenoxy- oder Epoxydharz handelt ist schwierig zu sagen. Anhand der Vergleichsspektren wäre beides möglich. Für Phenoxyharz spricht, dass dessen Spektrum etwas besser mit dem der Probe übereinstimmt. Dies vor allem im Abschluss am unteren Rand des Spektrums. Für das Epoxydharz spricht hingegen die weite Verwendung dieses Produktes in der Gesteinsrestaurierung. Die Unterschiede im Spektrum sind zu klein, um klar sagen zu können, um welchen der beiden Duroplasten es sich beim verwendeten Klebstoff handelt. Daher wird hier auf Grund der Verwendungshäufigkeit in der Konservierungs-Restaurierung vermutet, dass für die Klebungen Epoxydharz verwendet wurde.

Beim in der linken oberen Ecke des Fragmentes 1 lokal vorhandenen Produkt wurde vermutet, dass es sich um Silikon handeln könnte. Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, kann diese Vermutung bestätigt werden. Es könnte sich dabei um Reste der Abformungsmasse handeln. Da das Produkt an keiner anderen Stelle auf einer der vier Reliefplatten gefunden werden konnte, wird hier der Verwendung von Silikon für restauratorische Zwecke keine grössere Bedeutung beigemessen.

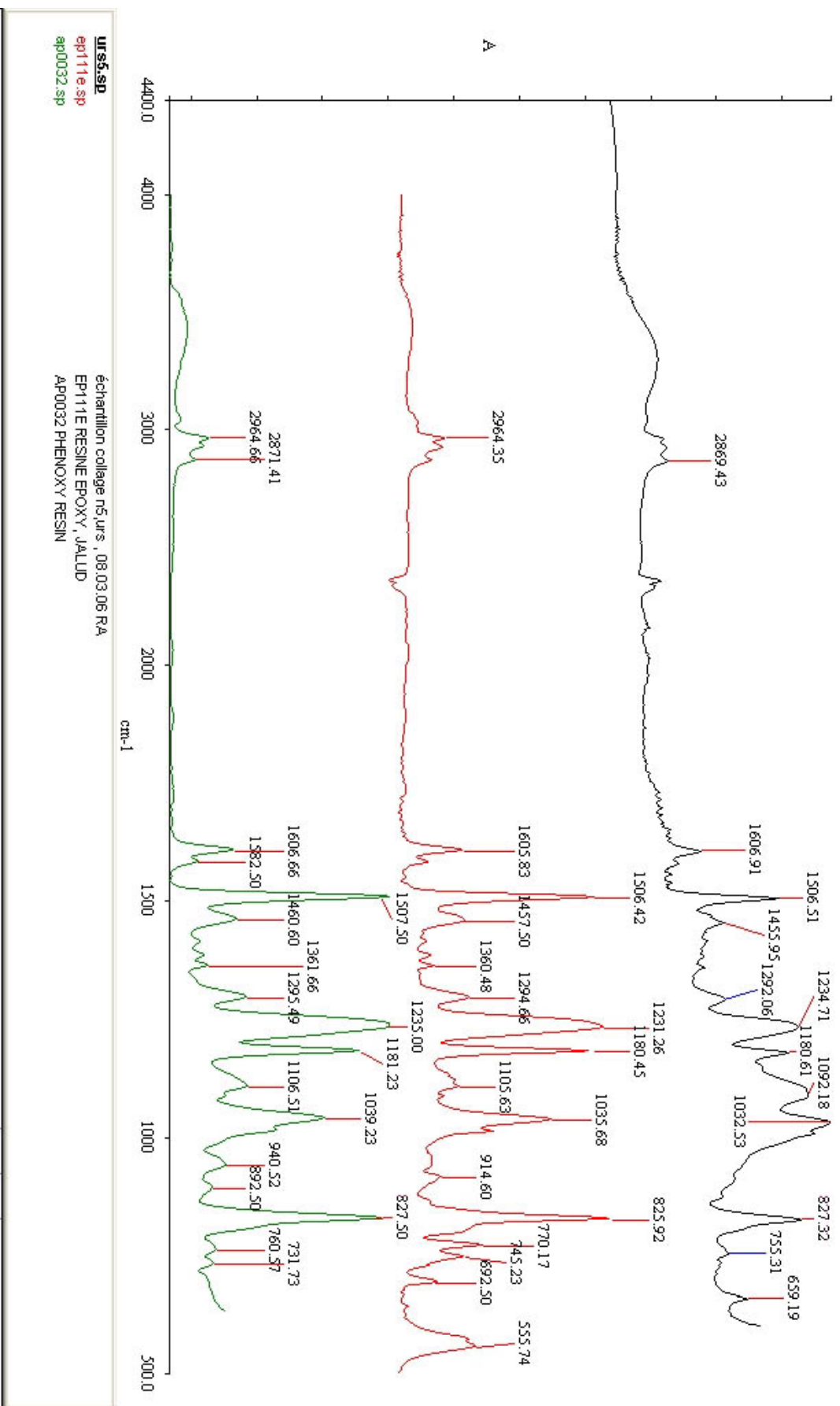


Abbildung 55: Bei dem für die Klebungen verwendeten Produkt handelt es sich mit Sicherheit um einen Duroplasten. Ob es nun ein Phenoxy- oder Epoxycharz ist bleibt offen. Auf Grund der häufigen Verwendung in der Konservierung-Restauration wird hingegen auf das Epoxycharz tendiert.

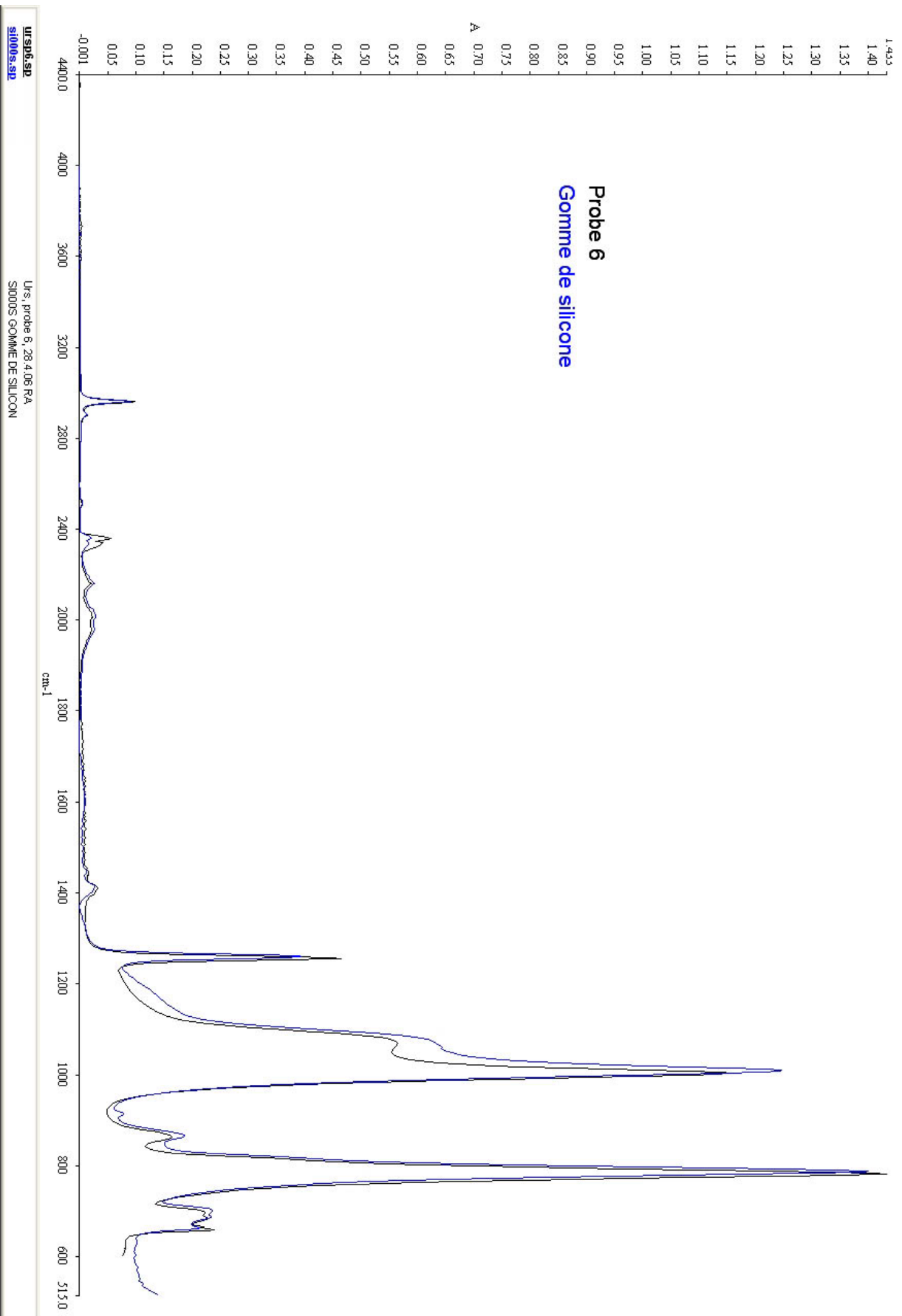


Abbildung 56: Die blaue Kurve ist die Referenzkurve für Silikonkautschuk, welche mit der untersuchten Probe praktisch identisch ist.

4.3. Analyse des Ionengehaltes im Kalksteinrelief

Die Restaurierung der Jahre 1978-1979 sollte die Weiterentwicklung der Salzsäden verhindern. Aus diesem Grund wurde eine Entsalzung des Reliefs unternommen. Da das Relief seit der Ankunft im Archäologischen Institut vor 22 Jahren unverändert blieb,¹⁹⁸ kann davon ausgegangen werden, dass die Entsalzung erfolgreich verlief.

Vor der Entsalzung wurde keine Salzanalyse unternommen. Qualitative Tests mit Silbernitrat¹⁹⁹ fielen aber positiv aus, womit zumindest Chloride (Cl^-) im Stein nachgewiesen werden konnten.²⁰⁰

Wie effizient die Entsalzung abgesehen vom nun stabilen Zustand war, kann nicht gesagt werden, da auf Grund der fehlenden Untersuchungen vor der Behandlung keine Referenzwerte vorhanden sind, welche einen Vergleich zulassen würden. Kalkstein, welcher aus demselben Steinbruch stammt, konnte für Referenzwerte nicht ausfindig gemacht werden, da nur das Herkunftsgebiet nicht aber der Steinbruch selbst bekannt ist. Referenzwerte von einem ähnlichen Kalkstein zu nehmen ist nicht möglich, da verschiedene Steine nicht miteinander verglichen werden können. Da fast gar nichts über die Fundsituation und den Fundort bekannt ist, kann nicht gesagt werden, ob sich die Salze im Stein durch Bodenfeuchte oder Regenwasser anreichern konnten. Da der Kalkstein aus Meeressedimenten besteht, waren im Stein schon bei seiner Entstehung verschiedene Salze und im speziellen Natrium Chlorid vorhanden. Ob diese ursprünglich im Stein enthaltene Menge an Salzen bei nicht stabilem Klima bereits ausreichte, um die Ausblühungen und Schäden zu verursachen, oder ob zusätzlich angereichertes Salz die Ursache ist, bleibt offen. Möglich wäre eine Kombination von beidem.

Für die Analyse mittels Ionenchromatographie wurde auf den Seitenwänden der Fragmente 2 und 3 kleine Gesteinsproben entnommen. Dabei handelt es sich um die Probe 9 auf der Unterseite von Fragment 2 und um die Probe 10 auf der Oberseite von Fragment 3. Dies wurde getan, da sich die Gesteinsplatten 1 und 2 nicht aus dem exakt identischen Gesteinsmaterial bestehen wie die Platten 3 und 4 und demnach Unterschiede im Salzgehalt bestehen können.

Auf der Unterseite des Fragmentes 2 befindet sich oberflächlich eine weisse Schicht, von welcher man nicht wusste, ob es sich um Salze handeln könnte. Von dieser Schicht wurde die Probe 11 zur Untersuchung entnommen (siehe Abb. 58).

Die Analyse der Proben wurde freundlicherweise von Adam Krzystek vom Expert-Center in Zürich ausgeführt.²⁰¹ Dabei wurden ca. 0.1 g von jeder Probe jeweils mit 10 ml demineralisiertem Wasser versetzt, zwei Minuten geschüttelt und danach abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Hilfe von Ionenchromatographie auf seinen Gehalt an Ionen untersucht. Damit werden mit dieser Methode nur die wasserlöslichen Anteile der Probe analysiert. Im Wasserauszug werden die Ionen Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} und Oxalat quantitativ mit einer Nachweisgrenze von

¹⁹⁸ Siehe Aufnahmen von 1984 verglichen mit dem heutigen Zustand im Kapitel 4.5 dieser Arbeit.

¹⁹⁹ Silbernitrat : Werden neutrale oder saure, wässrige und chloridhaltige Lösungen mit Silbernitratlösung versetzt, so fällt Silberchlorid aus, welches an der weissen Trübung der Lösung zu erkennen ist. Siehe auch BLÄUER BÖHM, 1994, S86-103.

²⁰⁰ KRAMER, Information mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.05.

²⁰¹ Expert-Center für Denkmalpflege, ETH-Hönggerberg, HIL D33, 8093 Zürich.

0.1 mg/l analysiert. Die quantitative Messung ermöglichen vorhandene Standard- und Eichlösungen. Detaillierte Angaben über die Bedeutung der verschiedenen Messwerte und die Grenzen der Salzbestimmungsmethode mittels Wasserauszug finden sich in (Bläuer Böhm, 1996, 1505-1519.).

Bei einer ersten Messung mittels Ionenchromatographie wurden nicht identifizierbare Substanzen festgestellt. Man vermutete, dass es sich dabei um flüssiges Nylon handeln könnte. Daher wurden zwei weitere Proben auf dem Fragment 3 entnommen. Die Probe 12 wurde auf der Oberseite entnommen, wo mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden konnte, dass sich an dieser Stelle flüssiges Nylon befindet. Die Probe 13 wurde im Innern des Ausbruches im oberen Bereich des Fragmentes 3 entnommen. Dieser Ausbruch entstand nachweislich nach der Behandlung des Reliefs mit flüssigem Nylon in der Zeit, als sich das Relief im Entsalzungsbad befand. Da der Film aus flüssigem Nylon von der Oberfläche abgelöst werden kann und auch in der Literatur darauf hingewiesen wird, dass flüssiges Nylon nicht tief in den Stein eindringt, wurde davon ausgegangen, dass bei einer Probenentnahme im Innern des Ausbruches kein flüssiges Nylon nachgewiesen werden sollte. Die Entnahmestelle liegt 1.5 cm unterhalb der Oberfläche der Rückseite von Fragment 3 (siehe Abb. 57).

Als letztes wurde in die rechte obere Seitenwand des Fragmentes 4 ein Loch von 5 mm Durchmesser und 10 mm Tiefe gebohrt. Dabei wurden 5 Proben (14.1-5) aus unterschiedlichen Tiefen bis 10 mm entnommen. Es sollte festgestellt werden, ob z.B. in 10 mm Tiefe unter der Oberfläche mehr Salz nachgewiesen werden kann, als an der Oberfläche und ob das flüssige Nylon in dieser Tiefe noch nachweisbar ist.

Probe	Entnahmestelle	Begründung
9	Unterseite von Fragment 2	Zur Feststellung von Salzgehaltsunterschieden im Vergleich mit Fragment 3.
10	Oberseite von Fragment 3	Zur Feststellung von Salzgehaltsunterschieden im Vergleich mit Fragment 2.
11	Unterseite von Fragment 2	Zur Analyse einer weissen, an der Oberfläche aufliegenden Schicht.
12	Oberseite von Fragment 3	Zur Identifizierung von flüssigem Nylon. Diese Probe sollte positiv ausfallen.
13	Innerhalb eines Ausbruches von Fragment 3	Zur Identifizierung von flüssigem Nylon. Diese Probe sollte negativ ausfallen.
14.1-5	Rechte Seitenwand von Fragment 4	Ermittlung des Salzgehaltes und Spuren von wasserlöslichen Anteilen des flüssigen Nylons in verschiedenen Gesteinstiefen. 14.1 (Oberfläche), 14.2 (1-2 mm), 14.3 (2-4 mm), 14.4 (4-6 mm), 14.5 (6-10 mm)

4	Vorderseite von Fragment 2	Referenzprobe aus gealtertem flüssigem Nylon.
Ohne Nummer	-	Referenzprobe aus frisch angemachtem flüssigem Nylon in Lösung (5% in 90% Ethanol).
Ohne Nummer	-	Referenzprobe aus frischem Gummi Arabicum (5% in destilliertem Wasser).
Tabelle 2: Proben.		

Als Referenzproben wurden eine Probe (Probe 4) aus gealtertem flüssigem Nylon, welche auf der Vorderseite des Fragmentes 2 als Oberflächenfilm entnommen wurde und frisch angemachtes flüssiges Nylon (Calaton® CA) 5% in 90% Ethanol gewählt. Das frisch angemachte flüssige Nylon wurde als Lösung und nicht als fester lösungsmittelfreier Film getestet.

Weiter wurde auf dieselbe Weise frisches Gummi Arabicum 5% in destilliertem Wasser getestet, da es auch möglich wäre, dass die unbestimmten Komponenten auf dieses wasserlösliche Produkt zurückzuführen sind. Denn bei den Massnahmen von 1978-1979 war das Relief vor der Abformung mit Gummi Arabicum isoliert worden.

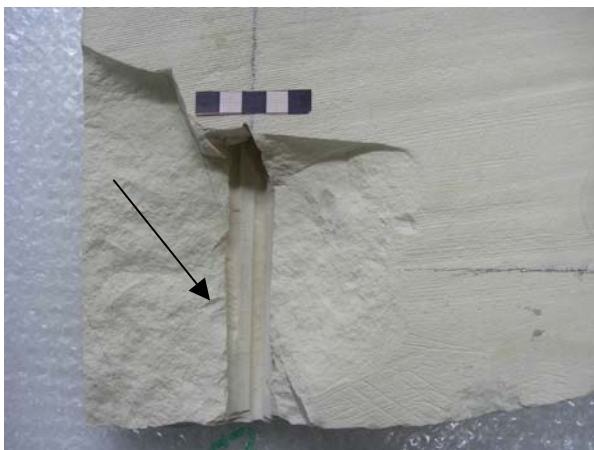


Abbildung 57: Entnahmestelle für die Probe 13 auf dem Ausbruch auf der Rückseite des Fragmentes 3, welcher zur Zeit der Behandlung mit flüssigem Nylon noch nicht existierte.

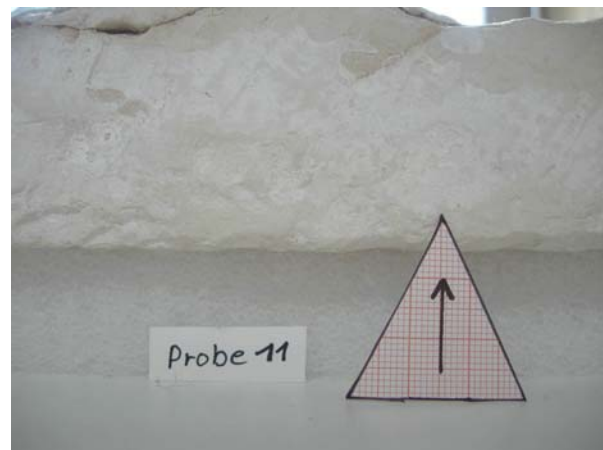


Abbildung 58: Weiße Auflagerung auf der Unterseite des Fragmentes 2.

4.3.1. Auswertung

4.3.1.1. Flüssiges Nylon (Calaton® CA)

Als erstes wurde die Analyse mittels Ionenchromatographie von frischem flüssigem Nylon betrachtet (siehe Abb. 59). Dabei fällt Peak 1 und insbesondere Peak 2 stark auf. Obwohl nicht ermittelt werden konnte, zu welcher chemischen Verbindung diese Peaks genau gehören (hierzu fehlen die entsprechenden Messungen von Referenzmaterialien), kann trotzdem gesagt werden, dass der erste und vor allem der zweite Peak mit der Retentionszeit 2.66-2.68 charakteristisch für flüssiges Nylon

sein muss, denn diese Peaks kommen in Ionenchromatographiemessungen von unbehandelten Stein- oder Mörtelmaterialien nach den Erfahrungen des Expert-Centers für Denkmalpflege nicht vor. Im Spektrum von Gummi Arabicum kommen die Peaks nicht vor (siehe Abb. 61) und können nicht durch wasserlösliche Bestandteile dieses Produktes verursacht sein. In jedem Fall handelt es sich bei den Substanzen, welche die Peaks verursachen lediglich um wasserlösliche Anteile des flüssigen Nylons, da nur diese mit Hilfe der hier durchgeführten Probenaufbereitung bestimmt werden.²⁰² Die in Wasser löslichen Anteile sind gering, da auch frisches flüssiges Nylon in Wasser nicht löslich ist.

Im Diagramm der Abbildung 59 sind alle Peaks ausser Peak 2 vernachlässigbar und möglicherweise auf Verunreinigungen im flüssigen Nylon zurückzuführen. Von den üblicherweise mit Hilfe der Ionenchromatographie nachgewiesenen Salzionen liegt einzig Chlorid (Cl⁻) in einer Konzentration über der Bestimmungsgrenze von 0.1 mg/l vor.

In allen Gesteinsproben (Proben 9, 10, 11, 12, 13), konnte der Peak bei einer Retentionszeit von 2.66-2.68 nachgewiesen werden. Die wasserlöslichen Anteile von flüssigem Nylon sind demnach in allen Proben vorhanden. Die entsprechenden Tabellen für die Nachweise von flüssigem Nylon in den Proben sind im Anhang G.2.1. zu finden.

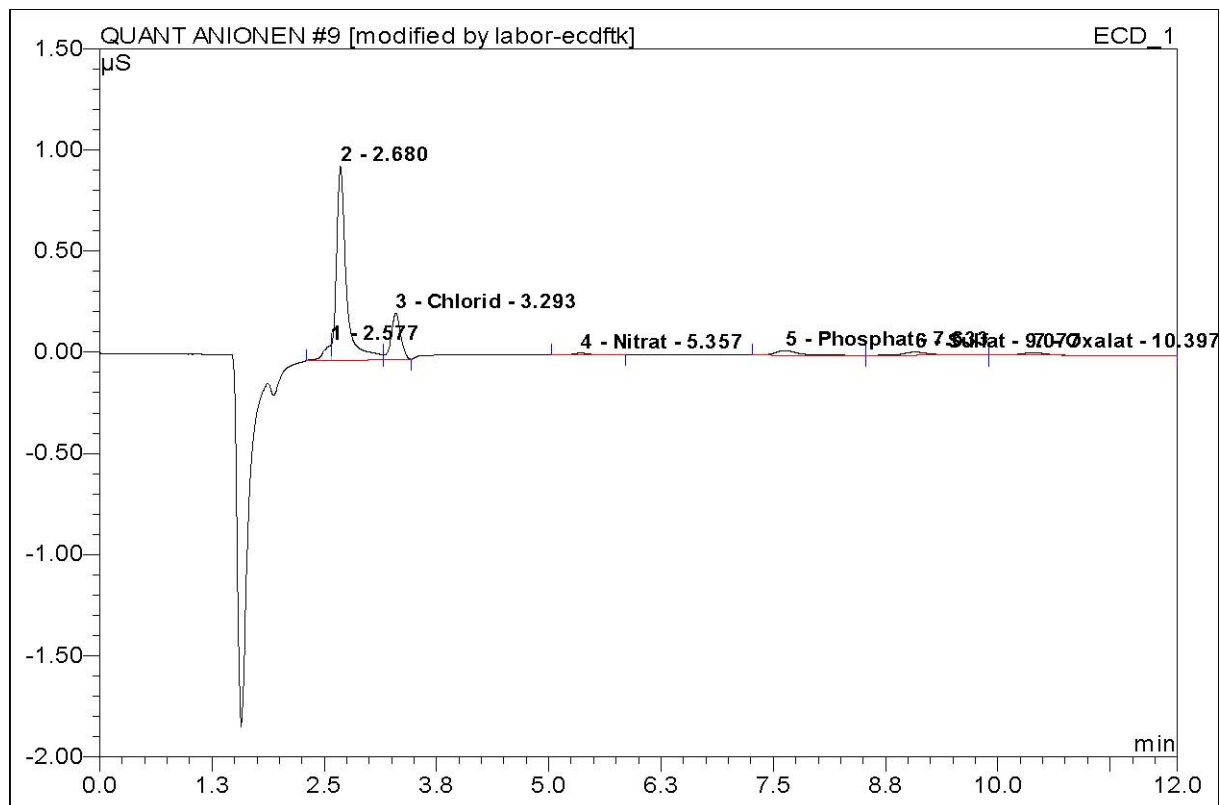
Die Probe 13 enthält die wasserlöslichen Anteile von flüssigem Nylon ebenfalls, obwohl davon ausgegangen wurde, dass diese Probe kein flüssiges Nylon enthalten sollte. Mittels der hier angewendeten ionenchromatographischen Methode am wässrigen Auszug, werden einzig wasserlösliche Anteile in den Proben gefunden. Diese konnten sich offenbar seit der Behandlung vor 27 Jahren, wohl gerade wegen ihrer Wasserlöslichkeit, im Porenraum auch zu Stellen im Stein bewegen, wo in unmittelbarer Nähe keine direkte Behandlung mit flüssigem Nylon stattgefunden hat.

Als nächstes wurde die Probe Nr. 4 genauer betrachtet. Hierbei handelt es sich um einen vom Relief abgezogenen Film aus gealtertem Nylon ohne anhaftendes Gesteinsmaterial (siehe Abb. 60). Bei dieser Probe konnte der Peak 2.66-2.68 nicht nachgewiesen werden. Das gealterte flüssige Nylon ist komplett wasserunlöslich. Es ist möglich, dass die löslichen Komponenten von flüssigem Nylon mit der Retentionszeit von 2.66-2.68 bei der Behandlung mit flüssigem Nylon selbst oder noch wahrscheinlicher während der Zeit, als sich der Stein im Entsalzungsbad befand, in den Stein abwanderten.

Dies würde erklären, weshalb die charakteristischen Peaks von flüssigem Nylon in den Gesteinsproben, nicht aber im gealterten Film auf der Oberfläche des Objektes nachweisbar sind.

Gummi Arabicum (siehe Abb. 61) ist für die unbekannten Komponenten nicht verantwortlich, da es keine signifikanten Peaks im Bereich 2.66 aufweist.

²⁰² Siehe Herstellung der Wasserauszüge oben.



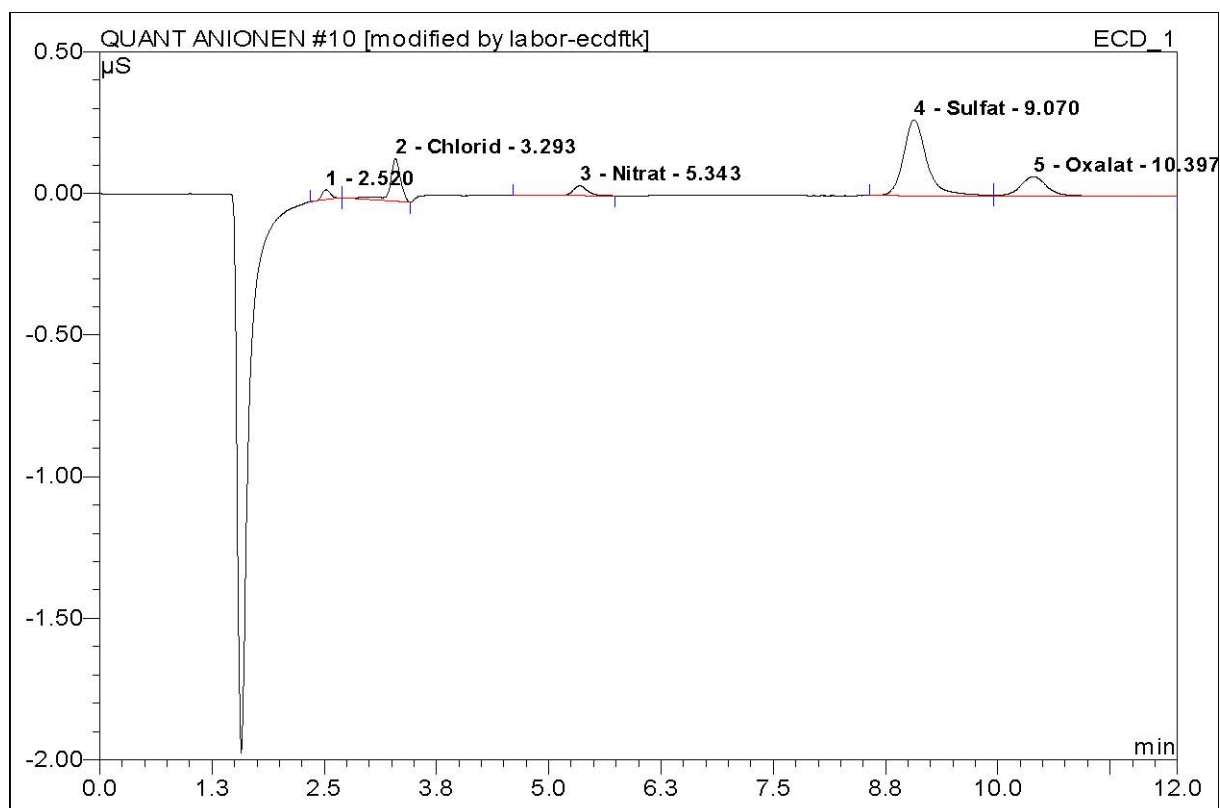
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.58	n.a.	0.078	0.008	4.42	n.a.	BM *
2	2.68	n.a.	0.962	0.122	70.21	n.a.	M *
3	3.29	Chlorid	0.229	0.028	16.01	0.131	MB*
4	5.36	Nitrat	0.009	0.001	0.85	0.013	BMB*
5	7.63	Phosphat	0.022	0.006	3.53	0.074	BMb*
6	9.08	Sulfat	0.015	0.005	2.96	0.036	bMb*
7	10.40	Oxalat	0.012	0.003	2.01	n.a.	bMB*
Total:			1.328	0.173	100.00	0.253	

Abbildung 59: Analyse von wasserlöslichen Anionen von frischem flüssigem Nylon (Calaton® CA). Der charakteristische Peak von 2.66-2.68 ist gut erkennbar.

Height µS = maximale Leitfähigkeit in µSiemens

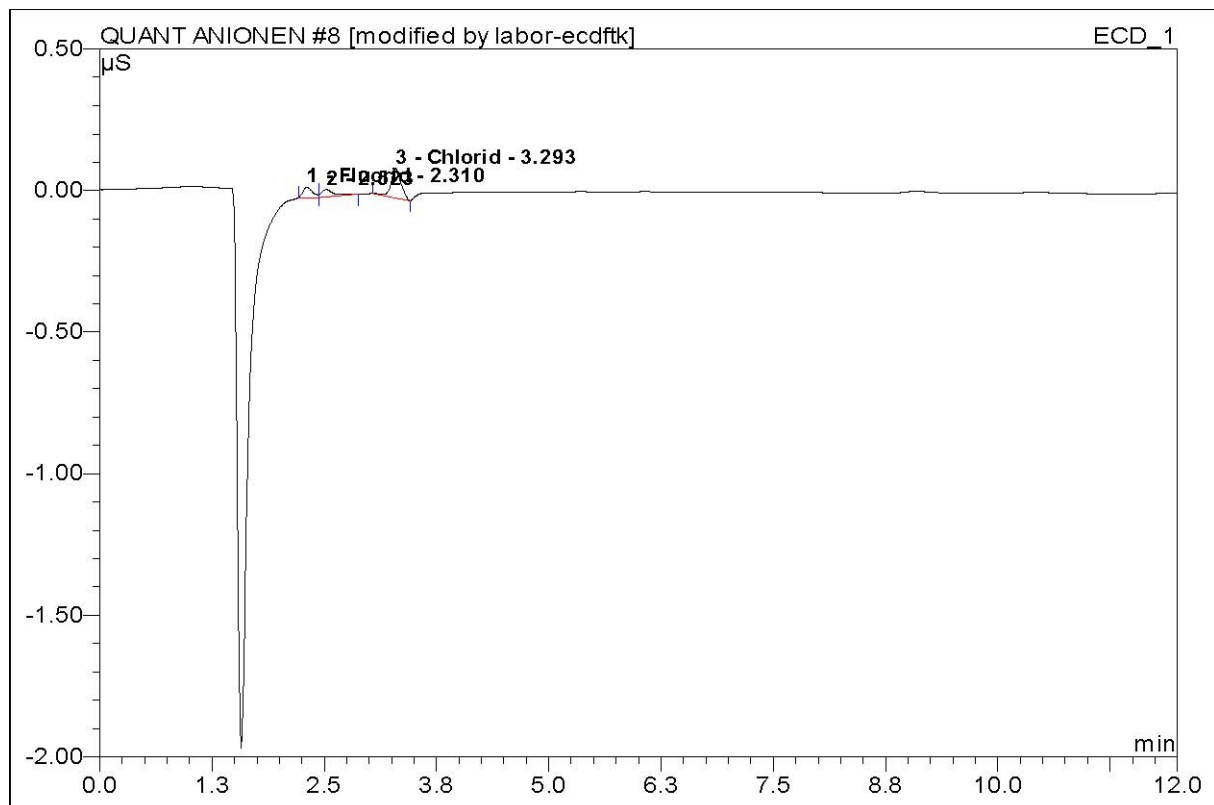
Area = Fläche unter dem Peak

Rel.Area = Anteil einer Peakfläche an der Gesamtfläche aller Peaks.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.52	n.a.	0.035	0.004	2.59	n.a.	BMb*
2	3.29	Chlorid	0.151	0.021	14.97	0.097	bMB
3	5.34	Nitrat	0.035	0.006	4.69	0.055	BMB*
4	9.07	Sulfat	0.268	0.081	59.07	0.571	BM*
5	10.40	Oxalat	0.071	0.026	18.68	n.a.	MB*
Total:			0.559	0.137	100.00	0.724	

Abbildung 60: Wasserlösliche Anionen in altem Calaton® CB (Probe 4). Der Film aus gealtertem flüssigem Nylon, welcher auf der Vorderseite des Fragmentes 2 entnommen wurde, weist keinen Peak im Bereich 2.66-2.68 auf und ist vollständig wasserunlöslich. Die wasserlöslichen Bestandteile sind möglicherweise in den Stein abgewandert.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.31	Fluorid	0.037	0.005	21.21	0.011	BM *
2	2.52	n.a.	0.026	0.004	18.90	n.a.	MB*
3	3.29	Chlorid	0.104	0.013	59.89	0.061	BMB*
Total:			0.167	0.021	100.00	0.072	
Abbildung 61: Anionen von frischem Gummi Arabicum. Für die unbekannten Komponenten in den Steinproben ist Gummi Arabicum nicht verantwortlich, da kein Peak bei 2.66-2.68 vorhanden ist.							

4.3.1.2. Ionengehalt der Proben

Alle Proben enthalten kleinere oder grössere Anteile an Salz-Ionen. Beim Herstellen der Wasserauszüge werden nicht nur die gut wasserlöslichen Salze ausgewaschen, sondern auch weniger gut wasserlösliche Bestandteile des Reliefs gehen teilweise in Lösung. Dies gilt insbesondere für Calcium (Ca^{2+}) und Carbonate (CO_3^{2-}), welche zusammen als Calcit (CaCO_3) den Hauptbestandteil des Steines ausmachen und als Calcit eine gewisse Löslichkeit haben.

Bei anderen Salzen, wie z.B. Natriumchlorid (NaCl), welches sehr gut wasserlöslich ist, kann hingegen davon ausgegangen werden, dass die gemessene Ionenmenge der effektiv vorhandenen Menge sehr nahe kommt.

Die hier mittels Ionenchromatographie gemessenen Salzgehalte zeigen den Gehalt an wasserlöslichen Salzen. In der Realität sind es diese Salze, welche, wenn der Stein Bodenfeuchtigkeit, Regen oder Kondensationsfeuchtigkeit ausgesetzt ist, mobilisiert werden. In und mit der Porenlösung können diese Salzionen im Stein wandern und beim Trocknen kristallisieren und dabei Schäden anrichten.

Die gemessenen Gesamtionengehalte liegen für sämtliche Ionen sehr tief, was sowohl an den geringen Ionensummen von maximal 0.46 M-% als auch an den niedrigen Leitfähigkeitswerten von nie über 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erkennen ist. Die pH-Werte (Tabelle 3) der Gesteinsproben lagen zwischen 8 und 9, was für Kalksteine übliche Werte sind.²⁰³ Die pH-Werte der Wasserauszüge aus Calaton® respektive aus Gummi Arabicum sind dagegen mit pH = ca. 7 neutral.

	Probe 9	Probe 10	Probe 11	Gummi Arabicum	Frisches Calaton®	Probe 12	Probe 13
pH	8.98	8.32	8.23	6.97	6.81	8.58	9.07

Tabelle 3: pH-Werte der Proben. Der pH-Wert der gealterten Probe aus flüssigem Nylon konnte nicht bestimmt werden, da hierfür zu wenig Material (< 0.1 mg) vorhanden war.

Die Gesteinsproben sind alle klar basisch. Gummi Arabicum und frisches Calaton® CA sind in etwa neutral.

Über den pH-Wert und die Ionenbilanz²⁰⁴ lässt sich die Konzentration von OH^- , H_3O^+ und CO_3^{2-} respektive HCO_3^- ermitteln. Carbonat dominiert über HCO_3^- und CO_2 wenn der pH-Wert über 10.3 liegt. HCO_3^- dominiert bei pH-Werten zwischen 10.3 und 6.4 und CO_2 bei Werten unterhalb von 6.4. Ein hoher pH-Wert gibt an, dass OH^- und CO_3^{2-} in grösseren Mengen vorhanden sind. Ein tiefer pH-Wert hingegen deutet auf erhöhte Mengen an CO_2 und H_3O^+ hin.²⁰⁵

Die Bestimmungsgrenze (NW) liegt bei Angabe der Ionen-Messwerte in $\mu\text{g}/\text{g}$ bei 10 $\mu\text{g}/\text{g}$. Die detaillierten Werte können im Anhang G.2.1. in der Tabelle 4 nachgeschlagen werden.

Mit Ausnahme von Calcium und Carbonat sind die gemessenen Ionengehalte bei allen Gesteinsproben sehr tief und liegen mit Ausnahme der Sulfate im Bereich von unter 100 $\mu\text{g}/\text{g}$. Die höchsten Werte für Sulfate zeigen die Proben 10 und 11 mit 496 respektive 920 $\mu\text{g}/\text{g}$. Den höchsten Chloridwert hat die Probe 11 mit 95 $\mu\text{g}/\text{g}$. Alle anderen Gesteinsproben weisen Werte von 62 $\mu\text{g}/\text{g}$ oder weniger auf. Auch die Nitratwerte sind mit 110 $\mu\text{g}/\text{g}$ in Probe 11 am höchsten ausgefallen. Die restlichen Gesteinsproben haben Werte von 65 $\mu\text{g}/\text{g}$ oder weniger. Die gleiche Tendenz ist auch bei Oxalat zu erkennen.

Die Betrachtung der Relativverhältnisse der gemessenen Ionen zueinander²⁰⁶ ergeben folgendes Bild: Die wasserlöslichen Anteile bestehen zu 42 bis 44% aus Calcium (Ca^{2+}) (siehe Tabelle 3 im Anhang

²⁰³ BLÄUER BÖHM C., Information mündlich mitgeteilt am 16.07.06.

²⁰⁴ Ionenbilanz = Summe der Kationenladungen minus Summe der Anionenladungen.

²⁰⁵ BLÄUER BÖHM, 1996, S1510.

²⁰⁶ Anteile des jeweiligen Ions in Massen-% an der Summe aller gemessenen Ionen (inklusive Carbonaten, Hydroxiden und anderen unbekannten Ionen).

G.2.1.). Die wasserlöslichen Anteile der Proben 9,10,12 und 13 enthalten zwischen knapp 42 und 45% Carbonate (CO_3^{2-}) und unspezifische Ionen. Die wasserlöslichen Anteile der Probe 11 enthält nur 25.5% Carbonate und unspezifische Ionen. Die Probe 11 enthält hingegen mit gut 17% am meisten Sulfate (SO_4^{2-}) aller Proben.

Die Anteile an Magnesium sind beim wasserlöslichen Teil aller Gesteinsproben relativ ausgeglichen und bewegen sich zwischen 3.3 und 4.4%. Auch die Sulfatanteile sind mit Ausnahme der Probe 11 in etwa gleich hoch und liegen zwischen 2 und knapp 6% des wasserlöslichen Anteils (Probe 10). Alle weiter gemessenen Ionen liegen prozentual sehr tief. Chloride sind überall nur zwischen 1 und 2.4% (Probe 11) vorhanden.

Die Probe 11 enthält auch geringe Mengen an Oxalat (3.1% des Salzes). Bei allen anderen Gesteinsproben liegt die nachgewiesene Menge von Oxalat unter 1% des wasserlöslichen Anteils. Ebenfalls im Bereich von einem Prozent des wasserlöslichen Teils liegen für die Gesteinsproben die Werte von Kalium, Natrium, Ammonium (NH_4^+) und Nitrat (NO_3^-).

Abschliessend kann gesagt werden, dass auf Grund der geringen Ionengehalte die Entsalzungsbehandlung in den Jahren 1978-1979 erfolgreich war und heute Beschädigungen durch Salzausblühungen ausgeschlossen werden können. Bedeutende Unterschiede im Ionengehalt zwischen den leicht unterschiedlichen Gesteinsarten der Platten 1 und 2 und der Platten 3 und 4 konnten nicht festgestellt werden. Die Werte der Platte 3 (Probe 10) sind jedoch bei allen gemessenen Ionen höher als bei der Platte 2 (Probe 9).

Die höchsten Ionenwerte für Oxalat, Natrium, Chloride, Nitrate und Sulfate zeigt die Probe 11, welche als weisse Auflagerung auf der Unterseite des Fragmentes 2 entnommen wurde. Mit Ausnahme von Sulfat sind die gemessenen Werte jedoch tief. Die Probe 11 enthält zwar erhöhte Sulfatwerte, unterscheidet sich jedoch in der restlichen Zusammensetzung nicht wesentlich von den anderen Gesteinsproben.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit gibt einen ersten Hinweis auf die Konzentration an Ionen der Lösung. Liegt der gemessene Wert von Kalksteinproben unterhalb von $100 \mu\text{S}/\text{cm}$, gelten diese als salzfrei.²⁰⁷ Die Leitfähigkeitswerte liegen in den Gesteinsproben 9, 10, 11, 12, und 13 nie über $80 \mu\text{S}/\text{cm}$ (siehe Tab. 6 im Anhang G.2.1.).

Die Auswertung der Proben 14.1-14.5 erfolgt separat, da die Messungen zu einem späteren Zeitpunkt stattgefunden haben und der Eluent (Laufmittel) der Ionenchromatographieanlage in der Zwischenzeit gewechselt wurde. Dies hat zur Folge, dass sich die Retentionszeiten leicht verschieben. So befindet sich der für flüssiges Nylon charakteristische Peak nicht mehr bei 2.66-2.68 sondern bei 2.45-2.46.

Betrachtet man die Chromatogramme der Proben 14.1-14.5 (siehe Abb. 38-42 im Anhang G.2.2.), so sieht man, dass bei allen Proben bis auf die Tiefe von 10 mm unterhalb der Gesteinsoberfläche wasserlösliche Anteile des flüssigen Nylons nachgewiesen werden können. Die Retentionszeit für

²⁰⁷ BLÄUER BÖHM, 1996, S. 1510.

flüssiges Nylon liegt im Hauptpeak neu bei 2.45-2.46. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Höhe des Peaks jedoch tendenziell ab. Dies bedeutet, dass in tieferen Bereichen weniger wasserlösliche Bestandteile des flüssigen Nylons vorhanden sind als an der Oberfläche.

Für die Probe 14.1 war nicht genug Material vorhanden, um den pH-Wert und die Leitfähigkeit messen zu können. Im Allgemeinen liegt der Leitfähigkeitswert der Proben 14.1-14.5 unter 54 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der pH-Wert beträgt bei allen Proben ca. 8.9.

Betrachtet man die Tabellen 7-9 im Anhang G.2.2., so sieht man, dass in allen Proben Calcium und Karbonat (Kalk) die Hauptbestandteile sind. Chloride sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden und nehmen mit zunehmender Tiefe klar ab (Probe 14.5 = 34 $\mu\text{g}/\text{g}$). Der Maximalwert an Chloriden findet sich an der Oberfläche (Probe 14.1) mit 85 $\mu\text{g}/\text{g}$. Ebenfalls vorhanden sind Sulfate, welche ein wenig erhöhte Werte an der Oberfläche aufweisen (387 $\mu\text{g}/\text{g}$). Mit zunehmender Tiefe nehmen aber auch diese deutlich ab (Probe 14.5 = 49 $\mu\text{g}/\text{g}$).

Die Auswertung der Proben 14.1-14.5 welche hintereinander in unterschiedlichen Tiefen bis auf 10 mm unterhalb der Gesteinsoberfläche entnommen wurden bestätigt klar, dass der Stein als salzfrei betrachtet werden kann und dass die Salzwerte mit zunehmender Tiefe klar abnehmen.

4.4. Analyse der chemischen Zusammensetzung des Steines

Im Kapitel 2.2 hat sich gezeigt, dass die Schäden, welche heute ein Problem sind, hauptsächlich in der Restaurierungszeit von 1978-1979 entstanden sind. Die grössten Beschädigungen entstanden als sich die einzelnen Reliefplatten im Entsalzungsbad befanden. Wieso dies passierte, ist rätselhaft, doch gibt es eine mögliche Antwort auf diese Frage. Im Kapitel 2.3. zur materiellen Zusammensetzung des Steines heisst es, dass 99% des Gesteines aus Calcit (CaCO_3) besteht. Um was es sich beim Rest handelt, ist nicht klar. Die Gesteinsanalyse wurde in erster Linie durchgeführt, um Rückschlüsse auf die geologische Zugehörigkeit des Gesteines zu ziehen.

Theoretisch besteht die Möglichkeit, dass Tonminerale im Stein enthalten sind, welche in Kontakt mit Wasser quellen und so die Ursache für die Schollen- und Bruchbildungen im Stein sein könnten.²⁰⁸

Je nach Art des Kalksteins reichen schon kleine Mengen an Tonminerale aus, um Beschädigungen hervorzurufen. Es ist weiterhin bekannt, dass vor allem mikritische- und biomikritische Kalksteine Tonminerale enthalten können.²⁰⁹ Dies wurde zum Anlass genommen, den originalen Kalkstein mit Hilfe der Röntgendiffraktion (XRD) auf die Präsenz von Tonminerale zu untersuchen. Die Wahrscheinlichkeit Tonminerale zu finden, wurde jedoch als relativ gering eingeschätzt, da 99% des Gesteins aus Calcit besteht und normalerweise mehr als 5% Tonminerale nötig sind, um den Stein

²⁰⁸ RODRIGUEZ-NAVARRO, 1997, S151-163.

²⁰⁹ RODRIGUEZ-NAVARRO, 1997, S152.

bei Wasserkontakt beschädigen zu können.²¹⁰ Mit der erneuten Analyse konnte jedoch Klarheit geschaffen und Zweifel beseitigt werden.

4.4.1. Auswertung

Die Analysen mittels XRD wurden freundlicherweise von Roger Rüti an der Geotechnischen Kommission der ETH Zürich durchgeführt.²¹¹

Wie erwartet konnten in keinem der vier Gesteinsfragmente Tonminerale in auch nur geringen Mengen nachgewiesen werden. Wären Tonminerale vorhanden, müssten sich deutliche Peaks am Anfang der Kurve in der Auswertung zeigen (siehe Abb. 62 bis 65).²¹²

Hingegen wird deutlich, dass zwischen den Fragmenten 1 und 2 und den Fragmenten 3 und 4 ein Unterschied besteht. Im Gegensatz der Fragmente 1 und 2 besitzen die Fragmente 3 und 4 keine kleinen Peaks zwischen den grösseren Peaks in der Mitte der Kurve. Zudem sind die beiden bei allen Fragmenten vorhandenen Peaks, gleich rechts neben dem alles dominierenden Peak von Calcit, unterschiedlich stark ausgeprägt (siehe Abb. 62 bis 65)

Die Kurven der Fragmente 1 und 2 einerseits und die der Fragmente 3 und 4 andererseits sind untereinander verglichen nahezu identisch.

Die Auswertungen zeigen klar, dass in allen Fragmenten sehr viel Calcit vorhanden ist, welcher keinen Platz für hohe Anteile anderer Substanzen zulässt. Die Analyseresultate aus den 80er Jahren können demnach voll und ganz bestätigt werden.

Die Frage wieso die Schäden im Entsalzungsbad entstanden sind konnte nicht geklärt werden und bleibt offen.

In den abgebildeten Diagrammen bedeuten die Zahlen auf der x-Achse die doppelten Beugungswinkel (2θ) und die neben den Peaks stehenden blauen Zahlen zugehörigen Gitterabstände (in Angström). Aus den Kristallgitterabständen kann auf die vorhandenen kristallinen Substanzen geschlossen werden. Die Gitterabstände werden mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung aus der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (hier $\text{CuK}\alpha$) und dem Beugungswinkel berechnet, und die kristallinen Phasen (Mineralien) können mit Hilfe von Tabellen bestimmt werden. Z.B. hat Calcit bei dieser Methode seinen wichtigsten Peak bei einem doppelten Beugungswinkel (2θ) von 29.4° was einem Gitterabstand von 3.035 Angström entspricht. Die wichtigsten Peaks von Tonmineralien liegen dagegen bei sehr tiefen Beugungswinkeln, was grossen Gitterabständen entspricht.

²¹⁰ Dito.

²¹¹ Schweizerische Geotechnische Kommission, ETH Zürich, CAB E77, Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich.

²¹² RÜTI R., Information mündlich mitgeteilt, am 27.07.2006.

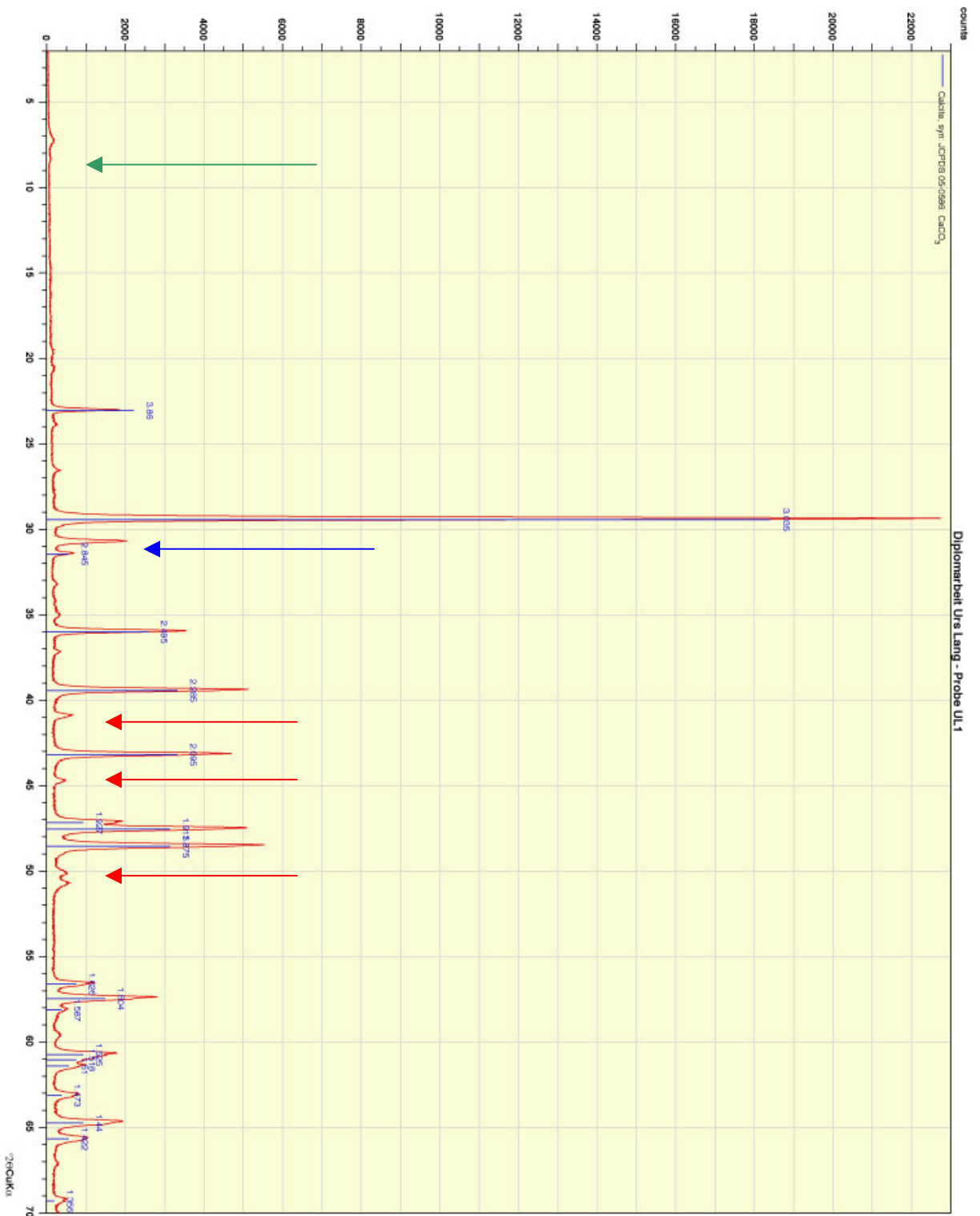


Abbildung 62: XRD Kurve von Fragment 1. Wären Tonmineralien vorhanden, müssten am Anfang der Kurve deutliche Peaks zu erkennen sein. Da diese fehlen, sind keine Tonmineralien im Stein vorhanden (grüner Pfeil). Bei den Fragmenten 3 und 4 (siehe Abb. 64 und 65) sind keine kleinen Peaks zwischen den grossen Peaks in der Mitte der Kurve vorhanden (rote Pfeile). Zudem sind die beiden Peaks rechts des dominierenden Peaks aus Calcit bei den Fragmenten 3 und 4 unterschiedlich ausgeprägt (blauer Pfeil).

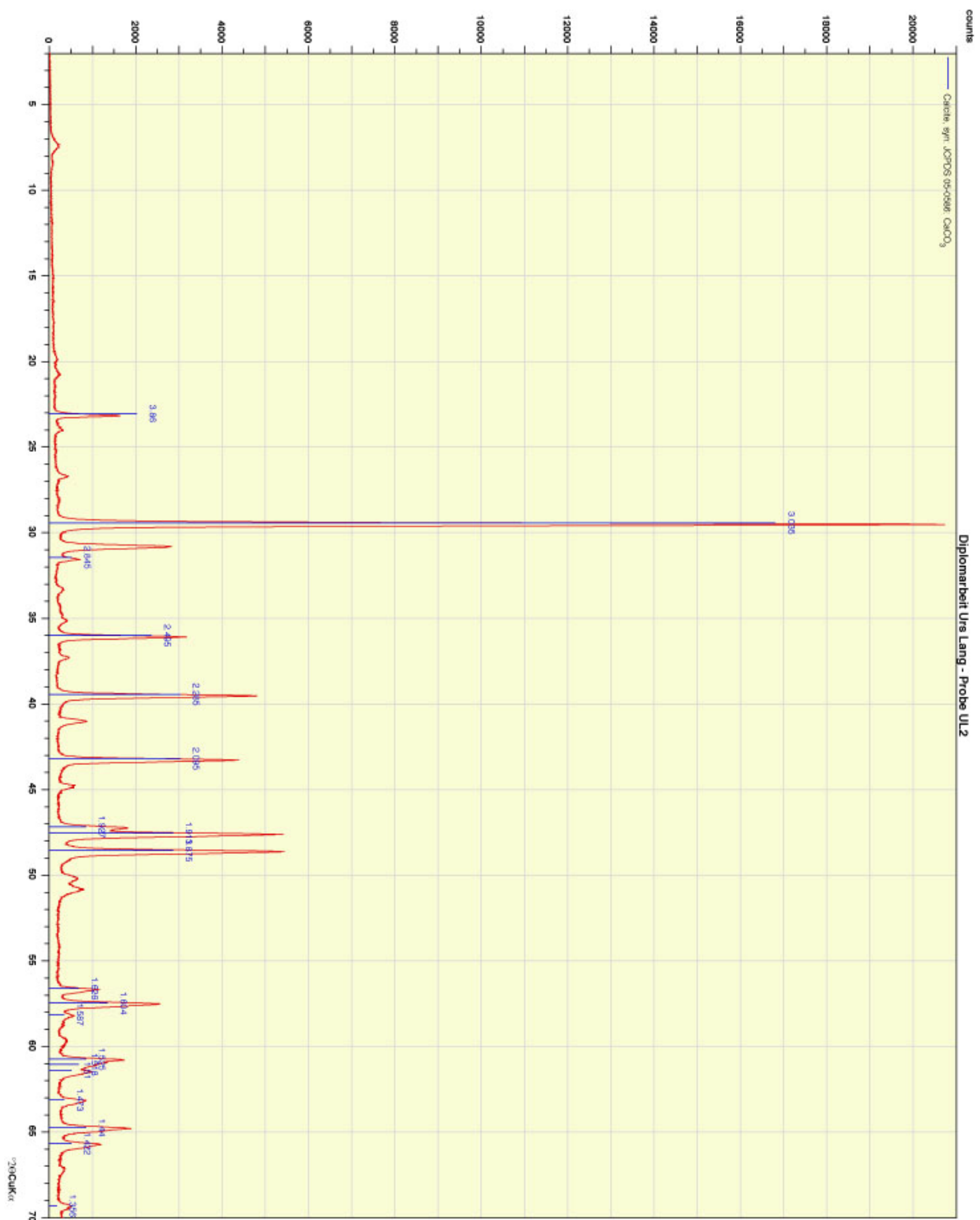


Abbildung 63: XRD Kurve von Fragment 2.

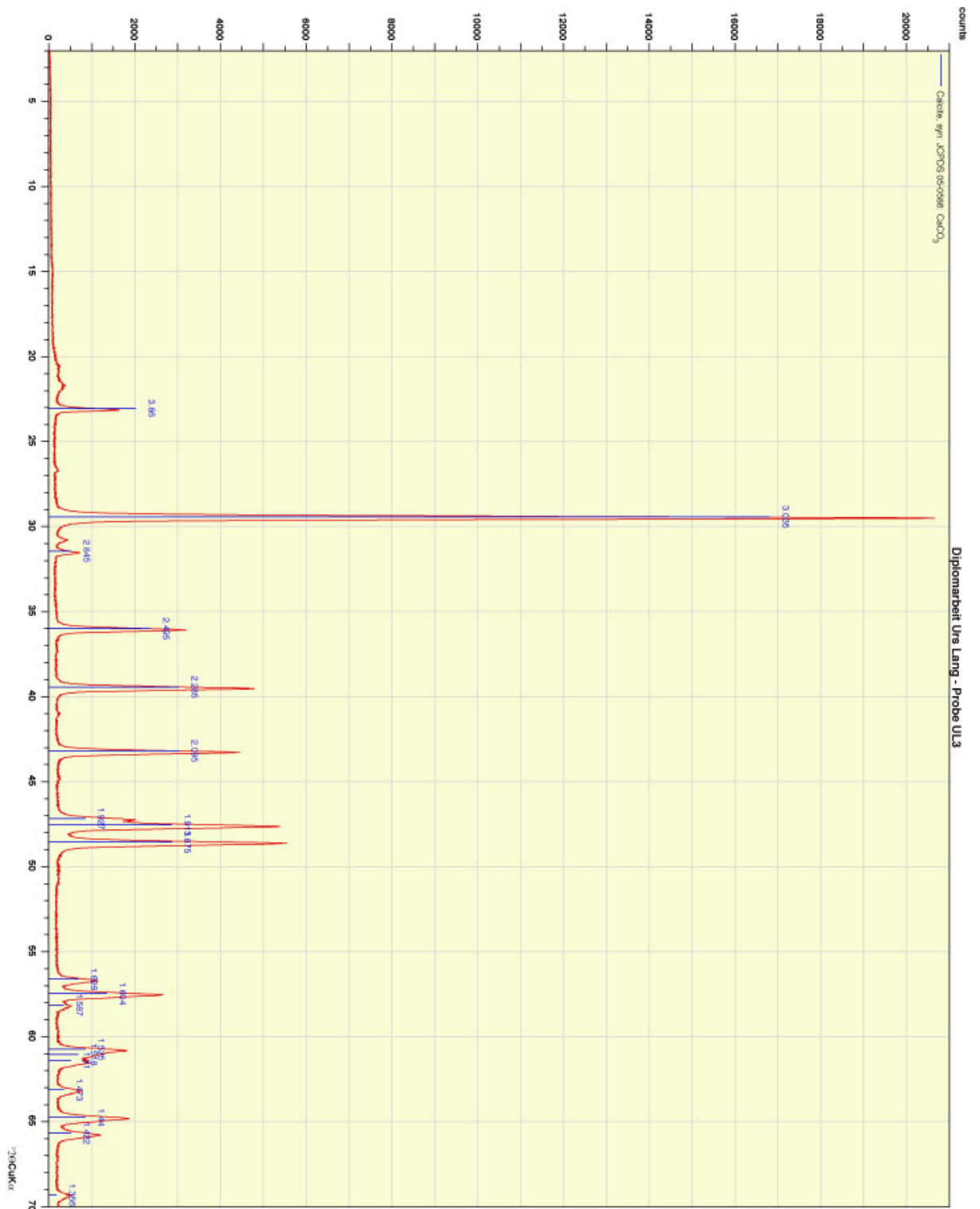


Abbildung 64: XRD Kurve von Fragment 3.

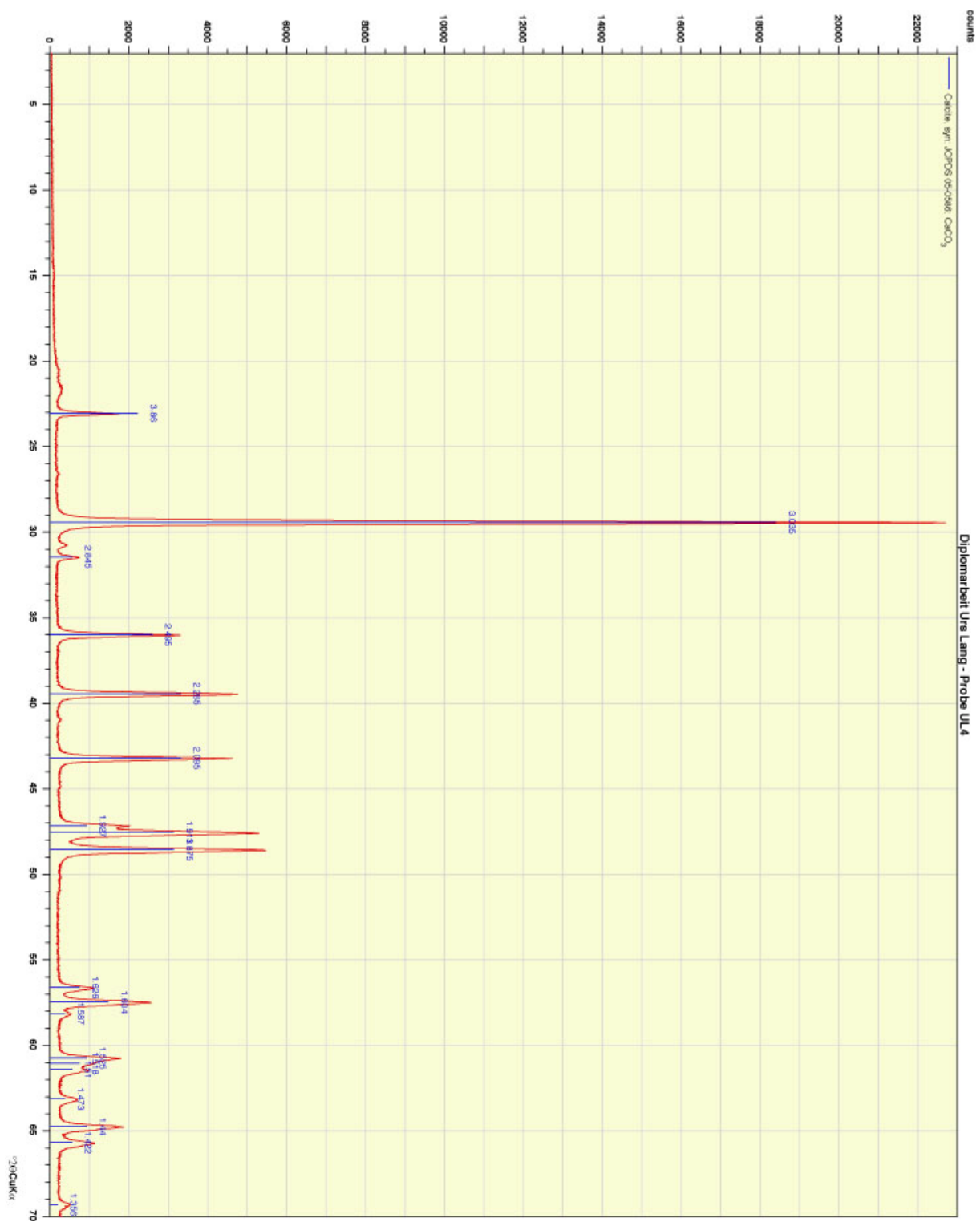


Abbildung 65: XRD Kurve von Fragment 4.

4.5. Untersuchung mit UV Strahlung

Das Objekt wurde auch im UV-Licht untersucht, um unter Umständen noch zusätzliche Informationen zu erhalten.

Dabei konnten bei allen vier Fragmenten einzig die Ergänzungen (siehe auch Kapitel 4.1.3.) gut erkannt werden. Es konnten jedoch keine neuen wichtigen Erkenntnisse gewonnen werden. Der Film aus flüssigem Nylon konnte mit UV-Licht nur stellenweise gut sichtbar gemacht werden, jedoch handelt es sich dabei um Bereiche, welche auch bei Tageslicht aufgrund ihrer Verdunkelung gut erkannt werden können. Zum Teil sind auf den Seitenwänden Verschmutzungen in Form von Laufspuren einer Flüssigkeit erkennbar. Um was es sich dabei handeln könnte, kann nicht rekonstruiert werden. Es ist unwahrscheinlich, dass es sich dabei um Ergänzungsmaterial handelt, da sich dieses unter der UV Beleuchtung farblich unterscheidet und klar dunkler ist. Möglicherweise ist es auch nur Wasser, welches die Laufspuren durch das Mitführen von oberflächlich aufliegendem Staub und Schmutzpartikeln verursacht hat. Auch diese Bereiche sind bei Tageslicht relativ gut sichtbar. Klar heller zeigen sich gewisse Einschlüsse im Kalkstein unter der Bestrahlung mit UV-Licht.

Es wurden einige fotografische Aufnahmen erstellt. Feine Nuancen konnten mit der Kamera leider nur teilweise erfasst werden. Die folgenden Abbildungen geben eine Vorstellung von dem, was unter UV Licht ersichtlich wurde.



Abbildung 66: Kopf der Göttin Hathor unter UV-Licht. Die Malschichtreste am Kopf und Ergänzungen von der Schulter an abwärts sind gut zu erkennen.



Abbildung 67: Laufspuren einer Flüssigkeit auf der Oberseite des Objektes des Fragmentes 1.

4.6. Zusammenfassung und Diagnose

Die Restaurierungsgeschichte des Objektes zeigt, dass alle wesentlichen Probleme während der Restaurierung in den Jahren 1978 und 1979 entstanden. Auf Fotografien aus dem Jahr 1984, als das Objekt an das archäologische Institut gelangte, sind alle auch heute zu erkennenden Schäden bereits vorhanden. In den 22 Jahren seit sich das Objekt am archäologischen Institut befindet, sind demnach keine neuen Schäden entstanden und das Objekt befindet sich, abgesehen von einigen mechanisch labilen Teilen, in einem stabilen Zustand. Die Beschädigungen traten zwischen 1978/1979 und 1984 auf.

4.6.1. Film aus flüssigem Nylon

Die kurze Zeitspanne für das Entstehen von Beschädigungen gilt auch zu einem Grossteil für das Ablösen des Films aus flüssigem Nylon. Dieser hat sich an verschiedenen Stellen von der Oberfläche abgelöst. Rolf Fritschi, Restaurator am Archäologischen Institut, hat von 1984 an bis heute, trotz kontinuierlicher Beobachtung, keine Veränderungen am Objekt feststellen können.²¹³ Bei den Untersuchungen am Objekt konnten weder von blossen Auge erkennbare, neue losgelöste Filmfragmente aus flüssigem Nylon, noch Schollenablösungen festgestellt werden. Die Alterung des Filmes aus flüssigem Nylon hat schon in den frühen achtziger Jahren eingesetzt und verlangsamte sich mit der Zeit zunehmend. Der Film löst sich auch weiterhin erkennbar von der Oberfläche ab, doch handelt es sich jeweils um kleine Flächen von ca. 1 mm² oder weniger. Ein Fotovergleich zeigt, dass das Ablösen des Filmes in weiten Bereichen zum Stillstand gekommen ist und sich die Oberfläche damit seit rund 22 Jahren unverändert zeigt (siehe Abb. 68 und 69). Daher kann gesagt werden, dass der Film in den vergangenen Jahren keine oder nur geringe Beschädigungen am Objekt verursacht hat. Der Film aus flüssigem Nylon stellt daher unter den gegebenen Aufbewahrungsbedingungen nur bedingt ein Problem dar. Ein Problem sind hingegen die polychromen Bereiche, welche teilweise speziell stark mit flüssigem Nylon gefestigt wurden. Löst sich an diesen Stellen der Film ab, besteht die Gefahr, dass die Farbschichten stark beschädigt werden. Eine Ablösung des Filmes in diesen Bereichen konnte jedoch bisher nur partiell festgestellt werden. Da es sich aber um äusserst wertvolle, weil seltene und aussagekräftige Bereiche handelt, sind diese als besonders schützenswert einzustufen.

²¹³ FRITSCHI Rolf, Information mündlich mitgeteilt am 12.12.2005.



Abbildung 68: Auf dieser Abbildung sind die hellen Bereiche, an welchen das flüssige Nylon bereits abgeblättert ist, sehr gut zu erkennen. Die Abblätterungen sind mit denen der Abbildung 2 weitgehend identisch.

Bildquelle: Archäologisches Institut der Universität Zürich 1984.
Inv. Nr. 330375.



Abbildung 69: Detailaufnahme in der linken oberen Ecke des Fragmentes 2. Trotz der anderen Beleuchtung als in Abb. 1 ist zu erkennen, dass die Gesteinsoberfläche während 22 Jahren praktisch unverändert geblieben ist. Oberhalb des rechten Ohrs des Anubis fehlt etwas mehr des Filmes aus flüssigem Nylon, da an dieser Stelle Probenmaterial manuell mit einem Skalpell entfernt wurde (Probe 4).

Da sich der Ablösungsprozess von flüssigem Nylon verlangsamt hat und praktisch zum Stillstand gekommen ist, stellt dieser keine akute Gefahr für die Erhaltung des Reliefs dar. Auf lange Sicht wäre eine Entfernung für die Erhaltung des Objektes dennoch von Vorteil, da der Film beim Ablösungsprozess an den fragilsten Stellen des Reliefs kleinste Gesteinsfragmente und Malschichtreste ablösen kann. Für die wenigen vorhandenen Reste einer sehr wertvollen polychromen Oberfläche stellen bereits vermeintlich kleine Beschädigungen ein Problem dar. Daher wurden Versuche zu einer schonungsvollen Entfernung des Filmes aus flüssigem Nylon unternommen.

Für die vorliegende Arbeit wurden an verschiedenen Stellen Proben des Filmes aus flüssigem Nylon entfernt und auf ihre Löslichkeit untersucht. Die Versuche ergaben, dass der Film in keinem der getesteten Lösungsmittel löslich war und auch nicht angequollen werden konnte. Eine chemische Entfernung des auf der Gesteinsoberfläche aufliegenden Filmes kann daher als nicht machbar ausgeschlossen werden. Weitere Versuche zeigten, dass der Film relativ gut und weitgehend ohne Beschädigung der originalen Gesteinsoberfläche manuell mit dem Skalpell entfernt werden kann. Der Film wird mit einer Pinzette angehoben und an der Basis mit dem Skalpell angeschnitten. Dadurch lässt sich der Film relativ leicht entfernen. Dies ist jedoch nur auf grossen Flächen möglich. In den Vertiefungen der Hieroglyphen ist es weitaus schwieriger, den Film auf diese Weise schadlos zu entfernen. Das eigentliche Problem stellen die Farbschichtreste dar. Diese blieben meist in den Vertiefungen der Hieroglyphen erhalten. Eine manuelle Entfernung des Filmes aus flüssigem Nylon ist in diesen Bereichen ohne Beschädigung der Malschichtreste kaum möglich.

Da allerdings, wie oben dargelegt, der Film aus flüssigem Nylon keine direkte, kurz- oder mittelfristige Gefahr für das Objekt darstellt, besteht kein dringender Handlungsbedarf. Aus diesen Gründen wurde entschieden, den Film auf der Oberfläche zu belassen. Dies hat jedoch zur Folge, dass das

ästhetische Gesamtbild des Reliefs durch den Film aus flüssigem Nylon weiterhin beeinträchtigt bleibt. Zudem ist damit zu rechnen, dass sich der Film zukünftig durch Staub und Schmutzaufnahme noch weiter verfärben und verdunkeln wird. Nach den Beobachtungen in den letzten 20 Jahren kann allerdings davon ausgegangen werden, dass dieser Prozess nur sehr langsam von statten geht.

4.6.2. Schuppen und Schollen

Schollen und Schuppen haben seit 1984 nicht zugenommen und die Oberfläche verblieb auch in dieser Hinsicht unverändert. Dies bestätigen Beobachtungen und der Vergleich von Fotografien (siehe Abb. 70 und 71).



Abbildung 70: Starke Schollenbildung in den Schriftbändern links des Kopfes des Anubis auf Fragment 2.
Bildquelle: Arch. Inst. Uni ZH 1984. Inf. Nr. 330365.



Abbildung 71: Selbe Perspektive wie Aufnahme 3. Nach 22 Jahren sind keine zusätzlichen Beschädigungen zu erkennen.

Die originale Gesteinsoberfläche leidet demnach nicht unter neu auftretenden Schäden und ist soweit in einem stabilen Zustand. Die bereits vorhandenen Schäden bewirken jedoch, dass die Oberfläche sehr fragil ist und jede weitere Manipulation des Objektes fast zwangsläufig zusätzliche Beschädigungen verursachen wird. Eine erneute Ausstellung oder auch eine eingehende wissenschaftliche Untersuchung des Objektes ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Soll das Objekt ausgestellt werden, muss die Oberfläche ausreichend gesichert werden.

Die Analyse des Salzgehaltes im Stein hat ergeben, dass die Entsalzungsbehandlung in den späten 70er Jahren erfolgreich verlief. Erneute Probleme auf Grund von Salzausblühungen können daher ausgeschlossen werden.

Der Verdacht, dass das Auftreten von Brüchen und die Schollenbildung im Entsalzungsbad auf die Präsenz von Tonmineralien im Stein zurückzuführen sind, konnte nicht bestätigt werden. Die Frage warum und durch welche Mechanismen diese Schäden auftraten, konnte nicht geklärt werden.

4.6.3. Risse und Brüche

Wie bereits erwähnt entstanden im Entsalzungsbad in den Jahren 1978 und 1979 auch mehrere Brüche. Diese wurden nach der Entnahme der Platten aus den Bädern sehr wahrscheinlich unter Verwendung eines Epoxydharzes passgenau verklebt. Die Brüche stellen somit weder ein Problem für die Sicherheit und Stabilität des Objektes noch für dessen Ästhetik dar.

Problematischer sind hingegen die vorhandenen Risse. Diese könnten, falls nicht ausreichend stabilisiert, zu Fragmentablösungen führen und das Relief stark beschädigen. Noch gefährlicher als senkrecht zur Oberfläche verlaufende Risse, sind solche, welche parallel zur Gesteinsoberfläche verlaufen. Führen parallel verlaufende Risse zu Fragmentablösungen wird das Objekt und vor allem die Reliefoberfläche ungleich mehr beschädigt. Eine Stabilisierung der Risse ist daher für eine erneute Ausstellung des Reliefs im Museum des Archäologischen Institutes unabdingbar.

4.6.4. Dübellöcher

Die vorhandenen Dübellöcher werden oftmals von Rissen durchzogen, was die Stabilität der Dübellöcher bedeutend schwächt. Daher kann auch das frühere Ausstellungssystem unter Verwendung von Dübeln zur Verbindung der Reliefplatten nicht mehr eingesetzt werden.

Die Dübellöcher können nicht nur nicht mehr verwendet werden, sie müssen auch zusätzlich stabilisiert werden, da sie das Objekt schwächen und anfällig auf weitere Beschädigungen machen.

5. Folgerungen für die Behandlung des Objektes

5.1. Restaurierungskonzept

Die Sicherungsmassnahmen des Reliefs umfassen die folgenden Arbeiten:

- Die Schollen und Schuppen müssen geklebt und falls nötig konsolidiert werden.
- Der Film aus flüssigem Nylon wird auf der Oberfläche belassen.
- Die Farbschichtreste werden nicht zusätzlich konsolidiert, da diese von flüssigem Nylon bedeckt sind.
- Kleine, nicht behandelte Bereiche mit Resten einer Malschicht werden falls nötig gefestigt.
- Risse, welche ein Problem für die Sicherheit des Objektes darstellen werden geklebt.
- Die Dübellöcher werden zur Stabilisierung des Objektes mit einem geeigneten Produkt verfüllt.

Nachfolgend soll auf die Punkte der Verklebung der Schuppen und Schollen, der Risse und der Dübellöcher genauer eingegangen werden.

5.1.1. Schollen und Schuppen

Das Kleben der Schollen stellt den wichtigsten zu evaluierenden Punkt dar. Viele Schollen müssen lediglich geklebt werden und benötigen meist keine Konsolidierung. Zwischen den Schollen und dem Gesteinsuntergrund bestehen teils Spalten, welche bis zu 1 mm weit sind. Für die Behandlung von Schollen, welche noch an mindestens einer Stelle mit dem Gesteinsuntergrund verbunden sind, kommen drei Möglichkeiten in Frage.

5.1.1.1. Grundsätzliches Vorgehen beim Verkleben

1. Kraftschlüssiges Verkleben

Hierbei werden relativ niederviskose Kleber unter die Schollen in die, unter Umständen vorge-netzte, Spalte gebracht. Dies kann zum Beispiel mit einer Pipette geschehen. Dabei werden die Kapillarkräfte so weit wie möglich dazu genutzt, dass der Klebstoff möglichst tief unter die Scholle zieht. Falls die Spalte ausreichend weit ist, kann der Klebstoff mit einer Nadel injiziert werden. Danach kann die Scholle durch sanften Druck heruntergeklebt werden und es verbleibt so lange Druck auf der Scholle, bis das Lösungsmittel verdunstet ist und die Klebung hält. Diese Methode hat jedoch zwei Nachteile. Erstens benötigt die Verdunstung des Lösungsmittels unter Umständen relativ viel Zeit, weshalb die Scholle längere Zeit herunter gedrückt werden muss, bis ausreichend Klebekraft vorhanden ist, was die Behandlungszeit stark erhöhen kann. Zweitens besteht das Problem, dass beim Herunterdrücken

der Scholle Teile des Klebstoffes wieder herausquellen und dabei die originale Gesteinsoberfläche verflecken.

2. Klebung mit thermoplastischem Harz

Bei dieser Klebung wird ein Harz verwendet, welches sich durch Wärmeeinwirkung verflüssigt. Nach dem Anbringen und Aushärten des zunächst in Lösungsmittel gelösten, wie oben geschildert applizierten Klebstoffes können die Schollen mit einem Heizspachtel erwärmt und das Harz wieder verflüssigt werden. Dies hat hauptsächlich zwei Vorteile. Beim Herunterkleben der Schollen ist die Gefahr geringer, dass der Klebstoff wieder herausquillt, da er durch das bereits verdampfte Lösungsmittel ein kleineres Volumen besitzt. Der Klebevorgang geht schneller vonstatten, da nicht erst gewartet werden muss, bis das Lösungsmittel verdunstet, und die Klebung hält sofort nach dem Abkühlen. So kann an einem Tag der Klebstoff mit Hilfe eines Lösungsmittels an die gewünschten Stellen gebracht werden und ein oder zwei Tage später die eigentliche Klebung mit der Verwendung eines Heizspachtels oder Spezialföhns ausgeführt werden. Diese Behandlungsweise bringt jedoch auch Probleme mit sich. Die Erhitzung des Steines könnte das Objekt unter Umständen beschädigen. Stein ist ein schlechter Wärmeleiter, was bedeutet, dass eine zu erwärmende Stelle zwar längere Zeit braucht bis sie warm ist, die Hitze hingegen nicht sofort an die Umgebung abgibt. Die Erwärmung bleibt durch die isolierende Wirkung des Steines mehr oder weniger an der gewünschten Stelle. Diese lokale Wärme kann hingegen zu Spannungsproblemen zwischen kalten und warmen Gesteinspartien und zu Abplatzungen von Gesteinsschollen führen. Ob das flüssige Nylon die Wärme verträgt und sich diese nicht negativ darauf auswirkt, müsste vorgängig abgeklärt werden. Bei der Anbringung sowie der späteren Aktivierung des Klebers ist auch darauf zu achten, dass der flüssige Klebstoff vom Stein nicht zu stark absorbiert wird und somit zu wenig Klebstoff auf der Oberfläche verbleibt. Werden die Schollen erfolgreich herunter geklebt, erhält man zwar eine kraftschlüssige Klebung, aber man übt Spannungen auf den Stein aus. Dies kann dazu führen, dass die Scholle an der Verbindungsstelle zum Untergrund losbricht.

3. Verklebung der Randbereiche

Dabei wird der Klebstoff auf dieselbe Weise in den Spalt gebracht, wie bei der kraftschlüssigen Verklebungsweise, danach wird die Scholle jedoch nicht herunter geklebt sondern die Randbereiche der Spalte verspachtelt. Somit hat der infiltrierte Klebstoff nur eine konsolidierende Wirkung. Dies verleiht der Scholle weit weniger Stabilität, da der Innenbereich weiterhin hohl bleibt, doch existiert durch die Ergänzungsmasse eine Brücke zwischen Scholle und dem Gesteinsuntergrund. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Spannungen auf den Stein vermieden werden können. Da nicht alle Schollen federnd sind, und somit nicht heruntergedrückt werden können, ist dieses Verfahren in solchen Fällen besonders geeignet.

Schollen, welche sich vom Untergrund gänzlich abgelöst haben, werden kalt verklebt. Die zu klebende Stelle wird vorgeätzt, um zu verhindern, dass das im Kleber vorhandene Lösungsmittel sofort vom umgebenden Stein aufgesogen wird. Ansonsten ginge die Klebekraft des Produktes frühzeitig verloren und es würde sich auf dessen Oberfläche eine Haut ausbilden.

Die vorhandenen Schuppen, welche sich an zahlreichen Orten auf der Oberfläche befinden, können grösstenteils geklebt werden. Auf eine Konsolidierung der Oberfläche kann weitgehend verzichtet werden und soll nur im Notfall durchgeführt werden. Von einer Konsolidierung der gesamten Oberfläche wird abgesehen, da das flüssige Nylon die Oberfläche noch zu weiten Teilen bedeckt. In der Konservierungsliteratur wird zwar beschrieben, dass flüssiges Nylon für andere Konsolidierungsprodukte durchdringbar bleibt, doch ist dies im vorliegenden Fall nach der mehr als zwanzigjährigen Standzeit sehr wahrscheinlich bedingt durch das schlechte Alterungsverhalten von flüssigem Nylon nicht mehr der Fall. Hinzu kommt, dass der an der Oberfläche aufliegende Film die Poren des Steines verstopft und somit ein Eindringen eines anderen Produktes in den Stein erschwert oder verhindert. Eine zusätzliche Konsolidierung kann nur an Stellen stattfinden, an welchen sich der Film aus flüssigem Nylon bereits abgelöst hat oder an welchen dieser durch Rissbildung beschädigt ist. Ein neu aufgebrachtes Konsolidierungsprodukt würde nur auf dem bereits vorhandenen Film aus flüssigem Nylon aufliegen und keine zusätzliche Konsolidierung erreichen. Des Weiteren birgt eine flächige Konsolidierung die Gefahr, dass die Gesteinsoberfläche nass glänzt und dunkler erscheint. Dies war bereits bei der Konsolidierung der Oberfläche mit flüssigem Nylon ein Problem, welches nach wie vor das ästhetische Erscheinungsbild des Objektes beeinträchtigt. Das Risiko einer glänzenden Oberfläche wird erhöht, wenn auf den bereits bestehenden Konsolidierungsfilm ein weiterer aufgetragen wird. Deshalb sollen nur die Stellen konsolidiert werden, an welchen sich Schuppen vermehrt ablösen. Dies ist ohnehin meist in Bereichen der Fall, an denen sich der Film aus flüssigem Nylon bereits abgelöst hat oder dieser beschädigt ist.

5.1.2. Risse

Diejenigen Risse, welche für die Stabilität des Objektes ein Problem darstellen könnten, müssen so gut wie möglich verklebt werden. Hierfür muss ein Klebstoff mit ausreichender Klebekraft in die Risse gebracht werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, den Klebstoff von aussen in den Riss zu bringen. Dies könnte mit Hilfe einer Spritze geschehen, deren Nadel so weit als möglich in den Riss gebracht wird.

Eine zweite Möglichkeit wäre, den Klebstoff von innen nach aussen zu infiltrieren. Hierfür wird der zu klebende Riss im rechten Winkel angebohrt. Durch das Loch kann danach der Klebstoff infiltriert werden. Dies hat den Vorteil, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit ausreichend Klebstoff in den Riss gelangt und sich dieser gleichmässig im Riss verteilt. Der Nachteil ist, dass ein Loch in den Stein gebohrt werden muss, was wenn möglich vermieden werden sollte.

5.1.3. Dübellöcher

Unabhängig davon, welches Ausstellungskonzept gewählt wird, muss das Objekt für das Ausstellen ausreichend stabilisiert sein. Dies beinhaltet die Sicherung der Oberfläche, aber auch das Verkleben der tiefer liegenden meist parallel zur Oberfläche verlaufenden Risse. Solange die Gefahr besteht, dass Teile des Objektes abbrechen könnten, darf das Objekt nicht ausgestellt werden. Hierbei spielen die alten Dübellöcher eine wichtige Rolle, da sie sich oftmals in der Nähe von Rissen befinden oder von diesen durchzogen werden. Um dem Gestein wieder Festigkeit zurück zu geben und um die Risse zu stabilisieren, wurde beschlossen, die Dübellöcher wieder mit Dübeln zu verschliessen. Waren es früher 8 Dübel, welche die Platten untereinander verbunden haben, sind es jetzt 16 Dübel, welche keine tragende Funktion haben und die Platten nicht untereinander verbinden. Jeder Dübel wird ca. 1 cm kürzer als das zu verschliessende Dübelloch sein. Die Dübel dienen hauptsächlich als Füllstoff. Würde man keine Dübel verwenden, müsste viel mehr Klebstoff in die Dübellöcher gegeben werden. Zudem garantieren die Dübel eine kraftschlüssige Verklebung. Das Einbringen von Klebstoff alleine würde zu nicht vermeidbaren Lufteinschlüssen im Dübelloch führen und die Klebung schwächen.

5.2. Pflege und Aufbewahrung des Objektes in Zukunft

Das Relief wird in Zukunft im Museum des Archäologischen Institutes der Universität Zürich ausgestellt. Optimale Ausstellungsbedingungen liegen bei 18° C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit. Da aber die Museumsräumlichkeiten nicht klimatisiert sind, kann eine Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankung während des Jahres nicht vermieden werden. Das Relief wird die meiste Zeit mit Hilfe von Tageslicht beleuchtet. Eine direkte Sonneneinstrahlung findet nicht statt. Wird in den Wintermonaten für kurze Zeit Kunstlicht benötigt, (Museumsöffnungszeiten 13-18.00 Uhr) wird das Relief wenn möglich indirekt beleuchtet.

5.3. Ausstellungskonzept des Museums

5.3.1. Präsentationsweise des Objektes in der Ausstellung des Museums und ihre Begründung

Das eigentliche Ziel ist es, die Kopie durch das Original in der Ausstellung des Archäologischen Institutes zu ersetzen. Vom Archäologischen Institut der Universität Zürich wird eine senkrechte Ausstellungsweise des Reliefs vorgegeben. Dies hat hauptsächlich zwei Gründe. Erstens wird eine senkrechte Präsentation dem Objekt und dessen Verständnis am ehesten gerecht, da dies die ursprüngliche Position des Reliefs in der Kultkammer war. Zweitens besteht im Museum kein Platz um

das Relief in der Waagrechten auszustellen. Das Relief in Schräglage zu präsentieren wird mit der Begründung der ursprünglich senkrechten Position des Objektes vom Museum abgelehnt.

Das Relief muss zudem problemlos manipulierbar sein. Des Weiteren soll es, so weit möglich, ausreichend geschützt werden. Dies gilt insbesondere für exponierte Bereiche wie Kanten. Für eine einfachere Handhabung sollte für die Umsetzung des Ausstellungskonzeptes möglichst leichte Materialien verwendet werden.

Die Ausstellungsweise sollte möglichst ästhetisch sein und der Lesbarkeit des Objektes dienen. Auf Ergänzungen soll, unter Berücksichtigung der Lesbarkeit und Ästhetik, soweit als möglich verzichtet werden.

6. Mögliche Klebemittel

Die generellen Anforderungen an das gesuchte Klebemittel sind wie folgt:

Das Produkt sollte möglichst auf der Oberfläche nicht glänzen oder diese verfärben, nicht vergilben, spannungsfrei sein, eine gute Klebekraft aufweisen, relativ flexibel sein, um Spannungen aufzunehmen, mit dem flüssigem Nylon kompatibel sein, reversibel sein oder zumindest zukünftige konservatorische Massnahmen nicht behindern und mit den klimatischen Bedingungen im Museum kompatibel sein.

Das für die Behandlung zu verwendende Klebemittel sollte leicht entfernbar bleiben, da beim Kleben damit zu rechnen ist, dass nicht geringe Teile des Produktes an nicht erwünschten Stellen auf der Gesteinsoberfläche haften bleiben. Eine einfache und problemlose Entfernung des Klebemittels, also seine Reversibilität, ist daher ein wichtiges Kriterium. Auf der Oberfläche wird keine sehr starke Klebekraft benötigt, da die Klebung lediglich feine Schollen an Ort und Stellen halten muss. Epoxyd- und Polyesterharze entfallen daher prinzipiell für eine Anwendung an der Oberfläche, denn abgesehen von ihrer allzu starken Klebekraft sind sie bereits in nicht polymerisiertem Zustand schwierig vom Stein zu entfernen, glänzen stark und neigen zu Verfärbung.

Von den nicht organischen Konsolidierungsmitteln wurde ein Produkt speziell ins Auge gefasst. Es handelt sich hierbei um Funcosil® Steinfestiger 300 HV von Remmers, welcher speziell für die Konsolidierung von Kalksteinen entwickelt worden ist. Die Nachteile des Steinfestigers liegen in seiner Irreversibilität, dem starken Hang zum Glänzen und darin, dass es sich bei dem Produkt nicht um einen Klebstoff sondern um ein Konsolidierungsmittel handelt. Funcosil® Steinfestiger 300 HV wird aufgrund seiner fehlenden Klebeeigenschaften von den Versuchsreihen ausgeschlossen.

Auf dieser Basis wurden verschiedenste organische Polymere ausgewählt.

Lascaux® 498 HV:	Lascaux® 498 HV ist eine Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeres auf der Basis von Methylmethacrylat und Butylacrylat. ²¹⁴
Primal® AC 33:	Primal® AC 33 ist eine Acrylat-Copolymer-Dispersion. ²¹⁵
Beva® 371:	Beva® 371 ist eine Polyvinylacetat Copolymer Lösung. ²¹⁶
Paraloid® B72:	Paraloid® B72 ist eine Lösung eines Acryl-Copolymeres. ²¹⁷
Acronal® 500 D:	Acronal® 500 D ist eine wässrige Dispersion eines Copolymeres auf der Basis von Acrylsäureester und Vinylacetat. ²¹⁸
Störleim:	Störleim gehört zu den Glutinleimen.
Hasenleim:	Hasenleim gehört zu den Glutinleimen.
Klucel® E:	Klucel® E gehört zu den Hydroxypropyl Zellulosen (HPC).

²¹⁴ www.lascaux.ch, konsultiert am 18.04.2006.

²¹⁵ <http://kremer-pigmente.de/75202.htm>, konsultiert am 17.04.2006.

²¹⁶ DOWN, 1996, S20.

²¹⁷ DOWN, 1996, S21.

²¹⁸ www.lascaux.ch, konsultiert am 17.04.2006.

Von diesen Produkten wurden in der Konservierung-Restaurierung von Steinobjekten Paraloid® B72 und Primal® AC 33 bereits des Öfteren verwendet. Lascaux® 498 HV, Beva® 371 und Acronal 500 D fanden bisher in der Gemälderestaurierung eine breite Anwendung. Für eine oberflächliche, partielle Konsolidierung einer ägyptischen Kalksteinflur wurde auch Störleim erfolgreich verwendet.²¹⁹ Beva® 371 wurde jedoch aus der Testserie ausgeschlossen, denn obwohl diesem Material sehr gute Produkteigenschaften und ein gutes Alterungsverhalten zugeschrieben werden, kommt es wegen seiner Neigung zu vergilben hier nicht in Frage.²²⁰

Probleme könnte vor allem die Oberflächenfestigung mit sich bringen, da mit einer Verdunklung der Gesteinsoberfläche durch den Auftrag eines Klebstoffes gerechnet werden muss. Hinzu kommt, dass zumindest bei einem Auftrag des Produktes in höheren Konzentrationen die Oberfläche dazu tendiert zu glänzen. Speziell auf diese Problematik hin wurden weitere Produkte in die Testreihe mit eingeschlossen. Bei den Produkten handelt es sich um Störleim, Hasenleim und Klucel® E. Hasenleim und Störleim sind tierische Leime, welche aus tierischen Eiweissen bestehen.²²¹ Klucel® E hingegen besteht aus Hydroxypropyl Zellulose und ist demnach pflanzlichen Ursprungs.²²² Hasen- und Störleim fanden bisher hauptsächlich bei Gemälderestauratoren und Vergoldern Anwendung und zählen zu den ältesten bekannten Klebstoffen. Klucel® E findet weiten Gebrauch in der Papierrestaurierung und wurde unter anderem zur Restaurierung der Holztafeldecke in Zillis verwendet.²²³

Detaillierte Informationen über die chemischen Eigenschaften der ausgewählten Produkte können im Anhang C.1. dieser Arbeit nachgelesen werden.

6.1. Übersicht über die zur Diskussion stehenden Klebemittel

In einer grossangelegten Untersuchung wurden 27 Polyvinylacetate (PVAC) und 25 Acrylklebstoffe auf ihre Alterungseigenschaften untersucht.²²⁴ Es wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass PVAC Homopolymere einen saureren pH aufweisen als PVAC Copolymere. Viele Acrylharze, welche Butylacrylat (BA) enthalten, sind nach dieser Studie pH neutral.

Flüchtige Stoffe konnten in beiden Klebstoffgruppen festgestellt werden. In PVAC und Acrylharzklebstoffen stellte man verschiedene flüchtige Ester fest, doch nur PVAC Klebstoffe entliessen mehr oder weniger geringe Mengen von Essigsäure in die Umgebung. Es ist jedoch anzufügen, dass dies meist keine Gefahr für die behandelten Objekte darstellen sollte, da die freigegebenen Mengen relativ klein sind. In geschlossenen Räumen, wie z.B. Vitrinen, ist dennoch Vorsicht geboten. PVAC und Acrylharze wurden weniger flexibel nach der Alterung unter

²¹⁹ GARLAND, 1995, S5.

²²⁰ Die Farbveränderung unter Lichteinfluss wird als relativ stark eingestuft, siehe DOWN, 1996, S40.

²²¹ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(39b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(39b).pdf), konsultiert am 28.04.2006,

²²² www.lascaux.ch, konsultiert am 30.04.2006.

²²³ BLÄUER BÖHM, Information mündlich mitgeteilt am 26.05.2006.

²²⁴ DOWN, 1996, S19-44.

Lichtabschluss. PVAC Copolymere bleiben flexibler als PVAC Homopolymere. Die PVAC Polymere vergilbten etwa doppelt so schnell wie die Acryklebstoffe, wobei die Lichtalterung beide Klebstoffgruppen stärker vergilben liess als die Alterung unter Lichtabschluss. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Homopolymeren und Copolymeren konnte diesbezüglich nicht festgestellt werden.²²⁵

Paraloid® B72 sowie auch Primal® AC 33 vergilben sowohl mit als auch ohne Lichtzufuhr nur sehr schwach, wobei AC 33 noch besser abschnitt als B72.²²⁶ Beide Klebstoffe entlassen keine schädlichen flüchtigen Produkte.²²⁷

Wird das Alterungsverhalten als Ganzes bewertet, gehören Paraloid® B72 und Primal® AC 33 zu den stabilsten der getesteten Polymere, und dies obwohl AC 33 mit dem Altern dazu neigt, im pH sauer zu werden.²²⁸

²²⁵ DOWN, 1996, S19.

²²⁶ DOWN, 1996, S37.

²²⁷ DOWN, 1996, S41.

²²⁸ DOWN, 1996, S39.

Tabelle 4: Übersicht über die einzelnen Eigenschaften der Klebstoffe.

	Zusammensetzung	Tg (°C)	MFT (°C)	Siegel punkt (°C)	Schmelz punkt (°C)	pH-Wert	Festkörpergehalt	Lösung/Emulsion	Alterungsverhalten und allgemeine Eigenschaften
Paraloid® B 72	Ethylmethacrylat (EMA), Methylacrylat (MA)	40		70	150	6.4	variabel	Lösung. Löslich in Aceton, Toluol usw. Nicht löslich in White Spirit und Terpentinersatz.	Sehr alterungsstabil. Stark glänzender Film.
Lascaux® 498 HV	Methylmethacrylat (MMA), Butylacrylat (BA)	13	5	68-76		8-9	Ca. 40%	Emulsion. Wasserverdünnbar. Löslich wie Paraloid® B72.	Sehr alterungsstabil. Es fehlen hingegen mehrere unabhängige Quellen zur Bestätigung der Alterungsstabilität des Produktes.
Primal® AC 33	Methylmethacrylat (MMA), Ethylacrylat (EA)	16	9			9.2	46-47%	Emulsion. Wasserverdünnbar. Löslich wie Paraloid® B72.	Sehr alterungsstabil. Der pH nimmt bei der Lichtalterung über die Jahre relativ stark ab (nach 3 Jahren pH 3.7).
Acronal® 500 D	Acrylsäureester, Vinylacetat	-13	<1			3.5-4.5	Ca. 50%	Emulsion. Wasserverdünnbar.	Angaben zur Alterung sind nicht genauer bekannt.
Klucel® E	Hydroxypropyl-cellulose (HPC)	100-150				variabel	variabel	Lösung. Löslich in Wasser, Ethanol, Methanol.	Mittlere Alterungsstabilität. Anfällig auf Vergilbung unter Wärmeeinwirkung.
Hasenleim	Haut- und Gewebereste von Hasen und Kaninchen	Ca. 250				variabel	variabel	Lösung. Löslich in Wasser.	Mittlere Alterungsstabilität. Anfällig auf mikrobiologischen Befall. Kann bei der Trocknung stark schrumpfen. Hohe Eigenfarbe.
Störleim	Schwimmblase des Hausen	Ca. 250				variabel	variabel	Lösung. Löslich in Wasser.	Wie Hasenleim.

Polymer	Akronym	Tg(°C)	Feller-Klasse	Erste Erwähnung als Konservierungsmittel (industrielle Verwendung)
Hydroxypropylcellulose	HPC		B	1976
Gummi Arabikum			B	traditionell
Epoxydharz			T-B	1952 (Anfang der 40er Jahre)
Polyvinylacetat	PVAC	18-29	A	1932 Emulsion 1952 (1917 Emulsion 1936)
Polymethylmethacrylat	PMMA	105	A	1940
Polymethylacrylat	PMA	8	C	1949 (1927)
Polyethylmethacrylat	PEMA	65	A	1940
Polyethylacrylat	PEA	-22	C	
Polybutylacrylat	PBA	-54	B	
Tabelle 5: Polymereigenschaften. Einteilung der bekannten Polymere nach ihrer Lebensdauer, in vier Klassen nach FELLER, Angaben aus Horie. ²²⁹ Dabei bedeutet: Klasse A: >100 Jahre; Klasse B: 20 bis 100 Jahre; Klasse C: < 20 Jahre; Klasse T: <6 Monate. Nach: HORIE, 1996, S182.				

Die Einteilung der Polymere in verschiedene Altersklassen gibt eine gute Übersicht über deren Tauglichkeit in der Konservierung-Restaurierung (siehe Tabelle 5). Die Einteilung sollte hingegen nicht überbewertet werden, da sie relativ grob ist und die Stabilität von Polymeren zu einem wichtigen Teil vom Hersteller abhängig ist. Die Hersteller fügen ihren Produkten häufig Substanzen wie z.B. Weichmacher hinzu, welche die Langzeitstabilität des Polymeres massgeblich beeinflussen können. Bei gewissen Polymeren ist man sich nicht ganz einig über deren Langzeitstabilität. HPC zum Beispiel wird von Feller in die Stabilitätsklasse B eingeteilt. Zu einem anderen Zeitpunkt revidiert er diese Ansicht teilweise und teilt zumindest die hochmolekularen HPC in die Stabilitätsklasse C ein.²³⁰

²²⁹ HORIE, 1996, S185.

²³⁰ FELLER, 1993, S94.

6.2. Vorläufige Schlussfolgerungen

Paraloid® B72 scheint zumindest als Klebstoff sehr geeignet zu sein. Dem Produkt werden sehr gute Alterungseigenschaften attestiert. In Oberflächennähe kommt das Polymer hingegen weniger in Frage, da der Glanz des Filmes negative Auswirkungen auf die originale Gesteinsoberfläche haben könnte. Paraloid® B72 wird nachgesagt nicht tief in den Stein einzudringen.

Primal® AC 33 könnte als Klebstoff sehr geeignet sein. Auch dieses Produkt hat ein gutes Alterungsverhalten und ist sehr stabil. Ein Nachteil könnte der mit den Jahren sinkende pH des Produktes sein. Für Primal® AC 33 wie auch für Paraloid® B72 spricht, dass beide Materialien seit Jahrzehnten erfolgreich in der Konservierung-Restaurierung eingesetzt werden.

Lascaux® 498 HV ist unter Umständen als Klebstoff verwendbar. Das Produkt scheint sehr stabil zu sein. Das Problem ist, dass Informationen zur Stabilität des Produktes, mit Ausnahme von Herstellerinformationen, nicht vorhanden sind. Es ist jedoch erwiesen, dass Acrylharze im Allgemeinen stabile Produkte sind. Lascaux® 498 HV besteht aus Methylmethacrylat (MMA) und Butylacrylat (BA). MMA wird von Feller in die Stabilitätsklasse A und BA in die Stabilitätsklasse B eingeordnet. Dies bestätigt unter den oben genannten Einwänden die Ansicht, dass Lascaux® 498 HV ein stabiles Copolymer ist.

Acronal® 500 D scheint bisher als Klebstoff nicht geeignet zu sein. Gegen die Verwendung von Acronal® 500 D spricht, dass keine detaillierten Informationen über dessen Alterung ausfindig gemacht werden konnten und die Produktzusammensetzung nicht klar nachvollzogen werden kann, da nicht gesagt wird, um welchen Acrylsäureester es sich handelt. Die Glasübergangstemperatur ist sehr tief (-13°C) und der aufgetragene Film ist nach dem Trocknen leicht klebrig. Dies kann die Aufnahme von Schmutz und Staub ermöglichen und den Film und die damit behandelte Oberfläche im ästhetischen Erscheinungsbild negativ beeinflussen.

Klucel® E kommt, falls überhaupt, nur begrenzt als Klebstoff in Frage, da die Klebekraft sehr wahrscheinlich zu schwach ist. Ein Nachteil von Klucel® E ist, dass es trotz dem tiefen Molekulargewicht relativ hochviskos ist und nicht in die höchste Stabilitätsklasse eingeordnet werden kann.

Störleim und Hasenleim scheinen als Klebstoffe nicht geeignet zu sein. Da es sich um Naturprodukte handelt, ist die Qualität des Endproduktes nicht immer konstant. Hasen- und Störleim gelten als alterungsstabil, können jedoch unter bestimmten Bedingungen quervernetzen und unlöslich werden. Das Hauptproblem liegt hingegen in der starken Schrumpfung, welche beim Trocknen eines Filmes entstehen kann, und in der Anfälligkeit auf Mikroorganismen. Die beim Schrumpfen

verursachten Spannungen können die Gesteinsoberfläche beschädigen. Hasenleim kommt grundsätzlich wegen seiner hohen Eigenfarbe auf dem hellen Kalkstein nicht in Frage.

6.3. Testreihen

Der Restaurator-Konservator steht vor einer Vielzahl von Problemen, wenn es darum geht, ein Material für eine Behandlung auszuwählen. Ethische, technische und ästhetische Ansprüche stimmen oftmals nicht mit den chemischen und technischen Eigenschaften der Produkte überein. Benötigt man für eine Klebung ein Produkt, welches auf Grund der Anforderungen des Objektes eine sehr hohe Klebekraft aufweist, kollidiert dieser Anspruch allzu oft damit, dass die in Frage kommenden Materialien nicht reversibel sind. Testreihen können in solchen Fällen die Wahl erleichtern, doch stellt sich auch die Frage, wie aussagekräftig solche Versuche sind. Oftmals sind in den Anforderungen so viele Parameter beinhaltet, dass es schwierig wird, hierfür aussagekräftige Testreihen zu erstellen. Von daher ist es wichtig die Einflussfaktoren in den Testreihen zahlenmässig so gering wie möglich zu halten, um klare und interpretierbare Resultate zu gewährleisten. Dies führt jedoch zu einer gewissen Abstraktion und man entfernt sich von der Realität. Testreihen auf gesundem Stein sind einfacher auszuführen als auf gealtertem Stein, welcher zudem schon mit verschiedensten Materialien behandelt worden ist. Es ist in diesem Fall nicht möglich, mit einem Versuchsstein die gleichen Bedingungen herzustellen. Die Alterung des Steines beeinflussen Faktoren, welche nicht linear reproduzierbar und somit nicht planbar sind. Diesen Umständen muss man sich bewusst sein, wenn Testreihen vorgenommen werden sollen. Es existiert auch hier eine Gratwanderung zwischen möglichst realistischen Testbedingungen und klar interpretierbaren Testresultaten, welche auf bekannten und kontrollierbaren Faktoren basieren.²³¹

Um Rückschlüsse für die Art der Behandlung des Originals ziehen zu können, mussten verschiedene Tests durchgeführt werden. Nicht alle diese Versuche konnten am Original ausgeführt werden und es wurde hierfür ein Versuchsstein gesucht, welcher in etwa den Eigenschaften des Originales entspricht. Hierbei war es wichtig, dass sich der Stein in der Wasseraufnahme ähnlich verhält, chemisch etwa gleich zusammengesetzt ist und eine möglichst ähnliche Farbe besitzt. Werden Produkte auf dem Versuchsstein getestet, sind diese Eigenschaften wichtig, um unter anderem Rückschlüsse auf das Penetrations- und Glanzverhalten des jeweiligen Produktes auf dem Original ziehen zu können. Beim ausgewählten Versuchsstein handelt es sich um Pierre des Lens. Berücksichtigt man die Klassifizierung der Kalksteine, unterscheidet sich dieser stark vom originalen Kalkstein. Pierre des Lens ist ein Oolith wobei der originale Kalkstein zu den Mikriten gehört. Seine Farbe und Wasseraufnahmefähigkeit kommen hingegen dem Relief sehr nahe. Der Pierre des Lens wurde bei einem Grossimporteur für Naturstein erhalten, welcher die 2 cm dicke und ca. 60 cm lange Steinplatte

²³¹ SCHIESSL, 1987, S171-172.

gratis zur Verfügung stellte.²³² Weitere Informationen zur Herkunft und Klassifizierung von Pierre des Les sind im Anhang E.1. zu finden.

Folgende Eigenschaften der Klebemittel wurden als wichtig erachtet und hierfür Testreihen erstellt:

Spannungsbildung: Das verwendete Produkt sollte keine Spannungen verursachen, da diese das Objekt beschädigen könnten.

Klebekraft: Die Klebekraft sollte ausreichend sein, um Fragmente sicher kleben zu können.

Glanz und Farbveränderung: Das Produkt sollte möglichst wenig Glanz und Farbveränderung verursachen.

Alterungsverhalten und Verträglichkeit mit flüssigem Nylon: Das verwendete Produkt sollte ein gutes Alterungsverhalten aufweisen und mit flüssigem Nylon verträglich sein.

Für die Produkte auf Lösungsmittelbasis sollte zudem ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise und die Erstellung der Testreihen erläutert.

6.3.1. Wahl der Lösungsmittel

Die Wahl der Lösungsmittel stellt sich nur für die beiden Klebstoffe Klucel® E und Paraloid® B72. Für Klucel® E wurde Ethanol als Lösungsmittel gewählt, da Wasser das Polymer anfällig auf mikrobiologischen Befall macht und Methanol wegen seiner vergleichsweise hohen Toxizität vermieden werden sollte.

Für Paraloid® B72 wurde ein mittelschwerflüchtiges Lösungsmittel²³³ gesucht, welches so wenig giftig wie möglich ist. Die Wahl fiel dabei auf Methylethylketon, welches auch 2-Butanon oder Butanon genannt wird.

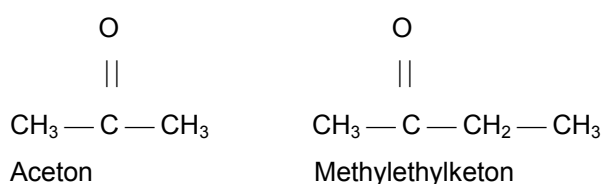


Abbildung 72: Methylethylketon besitzt lediglich eine CH₂ Gruppe mehr als Aceton.

Aus: www.inrs.fr/, Butanone, www.inrs.fr/, Acétone, konsultiert am 14.04.2006.

²³² Natursteinwerk Bossart AG, Glatthaldestrasse 5, 9230 Flawil, Tel.: 071 394 19 80, <http://www.bossartag.ch/>.

²³³ Nach TORRACA, 1985, S46, ist Paraloid® B 72 in zahlreichen Lösungsmitteln löslich, von welchen Aceton und Toluol die bekanntesten sind. Toluol wurde nicht gewählt, da es nur sehr langsam verdunstet und der Klebstoff daher sehr lange braucht, um auszuhärten. Je mehr Lösungsmittel im Film verbleibt, desto elastischer ist das Material, da das Lösungsmittel als Weichmacher wirkt. Aceton ist hingegen sehr schnell verdunstend und wurde deswegen nicht gewählt. Verdunstet das Lösungsmittel zu schnell, kann das Acrylharz nicht in den Stein eindringen oder es findet beim Verdunstungsprozess eine Rückwanderung des Harzes an die Gesteinsoberfläche statt. Der Film liegt so an der Oberfläche auf und kann diese zum Glänzen bringen.

Methylethylketon (MEK) ist eine farblose Flüssigkeit, welche stark süßlich riecht. Das Lösungsmittel ist mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. MEK ist zum Beispiel löslich in Ethanol und Wasser und kann eine Mehrzahl von Harzen und darunter auch Acrylharze auflösen. Die Molmasse beträgt 72.10, der Schmelzpunkt liegt bei -85,9°C und der Siedepunkt liegt bei 79.6°C. Der MAK-Wert liegt bei 200 ppm (parts per million).²³⁴ Methylethylketon besitzt nur eine CH₂-Gruppe mehr als Aceton (siehe Abb. 72). Die Verdunstungszeit ist jedoch fast doppelt so hoch. Ein Tropfen Aceton aus einer Pipette benötigt im Schnitt 12 s, um zu verdunsten. Ethylmethylethylketon benötigt im Schnitt 25 s und damit etwa doppelt so lange wie Aceton. Im Vergleich hierzu benötigt ein Tropfen Toluol im Schnitt 80 s, um zu verdunsten.

Die Wahl des Lösungsmittels kann die Glasübergangstemperatur beeinflussen und es ist bekannt, dass Paraloidfilme mit Aceton eine höhere Glasübergangstemperatur besitzen als wenn ein anderes Lösungsmittel verwendet wird.²³⁵ Da eine hohe Glasübergangstemperatur erwünscht ist, wurde ein Lösungsmittel gesucht, welches in seiner Zusammensetzung Aceton ähnlich ist. Methylethylketon bewirkt eine tiefere Glasübergangstemperatur, besitzt aber den Vorteil einer höheren Verdunstungszeit. Diese ist knapp doppelt so hoch wie bei Aceton und verglichen mit anderen Lösungsmitteln immer noch sehr kurz. Im Allgemeinen hat das für das Lösen eines Kunstharzes verwendete Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Polymeres. Hierbei spielt die Polarität des Lösungsmittels eine sehr wichtige Rolle und hat auch einen Einfluss auf die Viskosität der Lösung.²³⁶

6.3.2. Spannungsbildung

Versuche zur Spannungsbildung:

Als erstes wurde untersucht, ob die aufgetragenen Filme auf der Oberfläche Spannungen verursachen und diese so beschädigen könnten.

Hierfür wurden die Klebstoffe in 2%igen und in 10%igen Lösungen auf säurefreien Karton der Firma Walter Klug & Co.²³⁷ aufgetragen. Der verwendete Karton ist 5 cm breit, 10 cm lang und 2 mm dick. Um einen in etwa gleichmässigen Auftrag zu erhalten, wurden die Teststreifen immer mit einem ca. 2 cm breiten, satt getränkten und einmal am Gefässrand leicht abgestrichenen Pinsel bestrichen. Die Auftragsweise erfolgte einmal in Längsrichtung und einmal in Querrichtung mit eng nebeneinander gesetzten Pinselstrichen. Die Kartondicke wurde so gewählt, dass die aufgetragene Flüssigkeit nicht auf die unbehandelte Rückseite durchsickert. Falls sich der einseitig bestrichene Karton verbiegt, ist

²³⁴ www.inrs.fr/, Butanone, konsultiert am 14.04.2006.

²³⁵ PODANY, 2001, S27.

²³⁶ HANSEN, 1991, S212.

²³⁷ Walter Klug & Co., Badeweg 9, D-87509 Immenstadt, Postfach 1341 D-87503 Immenstadt, Tel. 0049 (0) 83 23 61 54, Museumskarton Nr. 0868. 100% gebleichter Zellstoff. pH-Wert 8.0-9.5; säurefrei nach DIN 53124 Kaltextraktion. Damit entspricht die Qualität der technischen Grundlage von DIN ISO 9706 für Voraussetzungen für die Alterungsbeständigkeit. Nach derzeitigem Wissensstand garantiert alterungsbeständig.

dies ein Mass für die sich im Film beim Trocknen entwickelnden Spannungen. Pro Produkt und Konzentration wurden zwei Proben hergestellt.

	Verformung Auftrag 2%ig	Verformung Auftrag 10%ig	Verformung Gesamtbeurteilung
Paraloid® B72	Keine sichtbare Veränderung	Keine sichtbare Veränderung	Es ist keine Verformung feststellbar.
Acronal® 500D	Leichte, gut sichtbare Biegung nach oben	Leichte, gut sichtbare Biegung nach oben	Es ist eine Verformung feststellbar
Primal® AC 33	Keine sichtbare Veränderung	Keine sichtbare Veränderung	Es ist keine Verformung feststellbar.
Lascaux® 498 HV	Leichte gut sichtbare Biegung nach oben	Leichte gut sichtbare Biegung nach oben	Es ist eine Verformung feststellbar
Klucel® E	Keine sichtbare Veränderung	Keine sichtbare Veränderung	Es ist keine Verformung feststellbar.
Hasenleim	Sehr leichte Biegung nach oben	Sehr leichte Biegung nach oben	Es ist eine sehr leichte Verformung feststellbar
Störleim	Sehr leichte Biegung nach oben	Sehr leichte Biegung nach oben	Es ist eine sehr leichte Verformung feststellbar
Calaton® CA*	-	Starke gut sichtbare Biegung nach oben	Es ist eine starke Verformung feststellbar
Gummi Arabicum	Keine sichtbare Veränderung	Keine sichtbare Veränderung	Es ist keine Verformung feststellbar.
Tabelle 6: Spannungsbildung.			
* Calaton® CA wurde nur in einer 5%igen Konzentration aufgetragen.			

6.3.2.1. Auswertung

Bei den Proben, bei welchen eine Verformung statt gefunden hat, wird davon ausgegangen, dass der Film Spannungen auf die Oberfläche verursacht. Die beobachteten Resultate stellen zwar keine absoluten und genormten Werte dar, dennoch lassen sie zumindest teilweise Rückschlüsse auf das Spannungsverhalten von Klebstofffilmen zu.

Keine sichtbaren Veränderungen zeigen sich bei Primal® AC 33 und Paraloid® B72 (siehe Abb. 72 und 74). Nur sehr leichte Verformungen zeigen sich bei den Stör- und Hasenleimproben. Interessanterweise ist kein Unterschied zwischen der Verformung der 2%igen und 10%igen Proben erkennbar. Das Resultat ist etwas unerwartet, da in der Literatur immer wieder darauf aufmerksam gemacht wird, dass Hasen- und Störleim beim Trocknen starke Spannungen verursachen kann. Es kann sein, dass der Leim besser als andere Klebemittel in den Karton eindringen konnte und daher besser über die Kartondicke verteilt war und weniger Spannungen aufbaute.



Abbildung 72: Primal® AC 33 zeigt keine sichtbare Veränderung. Links aussen befindet sich zum Vergleich die Probe mit Calaton® CA.

Leichte aber sehr gut sichtbare Verformungen bei allen Proben und ohne erkennbare Unterschiede bei den 2%igen und 10%igen Teststreifen gab es bei Acronal® 500D und Lascaux® 498 HV (siehe Abb. 73).

Starke Verformungen zeigten sich wie erwartet bei Calaton® CA (siehe Abb. 73).

Ebenfalls keine Verformungen wurden bei Gummi Arabicum festgestellt. Da für die Restaurierung in den späten 70er Jahren unter anderem Gummi Arabicum verwendet wurde und es möglich ist, dass sich immer noch Rückstände auf der Oberfläche befinden, wurde dieses Produkt für diese Testreihe mit einbezogen.



Abbildung 73: Links aussen ist die stark verbogene Probe mit Calaton® CA zu sehen. In der Mitte und rechts aussen befinden sich die leicht verbogenen 10%igen Proben von Lascaux® 498 HV.



Abbildung 74: Links aussen befindet sich die Referenzprobe mit Calaton® CA. Daneben sieht man die unveränderten Proben mit Paraloid® B72.

6.3.3. Klebekraft

Einzig eine ausreichend Klebekraft der ausgewählten Produkte kann gewährleisten, dass die Oberfläche genügend konsolidiert und losgelöste Schollen geklebt werden. Es kann zudem sein, dass eine 2%ige Lösung die Gesteinsoberfläche weder verfärbt noch zum Glänzen bringt, diese aber nicht ausreichend zu festigen vermag. Für den Versuch zur Überprüfung der Klebekraft wurde der Teststein Pierre des Lens verwendet (siehe Anhang E.1.2.1.). Um die Klebekraft der Klebstoffe testen zu können, wurden 12 cm lange und 2 cm breite Japanpapierstreifen aus Polyester mit ihrem Ende auf eine Fläche von 2x2 cm geklebt. Dabei wurden die Polyesterstreifen auf die Gesteinsoberfläche gelegt und wie beim Versuch zum Testen des Spannungsaufbaus beschrieben, mit dem Pinsel auf der vorgegebenen Fläche bestrichen. Die eigentliche Messung fand mit Federwagen nach zwei Wochen Trocknungszeit statt. Bei den eingesetzten Federwaagen handelt es sich um Produkte der Firma Pesola®.²³⁸ Es handelt sich um eine Federwaage bis 60g mit Messschritten von 0.5 g, eine Federwaage bis 600 g mit Messschritten von 5 g und eine Federwaage von 2.5 kg mit Messschritten von 20 g. Die eigentliche Messung erfolgte so, dass der Polyesterstreifen am Krokodilklipp der Waage befestigt wurde und danach eine Spannung im rechten Winkel zur Klebefläche auf den Streifen ausgeführt wurde (siehe Abb. 75 und 76). Dies führte zu einer Abschälung des Polyesterstreifens. Gemessen wurde das Gewicht bzw. die Belastung in Gramm, bei welcher sich der Polyesterstreifen von der Oberfläche abschälen liess. Für jeden Klebstoff wurden 6 Tests ausgeführt und der Durchschnitt berechnet.

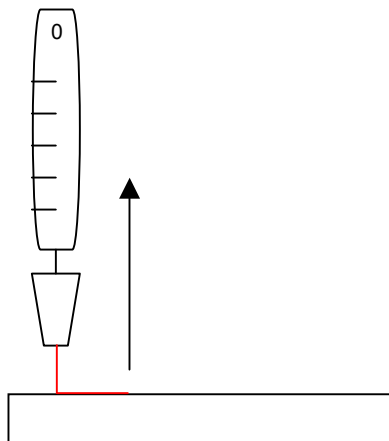


Abbildung 75: Die Kraftausübung auf den Polyesterstreifen erfolgt im rechten Winkel zur Klebefläche.



Abbildung 76: Ausführung des Tests in der Praxis.

²³⁸ Pesola AG, Rebmatli 19, CH-6340 Baar, Tel. 0041 (0)41 769 60 40, www.pesola.com.

Proben Nr. (Alle Angaben in Gramm)	1	2	3	4	5	6	Durch- schnitt
Paraloid® B72 (10%)	30	50	110	70	110	80	75
Paraloid® B72 (2%)	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	-
Lascaux® 498 HV (10%)	350	515	485	500	465	435	458
Lascaux® 498 HV (2%)	35	31	54	8	17	35	30
Primal® AC 33 (10%)	220	160	145	170	160	260	186
Primal® AC 33 (2%)	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	-
Acronal® 500D (10%)	270	300	350	370	320	425	339
Acronal® 500D (2%)	8	15	15	18	12	10	13
Klucel® E (10%)	120	100	135	125	95	100	113
Klucel® E (2%)	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	-
Hasenleim (10%)	350	430	375	480	285	415	389
Hasenleim (2%)	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	-
Störleim (10%)	220	250	350	380	400	250	308
Störleim (2%)	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	kM.	-
Tabelle 7: Messung der Klebekraft mit einer Federwaage. kM. bedeutet keine Messresultate.							

6.3.3.1. Auswertung

Die Klebstofffilme verkleben das ungewobene Polyesterfließ unterschiedlich stark mit dem Gesteinsuntergrund. Auch hier handelt es sich um Ergebnisse, welche nur Tendenzen angeben, so dass die Klebstoffe untereinander verglichen werden können.

Nur Acronal® 500D und Lascaux® 498 HV verfügten auch in 2%iger Konzentration über ausreichend Klebekraft, um den Polyesterstreifen auf der Oberfläche zu fixieren. Auch in 10%iger Konzentration klebten diese beiden Produkte sehr gut, wobei Lascaux® 498 HV noch mehr Klebekraft aufweist als Acronal® 500D. Eine etwas stärkere Klebekraft bei 10%-iger Lösung als Acronal® 500D zeigte Hasenleim. Als relativ schwach erwies sich Paraloid® B72. In der Literatur kann aber nachgelesen werden, dass Paraloid® B72 ein klebstarkes Produkt sei.²³⁹

Bei der Untersuchung der Klebekraft muss berücksichtigt werden, dass die Produkte unterschiedlich stark in den Stein abwandern. Je mehr ein Produkt in den Stein eindringt, desto weniger Material bleibt an der Oberfläche zurück, um den Polyesterstreifen mit dieser verkleben zu können. Daraus kann geschlossen werden, dass klebstarke Produkte unter anderem an der Oberfläche liegen bleiben und nicht stark in den Stein eindringen. Von den getesteten Produkten weisen alle genügend Klebekraft auf, um Schollen auf der Oberfläche fixieren zu können. Die Konzentration muss aber je nach Produkt den Anforderungen angepasst werden.

Unter den drei stärksten Produkten befinden sich zwei Emulsionen auf Wasserbasis. Emulsionen haben den Ruf, nicht sehr stark in poröse Objekte eindringen zu können, da die dispergierten Harztröpfchen in der Emulsion relativ gross sind.²⁴⁰

Produkte welche stärker in den Stein eindringen, lassen auf der Gesteinsoberfläche einen weniger geschlossenen und gleichmässigen Film zurück und verändern zumindest den Glanz der Oberfläche nur geringfügig. Geht man nun davon aus, dass die Emulsionen weniger in den Stein eindringen und eher Oberflächenfilme bilden, müssten die Emulsionen auch mehr zum Glänzen tendieren. Der Glanz und die Farbveränderung einer behandelten Oberfläche wurde in der nächsten Testreihe untersucht.

6.3.4. Glanz und Farbveränderung

Um zu testen, ob die ausgewählten Produkte die Oberfläche des Steines verdunkeln, oder zu Oberflächenglanz führen, wurden sie gleich wie bei der Versuchsreihe zur Spannungsbildung in 2%igen und 10%igen Lösungen auf eine flache Kalksteinoberfläche von Pierre des Lens von 2 cm Dicke und 4 cm Breite aufgetragen.

Es wurde beim Auftrag darauf geachtet, dass die behandelten Flächen für einen direkten Glanz- und Farbvergleich immer an einer oder mehreren Stellen von unbehandelter Gesteinsoberfläche umgeben sind. Die Auswertung erfolgte in diesem Fall von blossem Auge. Das Ergebnis wurde auch fotografisch festgehalten (siehe Abb. 77).

²³⁹ PODANY, 2001, S27.

²⁴⁰ TORRACA, 1985, S50.



Abbildung 77: Testfelder für die Evaluation von Glanz und Farbveränderung.

6.3.4.1. Auswertung

Alle getesteten Produkte brachten die Oberfläche zum Glänzen und/oder verdunkelten diese. Es bestanden jedoch zum Teil Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten und den verschiedenen Konzentrationen. Die Annahme, dass die Emulsionen eher an der Oberfläche aufliegen und diese so zum Glänzen bringen, bestätigte sich teilweise. Leider ist das Problem der Farbveränderung und des Glanzes auch von anderen Faktoren beeinflusst und kann nicht gänzlich verhindert werden (siehe Anhang D.2. und D.3.).

	Oberflächenbeschaffenheit Auftrag 2%ig	Oberflächenbeschaffenheit Auftrag 10%ig	Oberflächenbeschaffenheit Gesamtbeurteilung
Paraloid® B72	Keine sichtbare Veränderung	Seidenglanz, dunkler	Der 10%ige Auftrag verdunkelt stark
Acronal® 500D	Keine sichtbare Veränderung	Seidenglanz, leicht dunkler	Stärkerer Glanz als B72, dafür heller als dieser
Primal® AC 33	Keine sichtbare Veränderung	Seidenglanz, leicht dunkler	Der 10%ige Auftrag verdunkelt und glänzt relativ wenig
Lascaux® 498 HV	Seidenglanz, Farbe unverändert	Stark glänzend, leicht dunkler	Der 10%ige Auftrag glänzt stark
Klucel® E	Keine sichtbare Veränderung	Stark glänzend, dunkler	Der 10%ige Auftrag glänzt und verdunkelt stark
Hasenleim	Keine sichtbare Veränderung	Seidenglanz, stark dunkler	Der 10%ige Auftrag verdunkelt stark
Störleim	Keine sichtbare Veränderung	Seidenglanz, dunkler	Der 10%ige Auftrag verdunkelt relativ stark
Tabelle 8: Glanz- und Farbverhalten.			

In diesem Test schnitt Primal® AC 33 von allen Produkten am besten ab. Ein leichter Oberflächenglanz und eine Verdunkelung der Oberfläche bei einem Auftrag von 10% konnte jedoch auch hier nicht verhindert werden. Ebenfalls gut schnitt Acronal® 500D ab. Die Oberfläche verdunkelte sich auch hier nicht sehr stark, doch glänzt die Oberfläche etwas mehr als bei Primal® AC 33. Dies lässt darauf schließen, dass das Eindringvermögen in den Stein etwas kleiner ist als bei Primal® AC 33 und kann eine Erklärung sein, weshalb das Polyesterflies mit Acronal® 500D besser auf der Gesteinsoberfläche klebt.

Paraloid® B72 glänzte auf der Oberfläche nur wenig, verdunkelte diese aber relativ stark. Dem geringen Oberflächenglanz nach zu urteilen, drang Paraloid® B72 gut in den Stein ein.

Auf den ersten Blick schnitt Lascaux® 498 HV sehr gut ab, da das Produkt die Farbe der Oberfläche wenig veränderte. Die Oberfläche glänzte hingegen sehr stark und auch bei der 2%igen Konzentration war ein seidenmatter Film zu erkennen. Lascaux® 498 HV lag auf der Oberfläche auf und drang nur wenig in den Stein ein. Dies gibt auch eine mögliche Antwort darauf, weshalb das Produkt in den Klebetests am besten abschnitt.

Klucel® E ist in 10%iger Lösung für die Anwendung in Oberflächennähe nicht empfehlenswert, da die Oberfläche nach der Behandlung stark glänzte und deutlich dunkler wurde. In höheren Konzentrationen ist Klucel® E relativ hochviskos, was je nach Anforderungen an den Klebstoff eine schlechte Voraussetzung ist, da dadurch ein tiefes Eindringen verhindert wird.

Hasenleim verdunkelt die Oberfläche stark und ist deshalb nicht empfehlenswert. Relativ gut schnitten hingegen die Aufträge aus Störleim ab, jedoch verdunkelte sich die Oberfläche auch hier sichtlich.

6.3.5. Alterungsverhalten und Verträglichkeit mit flüssigem Nylon (Calaton® CA)

Die ausgesuchten Klebstoffe sollten auch auf ihr Alterungsverhalten untersucht werden. Bei der Alterung spielt für eine Konsolidierung der Oberfläche vor allem das Vergilben eine Rolle. Als Probekörper dienten Objektträger,²⁴¹ auf welche die Produkte in gewohnter Weise als 2%ige und 10%ige Filme mit dem Pinsel aufgetragen wurden. Die eine Hälfte der Objektträger wurde lichtgealtert und die andere Hälfte wurde unter Lichtabschluss aufbewahrt. Dieser Versuch verlief über eine Zeitdauer von einem Monat. Um genaue Aussagen darüber machen zu können, ob sich eine Farbveränderung in diesem Zeitraum einstellt, wurden alle Proben vor dem Versuchsstart mit einem Spectrophotometer CM-3500d gemessen. Das gleiche geschah nach Ablauf der Testzeit, worauf die Daten vor der Behandlung mit jenen nach der Behandlung verglichen wurden. Die Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Steffen Müller der Firma Konica Minolta durchgeführt.²⁴² Nach der Messung der Proben mit dem Spectrophotometer wurde die eine Hälfte der Proben einer UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 302 nm ausgesetzt. Hierfür wurde ein Transilluminator M-20 der Firma Appligene Oncor verwendet. Die Proben wurden in 1 cm Entfernung von der Lichtquelle aufgereiht. Da der Lichttisch nur relativ klein ist, konnte nur eine begrenzte Anzahl an Objektträgern der UV-Strahlung ausgesetzt werden. Es schien sinnvoller, ausschliesslich die 10%igen Konzentrationen zu testen, da bei diesen eine Vergilbung besser festgestellt werden kann, als bei einem Filmauftrag aus einer sehr dünnen 2%igen Konzentration.

Als letztes sollte die Verträglichkeit der Produkte mit flüssigem Nylon getestet werden. Hierfür wurde flüssiges Nylon auf Objektträger aufgetragen. Beim Flüssigen Nylon handelt es sich um Calaton® CA 5% in Methanol (90%). Das flüssige Nylon wurde nicht mit dem Pinsel aufgetragen, sondern die Objektträger wurden in die Lösung getaucht und ihre Rückseite und der untere Rand mit einem Stück Haushaltspapier gereinigt. Danach wurden die Objektträger zum Trocknen ausgelegt. Nach dem Trocknen reinigte man die Rückseite der Objektträger gründlich mit Ethanol. Die einzelnen Produkte wurden daraufhin in 10%igen Konzentrationen wie gewohnt mit dem Pinsel aufgetragen. Von jedem Produkt wurden 4 Proben erstellt. Von diesen wurde wiederum die Hälfte der UV-Strahlung ausgesetzt und die andere Hälfte unter Lichtabschluss aufbewahrt. Da jedoch nur beschränkt Platz für die UV-Bestrahlung vorhanden war, konnten nicht von jedem Produkt zwei Proben der UV-Strahlung ausgesetzt werden. Auch diese Proben wurden vor- und nach der Versuchszeit mit dem Spectrophotometer untersucht.

Bei dem für die Farbmessungen verwendeten Gerät handelt es sich um ein Spectrophotometer CM-3500d von Konica-Minolta. Dieses Gerät besitzt eine Messgeometrie mit diffuser Beleuchtung (Kugelgeometrie) und hat unter anderem eine d/8 SCI Geometrie, welche das Objekt mit diffusem

²⁴¹ Menzel Objektträger geschnitten, ca. 76 x 26 mm ISO 8037/1, Menzel GmbH & Co KG Saarbrückener Str. 248 D-38116 Braunschweig.

²⁴² Konica Minolta Sensing Europe B.V., Nieuwegein, Swiss Branch Dietikon, Riedstrasse 6 CH-8953 Dietikon, Tel. 043 322 97 40, <http://www.konicaminolta-isd.com>.

Licht beleuchtet und das Licht zur Messung unter einem Winkel von 8° empfängt.²⁴³ SCI bedeutet Specular Component Included. Für die Messung der Proben wurde dieses Verfahren verwendet, da die Farbmessung unter Einschluss der gerichteten Reflexion stattfindet. Im SCI Modus werden diffuse und gerichtete Reflexion gleichzeitig gemessen, was es erlaubt, die Farbe unabhängig vom Oberflächenzustand des Materials zu beurteilen.²⁴⁴ Gemessen wurden die Proben einzig in Transmission. Zur Messung wurde normiertes Tageslicht D 65 (Daylight 6500 Kelvin) verwendet.²⁴⁵ Der Spectrophotometer CM-3500d misst mit Abständen von 20 nm von 400 bis 700 nm. Genauere Angaben zur vorgenommenen Farbmessung können im Anhang D.1. gefunden werden.

Als UV-Tisch wurde ein Transilluminator Modell M-20 der Firma Appligene Oncor²⁴⁶ (heute MP Biomedicals) verwendet. Das Gerät besitzt sechs Leuchtröhren von je 15 Watt. Die produzierte UV-Strahlung (UV-B) hat eine Wellenlänge von 302 nm. Der Leuchttisch hat eine für die Bestrahlung benutzbare Fläche von 21.5 x 21.5 cm. Auf dieser Fläche haben 28 Objektträger Platz gefunden. Die Oberfläche des Leuchttisches wird sehr warm (68° C). Daher wurde darauf geachtet, dass die Objektträger nicht direkt auf der Oberfläche aufliegen. Hierfür wurden Distanzhalter aus Aluminiumstäben verwendet, auf welchen die Objektträger platziert worden sind (siehe Abb. 78). Die Distanz zwischen der Lichtquelle und den Proben betrug so exakt 1 cm. Auch in dieser Distanz wurde es bis ca. 50° C warm.

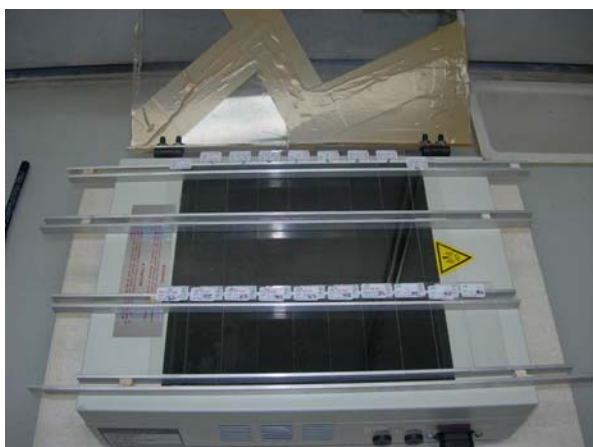


Abbildung 78: Transilluminator M 20 der Firma Appligene Oncor mit Distanzhaltern aus Aluminium und darauf aufliegenden Proben.

Von den 28 Proben auf dem UV-Tisch waren 15 Doppelbeschichtungen zwischen Calaton® CA und einem der 7 Produkte, um die Verträglichkeit zu testen. Von jedem Produkt waren 2 Proben vorhanden. Hinzu kamen 2 Nullproben von Calaton® CA. Vom Hasenleim konnte leider nur eine Probe genommen werden, da auf dem UV-Tisch der Platz begrenzt war. Daher sind nur 15 anstatt 16 Proben zur Verträglichkeit von flüssigem Nylon vorhanden.

²⁴³ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S47.

²⁴⁴ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S49.

²⁴⁵ MÜLLER S., Information mündlich mitgeteilt am 30.05.06.

²⁴⁶ MP Biomedicals, Parc d'Innovation – BP 50067, 67402 Illkirch Cedex, France, Tel. 0033 (0)388 675 444, www.mpbio.com, Transilluminator Modell M-20, 230 V, 60 Hz, 0,6 Amps, Produktenummer 95-0240-02.

Um die Vergilbung zu testen, wurden je zwei Proben pro Produkt hergestellt und auf den UV-Tisch gelegt. Auch hier wurde nur eine Probe mit Hasenleim genommen.

Es wurden 22 Blindproben erstellt, welche ohne Lichtzufuhr in einer Schublade aufbewahrt worden sind. Als erstes wurden von jedem Produkt eine Probe in 10%iger und in 2%iger Konzentration ausgewählt. Von Calaton® CA wurde eine 5%ige Probe ausgewählt. Dies ergibt insgesamt 15 Proben. Hier wurde eine Kombination aus 2%igen und 10%igen Konzentrationen gewählt, um zu sehen, ob ein Helligkeits- und Farbunterschied zwischen diesen Proben festgestellt werden kann.

Die restlichen 7 Proben entfielen auf eine Blindprobe pro Produkt im Doppelauftrag mit Calaton® CA. Dies ergibt eine Gesamtzahl von 50 mit dem Spectrophotometer gemessenen Proben. Es wurden weit mehr Proben hergestellt, doch wurde beschlossen, es bei dieser Anzahl von Proben für die Untersuchung zu belassen, um den Mess- und Zeitaufwand in Grenzen zu halten. Dies auch im Hinblick darauf, dass die Untersuchung von Konica-Minolta unentgeltlich durchgeführt wurde und daher der Arbeitsaufwand für die Messungen in Grenzen zu halten war.

6.3.5.1. Auswertung

Aus diesen Untersuchungen können nur vergleichende Resultate gezogen werden, da die Testreihen nicht genormt sind und für klare Aussagen weit mehr Proben vorliegen müssten. Die Testzeit war für die Proben unter Lichtabschluss zu kurz. Tests zur Alterung von Klebstofffilmen sollten im Idealfall über Jahre erfolgen und unter natürlichen Bedingungen stattfinden. Dennoch gehen aus diesen Tests einige interessante Ergebnisse hervor, welche bei der Auswahl der Produkte hilfreich sind.

Die Proben wurden vom 27.04.06 bis am 30.05.06 gealtert. Die Bestrahlung auf dem UV-Tisch wurde in dieser Zeit nicht unterbrochen. Die Messungen fanden an den Tagen, an welchen die Alterungsbehandlung begann respektive endete, statt. Die ausführlichen Testresultate sind in den Tabellen 10 und 11 im Anhang G.3.1. zu finden.

	Alterungsverhalten	Alterungsverhalten in Kombination mit flüssigem Nylon
Paraloid® B72	sehr gut, nach dem Altern nur minimal gelber.	gut, nach dem Altern leicht gelber.
Primal® AC 33	sehr gut, nach dem Altern nur minimal gelber.	schlecht, nach dem Altern dunkler und gelber.
Acronal® 500 D	sehr gut, nach dem Altern nur minimal gelber.	schlecht, nach dem Altern dunkler und gelber.
Lascaux® 498 HV	sehr gut, nach dem Altern nur minimal gelber.	gut, nach dem Altern leicht gelber.

Klucel® E	gut, nach dem Altern leicht gelber.	gut, nach dem Altern heller und weniger gelb.
Störleim	gut, nach dem Altern leicht gelber.	schlecht, nach dem Altern gelber und leicht dunkler
Hasenleim	schlecht, nach dem Altern stark gelber und leicht dunkler.	Schlecht, nach dem Altern stark gelber und leicht dunkler
Calaton® CA	Akzeptabel, nach dem Altern leicht gelber.	-
Tabelle 9: Alterungsverhalten und Verträglichkeit mit flüssigem Nylon. Die genauen Werte der Messungen mittels Spectrophotometer CM-3500d können im Anhang G.3.1. in den Tabellen 10 und 11 nachgeschlagen werden.		

Fast alle Proben zeigten in Kombination mit Calaton® CA schlechte Alterungseigenschaften. Die beiden Nullproben 1 und 2 von Calaton® CA hatten schon vor der Behandlung einen geringen Gelbstich. Nach der Testphase nahm bei den Proben 1 und 2 die Helligkeit leicht ab und der Film wurde leicht gelber. Die Abweichungen sind jedoch geringer als angenommen und die ΔE^*_{ab} Werte sind dementsprechend klein ausgefallen.

Grössere Unterschiede zeigen sich bei den Kombinationen von Calaton® CA mit den einzelnen Produkten. Die stärksten Abweichungen zeigen die Proben 3 und 4. Hierbei handelt es sich um Primal® AC 33. Diese beiden Proben wurden nach der Alterung nur leicht gelber, nahmen aber in der Helligkeit spürbar ab und wurden leicht milchig im Aussehen. Dasselbe Phänomen in leicht abgeschwächter Form wurde bei Acronal® 500D (Proben 7 und 8) beobachtet. Bei Paraloid® B72 (Proben 9 und 10) war die Veränderung relativ klein. Die Helligkeit blieb konstant und die Proben wurden lediglich geringfügig gelber. Ähnliches konnte bei Lascaux® 498 HV (Proben 5 und 6) festgestellt werden. Hier wurden die Proben mit dem Altern weniger gelb, nahmen aber in der Helligkeit leicht ab. Sehr interessant war die Kombination aus Klucel® E und flüssigem Nylon (Proben 11 und 12). Hier nahm mit der Alterung in beiden Fällen die Helligkeit zu und der Gelbstich ab. Die stärkste und auch von Auge gut sichtbare Veränderung zeigte sich am Beispiel des Hasenleims (Probe 13). Hier nahm der Gelbstich sehr stark zu und die Probe wurde dunkler. Ähnlich, aber weniger stark ausgeprägt zeigte sich dieses Phänomen bei den Störleimproben (Proben 14 und 15).

Die Proben 16 bis 28 wurden auch auf dem UV-Tisch lichtgealtert. Hier wurden nur die Produkte ohne Kombination mit Calaton auf ihr Alterungsverhalten untersucht. Alle Produkte mit Ausnahme von Störleim zeigten gute Alterungseigenschaften. Die Proben verdunkelten und vergilbten kaum. Leicht aus dem Rahmen fiel lediglich die Probe von Klucel® E (Probe 25), welche leicht vergilbte. Negativ fiel auch dieses Mal der Hasenleim auf. Diese Probe (Probe 26) vergilbte stark und der Gelbstich ist auch von Auge relativ gut erkennbar. Der Störleim vergilbte merklich weniger und dessen Resultate sind in etwa mit denen der Kunstharze vergleichbar, jedoch ein wenig schlechter.

Die Proben 29 bis 43 wurden unter Lichtabschluss aufbewahrt. Bei diesen Proben zeigte sich bei der Alterung praktisch kein Unterschied zwischen den verschiedenen Produkten. Dies ist sicherlich auch auf die kurze Testzeit zurückzuführen. Da in diesem Fall die Proben nicht künstlich gealtert wurden,

scheint ein Monat zu wenig zu sein, um schlüssige Resultate zu liefern. Nur eine Probe fiel negativ auf. Es handelt sich um Calaton® CA (Probe 43). Diese Probe war schon zu Beginn der Messungen leicht gelb. Nach einem Monat nahm der Gelbstich noch ganz leicht zu.

Die Proben 44 bis 50 wurden ebenfalls unter Lichtabschluss aufbewahrt. Bei diesen sieben Proben handelt es sich um je ein der sieben Produkte in Kombination mit Calaton® CA. Keines der Produkte veränderte sich dabei sichtbar.

Bei den 10%igen und 2%igen Proben können keine signifikanten Unterschiede in der Helligkeit und in der Farbgebung festgestellt werden. Tendenziell sind die b^* -Werte der 10%igen Proben etwas höher und die Filme somit leicht gelber.

Alle getesteten Kunstharze zeigen sich im getesteten Rahmen als alterungsstabil und es gibt keinen Grund zur Annahme, dass ein schlechtes Alterungsverhalten vorliegt. Sehr schlecht schnitt dagegen der Hasenleim ab. Das Vergilben des Filmes ist so stark, dass der Klebstoff für eine Anwendung auf dem Objekt nicht in Frage kommt. Einiges besser und in etwa mit den Kunstharzfilmen vergleichbar zeigten sich die Filme aus Störleim.

Sehr interessant sind die Kombinationen aus Calaton® CA und den einzelnen Produkten. Hier existieren grosse Unterschiede bezüglich der Alterung. Leider sind von jedem getesteten Produkt nur zwei Proben vorhanden, doch zeigen diese beiden Proben das jeweils gleiche Verhalten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich beim beobachteten Alterungsverhalten nicht um Zufallserscheinungen handelt. Für genauere und verlässlichere Resultate müssten jedoch mehr Proben eines Produktes zur Verfügung stehen und die Testreihe wiederholt werden.

Welche chemischen Reaktionen zwischen den Produkten und dem flüssigen Nylon stattfinden und weshalb die einen Produkte weit schlechter abschneiden als die restlichen Klebstoffe, kann nicht gesagt werden.

Da aber die Alterung von flüssigem Nylon alleine weit weniger stark ausfällt und die getesteten Produkte selbst als alterungsstabil betrachtet werden können, muss die stärkere Alterung der Kombinationen auf eine schlechte Verträglichkeit der Produkte mit flüssigem Nylon zurückzuführen sein.

6.3.6. Löslichkeit nach dem Altern

Abschliessend wurde untersucht, ob die künstlich gealterten Filme nach ihrer Behandlung nach wie vor löslich sind. Als Lösungsmittel wurde Aceton für Paraloid® B72, Lascaux® 498 HV, Primal® AC 33 und Acronal® 500D, Ethanol für Klucel® E und Calaton® CA und deionisiertes Wasser für Hasen- und Störleim ausgewählt (siehe Tab. 10).

	Löslichkeit
Paraloid® B72	löslich
Lascaux® 498 HV	löslich
Primal® AC 33	löslich
Acronal® 500D	löslich
Klucel® E	löslich
Calaton® CA	schwillt an, löst sich aber nur schwer
Hasenleim	löslich
Störleim	löslich
Paraloid® B72/Calaton® CA	löslich
Lascaux® 498 HV/Calaton® CA	löslich
Primal® AC 33/Calaton® CA	löslich
Acronal® 500D/Calaton® CA	löslich
Klucel® E/Calaton® CA	löslich
Hasenleim/Calaton® CA	löslich
Störleim/Calaton® CA	löslich
Tabelle 10: Löslichkeit nach dem Altern.	

Calaton® CA ist vor der Alterung problemlos in Ethanol löslich. Nach dem Altern schwillt der Film bei Kontakt mit Ethanol nach kurzer Zeit an, löst sich aber nicht auf. Beim Schwellungsprozess bilden sich durch die Volumenzunahme im Film Falten. Wird auf den gealterten Film mit dem Wattestäbchen leicht Druck ausgeübt, löst sich dieser nicht sogleich auf, sondern zerbricht in zahlreiche Schollen und löst sich erst bei weiterer Einwirkung und Druckausübung mit dem Wattestäbchen auf. Diese Beobachtung lässt darauf schliessen, dass die Löslichkeit von Calaton® CA nach der Alterung beeinträchtigt ist. Bei den restlichen Klebstoffen ist keine signifikante Abnahme in der Löslichkeit nach der künstlichen Alterung feststellbar. Alle Beobachtungen wurden unter dem Binokular bei 40-facher Vergrößerung gemacht.

Im Folgenden wurden die Produkte, welche in Kombiantion mit Calaton® CA getestet wurden, auf ihre Löslichkeit untersucht. Die auf dem Calaton® CA aufgetragenen und UV gealterten Filme liessen sich problemlos entfernen und der darunter gelegene Film aus flüssigem Nylon zeigte das bereits beschriebene Verhalten.

6.3.6.1. Löslichkeit von natürlich gealtertem Calaton® CB

Auch das auf dem Objekt aufliegende Calaton® CB wurde auf seine Löslichkeit untersucht. Hierfür wurde die Probe 3 verwendet, welche auch mit Hilfe von FTIR analysiert worden ist. Die Probe stammt vom Teilfragment 2.

Die Probe wurde jeweils im getesteten Lösungsmittel für eine halbe Stunde eingelegt und danach wieder entfernt. Vor und nach dem Versuch wurde die Probe unter dem Binokular untersucht. Daraufhin wurde mit einem im entsprechenden Lösungsmittel getauchten Wattestäbchen versucht, die Probe unter leichter Reibung anzulösen.

Verwendetes Lösungsmittel	Löslichkeit
Methanol	Nicht löslich
Methanol 90%ig	Nicht löslich
Ethanol	Nicht löslich
Ethanol 90%ig	Nicht löslich
Aceton	Nicht löslich
Toluol	Nicht löslich
Xylen	Nicht löslich
White Spirit	Nicht löslich
Methylenchlorid	Nicht löslich
Tabelle 11: Löslichkeit von natürlich gealtertem Calaton® CB.	

Das Resultat ist zwar nicht unerwartet, hätte aber deutlicher nicht ausfallen können. Bei sämtlichen verwendeten Lösungsmitteln konnte keine Löslichkeit festgestellt werden. Es fand ebenfalls keine sichtbare Quellung statt. Das sich auf der originalen Gesteinsoberfläche befindliche Calaton® CB ist damit irreversibel und chemisch nicht entfernbar.

6.3.7. Calaton® CA auf Gestein

Als letztes wurde Calaton® CA auf einem Probestück aus Kalkstein (Pierre de Lens) getestet. Hierfür wurde die Kalksteinprobe in ein ca. 50°C warmes Bad aus Calaton® CA 5% Methanol (90%ig) gelegt und darin für zwei Stunden belassen. Während dieser Zeit wurde das Bad gewärmt. Nach der Entfernung der Probe aus dem Bad wurde diese auf Zahnstochern zur Trocknung ausgelegt. Nach einem Tag wurde das Aussehen von Auge beurteilt (siehe Abb. 79).



Abbildung 79: Probestück nach der Behandlung mit flüssigem Nylon mit angrenzendem unbehandeltem Gestein. Nach der Konsolidierung mit flüssigem Nylon wurde das Gestein sichtlich dunkler.

Nach der Behandlung wurde die Probe deutlich dunkler in der Farbe und auf der Oberfläche war teilweise ein speckiger Glanz erkennbar. Andere Stellen blieben hingegen ohne Glanz oder waren seidenmatt. Dies gab der Gesteinsoberfläche ein relativ heterogenes Erscheinungsbild.

Die Probe wurde für einen Monat in deionisiertes Wasser gelegt, um die Bedingungen in etwa herzustellen, welchen das originale mit Calaton® behandelte Gesteinsmaterial ausgesetzt war. Nach einem Monat Testzeit, welche vom 17.03.06-18.04.06 dauerte, wurde die Gesteinsprobe aus dem Bad entfernt und erneut untersucht.

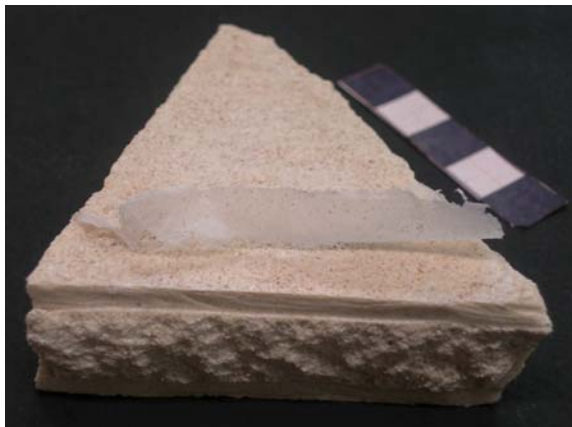


Abbildung 80: Probe nach der Entfernung aus dem Wasserbad. Teilweise mechanische Entfernung des Filmes von der Gesteinsoberfläche mit Hilfe eines Skalpell und einer Pinzette.

Bei der Betrachtung unter dem Binokular konnte keine wesentliche Volumenzunahme des Filmes im Vergleich zu vorher festgestellt werden. Auch das visuelle Erscheinungsbild des Gesteins hat sich nicht verändert. Der Film aus flüssigem Nylon wurde noch in nassem Zustand mit Hilfe eines Skalpell und einer Pinzette von der Gesteinsoberfläche abgelöst (siehe Abb. 80). Der entfernte Film ist milchig

weiss und opak. Einzelne Gesteinspartikel wurden bei der Entfernung mit entfernt und der Film haftete gut auf der Oberfläche und liess sich nicht ohne weiteres ablösen. In nassem Zustand war der Film relativ flexibel und elastisch. Diese Elastizität nahm in trockenem Zustand spürbar ab, doch ist der Film nach wie vor nicht spröde und brüchig.

Nach diesen Untersuchungen wurde der Stein zur Seite gelegt und nach einem Monat wieder hervorgeholt. Dabei wurde erstaunliches festgestellt. An mehreren Stellen hatte sich das flüssige Nylon bereits nach dieser kurzen Zeit von der Oberfläche losgelöst (siehe Abb. 81). Das Erscheinungsbild gleicht stark dem, welches auf dem originalen Relief beobachtet werden kann. Hier besteht lediglich der Unterschied, dass die Gesteinsoberfläche der Probe intakt ist und weder Schuppen noch Schollen besitzt. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Degradationserscheinungen von flüssigem Nylon auf dem Original auch relativ kurz nach dessen Behandlung statt gefunden haben müssen, sich mit den Jahren immer mehr verlangsamten und schliesslich zum Stillstand kamen.

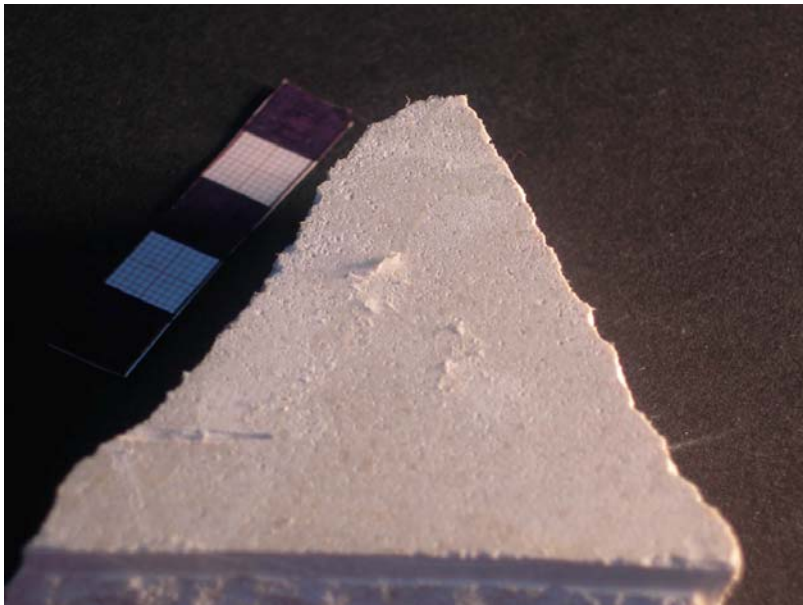


Abbildung 81: Das flüssige Nylon löst sich bereits einen Monat nach der Entfernung aus dem Wasserbad schuppenartig von der Oberfläche ab.

Wie diese Degradationserscheinung zu Stande kommt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es wäre möglich, dass sich der Film aus flüssigem Nylon im Wasser ausdehnt, obwohl dies von Auge und mit Hilfe des Stereomikroskopes nicht erkennbar ist. Nach der Entnahme aus dem Bad zieht sich der Film wieder zusammen und verursacht Spannungen. Da der Film an Elastizität verloren hat, kann er die entstandenen Spannungen nicht mehr aufnehmen und reisst.

Der Film wurde auch auf seine Löslichkeit untersucht. Es zeigte sich, dass er im Vergleich zu einem frischen Film sehr stark an Löslichkeit eingebüsst hat. Es wurde versucht, ein abgelöstes Filmfragment mit einem in reinem Ethanol getränkten Wattestäbchen anzulösen. Dies war nur bedingt möglich, da der Film in erster Linie zerriss und daher nicht festgestellt werden konnte, wie stark sich

dieser tatsächlich auflöste. Daraufhin wurde das Probestück auf eine Glasplatte gelegt und mit Alkohol vollständig benetzt. Löst sich der Film an, müsste dieser nach der Trocknung auf der Glasoberfläche kleben bleiben. Dies war nur partiell der Fall und die Haftung auf der Glasplatte war relativ schwach. Es konnte so gezeigt werden, dass der Film im Wasserbad stark an Reversibilität eingebüsst hat.

Die Alterung im Wasserbad hat für den Film aus flüssigem Nylon in den vorgenommenen Versuchen weit negativere Auswirkungen als eine Lichtalterung. Auch im Falle der Lichtalterung kann ein Verlust der Löslichkeit festgestellt werden, doch ist der Unterschied zur Alterung im Wasserbad bedeutend.

6.3.8. Schlussfolgerungen

Nach dem Erstellen der Testreihen und deren Auswertung, können erste Schlussfolgerungen gezogen werden. Nachfolgend sollen die einzelnen Produkte nochmals auf deren Eignung für die Restaurierung des Kalksteinobjektes erläutert werden.

6.3.8.1. Hasenleim

In der Literatur werden verschiedene Probleme für die Verwendung von Hasenleim angesprochen. Diese können in den vorgenommenen Versuchen teilweise bestätigt werden. Dass Hasenleim beim Trocknen Spannungen verursacht, konnte in den Testreihen nicht festgestellt werden. Dies bedeutet hingegen nicht, dass diesbezüglich nicht schwerwiegende Probleme auftauchen können. Hasenleim hat eine starke Eigenfarbe und vergilbt bei der Lichtalterung zusätzlich. Eine Anwendung auf dem Objekt ist aus diesen Gründen ausgeschlossen. Hinzu kommt, dass Hasenleim anfällig auf mikrobiologischen Zerfall ist.

6.3.8.2. Störleim

Störleim besitzt durchwegs bessere Eigenschaften als Hasenleim. Da aber Störleim für die gestellten Anforderungen keine wesentlichen Vorteile gegenüber Kunstharzen besitzt, wird er für die Restaurierung nicht in Betracht gezogen. In den Testreihen schnitt Störleim nie am besten ab und die Gefahr von Spannungsbildung an der Oberfläche kann nicht ausgeschlossen werden, obwohl dies bei den vorgenommenen Versuchen nicht festgestellt werden konnte. Auch Störleim ist anfällig auf mikrobiologischen Zerfall.

6.3.8.3. Klucel® E

Klucel® E ist das Produkt in der Klucelreihe, welches die tiefste Viskosität aufweist. Diese ist aber nach wie vor relativ hoch, was für einen Klebstoff, welcher in schmale Risse an der Oberfläche eingeführt werden muss, nicht geeignet ist. Das Produkt scheint nicht ausreichend in den Stein einzudringen und verursacht in höheren Konzentrationen Oberflächenglanz und eine Farbveränderung des Gesteines. Klucel® E überzeugt zu wenig und wird für eine Anwendung auf dem Objekt ausgeschlossen.

6.3.8.4. Acronal® 500D

Bei diesem Produkt fiel bereits die sehr tiefe Glasübergangstemperatur negativ ins Gewicht. Ist der gebildete Film in trockenem Zustand leicht klebrig, erhöht dies das Risiko für Staub und Schmutzaufnahme. In den vorgenommenen Testreihen konnte dieses Kunstharz keine wesentlichen Vorteile gegenüber anderen Produkten vorweisen. Acronal® 500D scheint nicht ausreichend in das Gestein einzudringen und es konnte eine geringe Spannungsbildung beim Trocknen des Filmes festgestellt werden. Zusammen mit Calaton® CA scheint ein relativ schlechtes Alterungsverhalten vorzuliegen, da der gebildete Film an Helligkeit abnimmt und leicht gelber wird. Aus diesen Gründen kommt Acronal® 500D für eine Anwendung nicht in Frage.

6.3.8.5. Lascaux® 498 HV

Lascaux® 498 HV kommt als Klebstoff von sehr oberflächennahen Schuppen und Schollen nicht in Frage, da das Produkt nur sehr schwach in den Stein eindringt und einen starken Oberflächenglanz verursacht. Ein weiterer negativer Punkt ist die leichte Spannungsbildung bei der Trocknung des aufgetragenen Filmes. Lascaux® 498 HV zeigt sich hingegen kompatibel mit Calaton® CA. Die guten Produkteigenschaften und die Fähigkeit, Lascaux® 498 HV durch Wärme zu aktivieren, machen es als Klebstoff für grosse Schollen unter Umständen geeignet.

6.3.8.6. Primal® AC 33

Primal® AC 33 scheint sich als Klebstoff gut zu eignen. Positiv ist eine langjährige, erfolgreiche Anwendung in der Konservierung-Restaurierung und die Alterungsstabilität des Produktes. Die Versuche zur Spannungsbildung lassen darauf schliessen, dass das Produkt bei der Trocknung spannungsfrei ist. Problematisch ist das Alterungsverhalten im Zusammenhang mit Calaton® CA. Nach der Lichtalterung waren die Filme dunkler und leicht milchig opak. Der Gelbstich nahm ebenfalls leicht zu. Dies könnte bei einer Verwendung als Konsolidierungsmittel zu Problemen führen. Wird

Primal® AC 33 als Konsolidierungsmittel verwendet, sollte ein direkter Kontakt mit flüssigem Nylon vermieden werden. Dies ist jedoch nur bedingt möglich.

6.3.8.7. Paraloid® B72

Dieses Produkt wurde in der Konservierung-Restaurierung von Stein bereits erfolgreich verwendet und gilt als sehr alterungsstabil. Als Konsolidierungsmittel wird ihm jedoch nachgesagt, dass es nicht sehr tief in den Stein eindringt. Dennoch scheint Paraloid® B72 zumindest oberflächlich gut in den Kalkstein einzudringen. Die einzige Schwachstelle von Paraloid® B72 liegt darin, dass es in höheren Konzentrationen das Gestein verdunkelt. In diesem Punkt schneidet Primal® AC 33 besser ab. Paraloid® B72 zeigt hingegen anhand der Alterungstests eine sehr gute Kompatibilität mit flüssigem Nylon. Als Produkt scheint Paraloid am besten geeignet zu sein, da es mit Ausnahme der erwähnten Verdunkelung der Gesteinsoberfläche keine grösseren Nachteile oder Schwächen besitzt.

6.4. Untersuchungen am Stein

Nach der Ausführung und Auswertung der Testreihen, welche allesamt nicht auf dem Original ausgeführt worden sind, sollte in einem nächsten Schritt zu Versuchen auf dem Objekt übergegangen werden. Jedoch dienen auch hier als Basis Untersuchungen auf dem Versuchsstein Pierre des Lens.

6.4.1. Tröpfchentest

Als erstes wurde die Wasseraufnahmefähigkeit mit Hilfe eines Tröpfchentests punktuell bestimmt. Dies ermöglicht zu einem späteren Zeitpunkt, Aussagen über die Aufnahmefähigkeit des Steines für Konsolidierungsprodukte und insbesondere Konsolidierungsprodukte auf Wasserbasis zu machen. Selbstverständlich kann der Tröpfchentest auch mit anderen Lösungsmitteln vorgenommen werden, um zu sehen, ob das Penetrationsverhalten in den Stein lösungsmittelabhängig ist. Auf der Oberfläche aufliegende Produkte und in diesem Fall das flüssige Nylon können die Penetrationsfähigkeit von Produkten stark beeinflussen. Ein bereits aufgebrachtes Konsolidierungsmittel kann zum Beispiel die Poren des Steines verstopfen oder undurchlässig für ein polares oder unpolares Lösungsmittel sein. Generell muss davon ausgegangen werden, dass die Absorptionsgeschwindigkeit eines Lösungsmittels auf einer behandelten Oberfläche langsamer ist als auf einer unbehandelten.

6.4.1.1. Vorgehensweise

Damit der Test Aussagekraft besitzt, muss die Tropfengrösse immer konstant sein. Die Definition lautet: Die Absorbtiionsgeschwindigkeit eines Tropfens wird definiert als Absorptionsgeschwindigkeit einer definierten Menge Lösungsmittel auf der Oberfläche eines Materiales.²⁴⁷ In diesem Fall beträgt das Gewicht eines Tropfen Wassers aus der verwendeten Pipettenart 0,025 g.

Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit eines Tropfen Wassers erlaubt die Festlegung der Penetrationstiefe eines Konsolidierungsproduktes in den Stein.²⁴⁸ Je schneller der Tropfen absorbiert wird, umso tiefer dringt er in den Stein ein. Verteilt sich jedoch der Tropfen auf der Oberfläche, kann davon ausgegangen werden, dass die Flüssigkeit nur oberflächlich absorbiert wird. Bleibt die benetzte Fläche hingegen klein, so dringt das Lösungsmittel tiefer in den Stein ein.

Bei der Anwendung wird wie folgt vorgegangen. Der Tropfen Wasser aus der Pipette wird aus 1 cm Distanz im rechten Winkel zur Oberfläche aufgebracht. Sobald der Tropfen den Stein benetzt, wird mit der Zeitmessung begonnen. Die Zeit wird gestoppt, sobald die benetzte Oberfläche nicht mehr glänzt. Dies ist das Zeichen dafür, dass das Wasser vollständig vom Material aufgesogen wurde. Bleibt nun ein Tropfen Wasser an der Oberfläche stehen, ist herauszufinden, ob dies auf eine Verstopfung der Poren oder auf die Wasserabweisung eines vorgängig eingebrachten Konsolidierungsproduktes zurückzuführen ist. Selbstverständlich können unterschiedliche Absorptionszeiten auch auf die lokale Struktur des getesteten Materiales zurückzuführen sein.

Die zu testenden Punkte werden auf dem Objekt so ausgewählt, dass sie nie so nahe zu einander gesetzt werden, dass sie sich berühren. Dies könnte zu Verfälschungen führen. Tröpfchentests wurden auf dem Original an Stellen ausgeführt, welche einen Film aus flüssigem Nylon aufweisen, unter Schollen- oder Schuppenbildung leiden und welche von aussen gesehen eine scheinbar gesunde Steinoberfläche aufweisen. Setzt man den Tropfen nahe eines Risses, so besteht die Gefahr, dass der Tropfen in den Riss abwandert und so das Resultat verfälscht. Mit den Tests wurde oben links begonnen und danach im Slalom immer von links nach rechts und dann etwas weiter unten von rechts nach links usw. weitergefahren. Für jedes Fragment sind die getesteten Stellen auch graphisch in den entsprechenden Abbildungen festgehalten.

Fleckenbildung war in keinem der Versuche ein Problem. Aus diesem Grund wurde auf exponierte Stellen beim Testen nicht speziell Rücksicht genommen. Die Absorbtiionszeiten waren für alle Fragmente sehr unterschiedlich.

²⁴⁷ BOUINEAU 1980, S212.

²⁴⁸ *Dito.*

6.4.1.2. Tröpfchentest auf Pierre des Lens

Der Tröpfchentest zur Evaluation der Wasseraufnahmefähigkeit wurde als Erstes auf dem Versuchsstein ausgeführt. Der unbehandelte Stein wies bei 25 gemessenen Zeiten Unterschiede von 21 bis 80 Sekunden auf. Der Durchschnitt lag bei 48 Sekunden.

Daraufhin wurde ein Fragment des gleichen Steines, welches zuvor in einem auf 50°C erwärmten Bad aus 5% Calaton CA getränkt worden war, getestet. Dabei ergab sich, dass der auf dem Stein aufliegende Film undurchlässig für die Wassertropfen war. Nach mehr als 1h 30min waren mehrere aufgebrauchte Wassertropfen immer noch unverändert sichtbar. Das Calaton® CA verhindert demnach die Penetration von Wasser. Entweder verstopft der Film die Poren des Steines, oder es macht ihn hydrophob. Laut Produkteigenschaften sollte der Film durchlässig für Wasser sein. Dies scheint jedoch nur zu gelten, wenn der Film für längere Zeit mit Wasser in Kontakt ist.

Daraufhin wurden weitere Lösungsmittel in die Testreihe mit einbezogen. Als Lösungsmittel wurden mit sinkender Polarität folgende Lösungsmittel gewählt:

- Ethanol
- Aceton
- Toluol
- White Spirit

Es wurde untersucht:

- Wie schnell die Lösungsmittel auf einem nicht porösen Träger (Glas) verdunsten.
- Ob die Lösungsmittel in den Versuchsstein mit frisch aufgetragenem Film aus flüssigem Nylon eindringen können.
- Ob die Lösungsmittel in den Versuchsstein mit gealtertem Film aus flüssigem Nylon, welcher Risse und Fehlstellen aufweist, eindringen können.
- Wie schnell die Lösungsmittel in den unbehandelten Versuchsstein eindringen.

	Wasser	Ethanol	Aceton	Toluol	White Spirit
Durchschnittliche Penetrationszeit auf Pierre des Lens mit frischem Calatonfilm	ca. 2 h (Ø 5mm)	4 min 32 s (Ø 20mm)	16 s (Ø 15mm)	2 min 37 s (Ø 12mm)	8 min 35 s (Ø 25mm)
Durchschnittliche Penetrationszeit auf unbehandeltem Pierre des Lens	48 s (Ø 10mm)	20 s (Ø 10mm)	6 s (Ø 11mm)	11 s (Ø 10mm)	27 s (Ø 10mm)

Durchschnittliche Penetrationszeit auf gealtertem Pierre des Lens mit Calatonfilm, welcher Risse und Fehlstellen aufweist	5 min 9 s (Ø 5mm)	36 s (Ø 15mm)	11 s (Ø 15mm)	20 s (Ø 12mm)	38 s (Ø 15mm)
Gewicht eines Tropfens	0.025 g	0.011 g	0.013 g	0.011 g	0.011 g
Verdunstungszeit auf Glas	ca. 2h	2min 30s	25s	4min	8min
Tabelle 12: Verdunstungszeiten von einem Tropfen der jeweiligen Flüssigkeit auf verschiedenen Materialien. Legende: Ø = Durchmesser des Flüssigkeitstropfen. Gemessen wurde die Penetrationszeit von 1 Tropfen jeder Flüssigkeit.					

6.4.1.3. Auswertung

Die Verdunstungszeit von Wasser unterscheidet sich nicht wesentlich auf einem frischen Calatonfilm und auf einer Glasscheibe. Daraus kann geschlossen werden, dass zumindest bei kürzerem Kontakt flüssiges Nylon undurchdringlich für Wasser ist (siehe Abb. 82).

Bei Ethanol zeigt sich eine interessante Reaktion. Die Verdunstungszeit auf flüssigem Nylon ist fast doppelt so hoch wie auf der Glasplatte. Da der frische Film aus flüssigem Nylon in Ethanol löslich ist, hat das Lösungsmittel den Film angelöst und die entstandene Lösung verzögerte den Verdunstungsprozess des Ethanols. In den Stein eindringen konnte jedoch auch Ethanol nicht. Bei Aceton und Toluol zeigen sich etwas kürzere Verdunstungszeiten auf dem frischen Film aus flüssigem Nylon als auf der Glasplatte. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass diese beiden Lösungsmittel durch den Film diffundieren können.

White Spirit verhält sich auf dem Film aus flüssigem Nylon und auf der Glasplatte in etwa gleich. Es wurde daraus geschlossen, dass White Spirit das flüssige Nylon weder anlösen, noch durch dieses hindurch diffundieren kann.

In der Fachliteratur zu flüssigem Nylon steht, dass das Produkt in primären Alkoholarten löslich ist und durchlässig für Wasser und viele andere Lösungsmittel wie z.B. Aceton und Chloroform ist.²⁴⁹

Auf dem unbehandelten Stein penetrieren alle Lösungsmittel relativ schnell. Mit Abstand am längsten benötigt Wasser. Unpolare Lösungsmittel dringen schneller den Stein ein. Dies hat möglicherweise mit ihrer geringeren Oberflächenspannung oder möglicherweise auch einer anderen (besseren) Benetzung des Steins zu tun.

²⁴⁹ BAYNES-COPE, 1980, S153.

Betrachtet man die Penetrationszeiten auf dem gealterten Film, werden deutliche Unterschiede sichtbar. Die unpolaren Lösungsmittel können durch die Risse und die Fehlstellen im Calatonfilm relativ problemlos in den Stein penetrieren. Wasser hat selbst an Stellen, an welchen der nur oberflächlich aufliegende Film abgelöst ist Mühe, in den Stein einzudringen. In diesen Bereichen scheint die Oberfläche hydrophob zu sein. Eine gänzliche Verstopfung der Poren scheint auf Grund der Penetrationsfähigkeit aller nichtpolaren Lösungsmittel unwahrscheinlich. Bei den unpolaren Lösungsmitteln vergrößert sich hingegen die Benetzungsfläche und die Penetrationszeit nimmt zu. Dies lässt darauf schließen, dass die Poren im Stein leicht verstopft sein müssen und sich Reste von flüssigem Nylon unterhalb der Gesteinsoberfläche befinden.

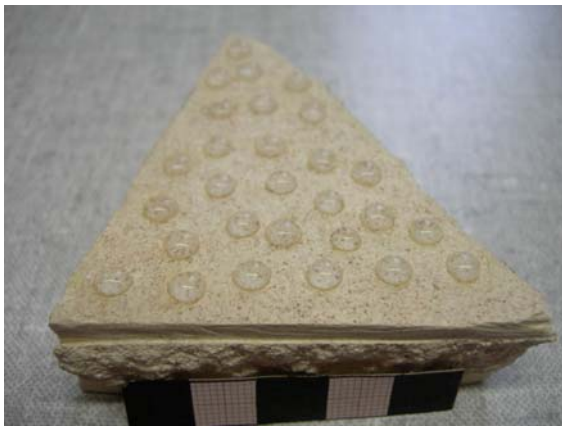


Abbildung 82: Frischer Film aus Calaton® CA auf Kalkstein des Lens. Der Film lässt das Wasser nicht penetrieren und die Tropfen benetzen die Oberfläche nur relativ gering und perlen ab.

6.4.2. Tröpfchentest auf Fragment 1

Die kürzeste Absorbtiionszeit betrug für das Fragment 1 zwei Sekunden. In drei Fällen wurde die Zeit nach 30 Minuten angehalten, da nach dieser Zeit das Wasser immer noch nicht absorbiert war. In diesen Bereichen kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche nicht permeabel für Wasser ist. Die Auswertung der Absorbtiionszeiten ist in der Tabelle 13 und der Abbildung 83 dargestellt.

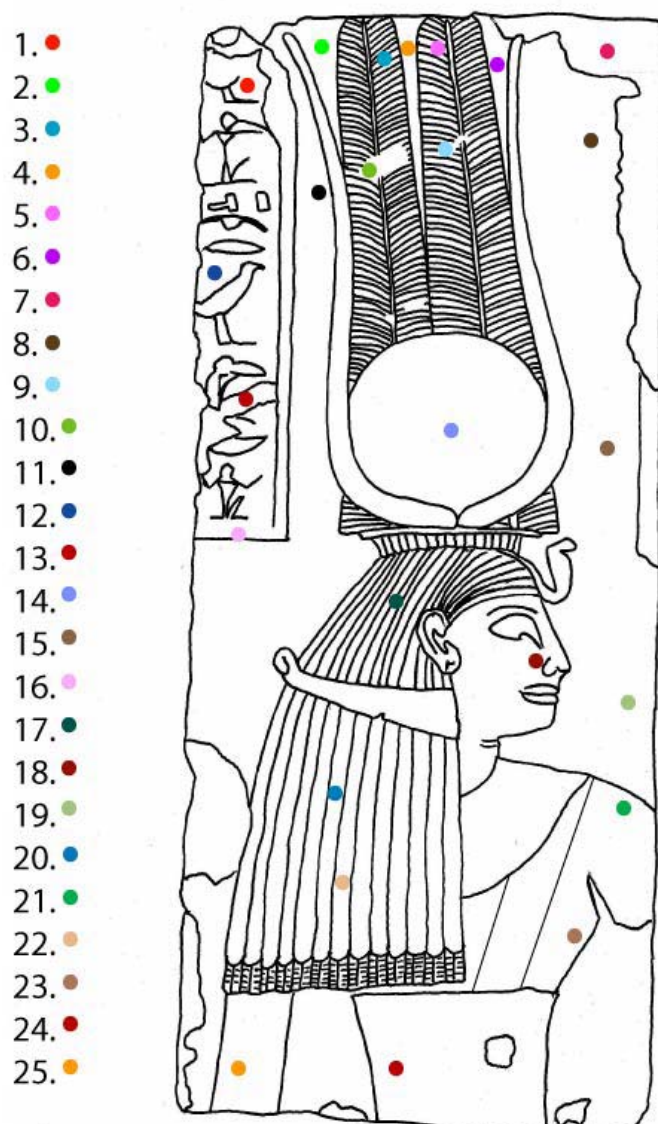


Abbildung 83: Tröpfchentests auf dem Fragment 1.

	Zeit	Oberflächenbeschaffenheit	Benetzte Fläche (Durchmesser mm)
1.	54s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	6
2.	43s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	7
3.	17s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	10
4.	9s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	10
5.	13s	Oberfläche mit Schuppenbildung, Film aus Calaton®	10
6.	18s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	11
7.	8s	Fehlstelle	12

8.	2s	Neben einer Scholle, Tropfen wurde vom Riss absorbiert	-
9.	54s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	10
10.	55s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	11
11.	31s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	11
12.	2min 48s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	4
13.	40s	Ergänzung	12
14.	19s	Angeraute Oberfläche	8
15.	53s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	7
16.	2min 40s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®, leicht glänzend	4
17.	56s	Film aus Calaton® welcher auf einem blauen Pigmentrest aufliegt	8
18.	55s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	6
19.	2min 9s	Angeraute Oberfläche	10
20.	30min	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	4
21.	30min	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	4
22.	30min	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	4
23.	8s	Oberfläche mit Film aus Calaton und Schuppenbildung	4
24.	3min 15s	Intakte Oberfläche mit Film aus Calaton®	12
25.	5min 1s	Intakte glatte Oberfläche	11

Tabelle 13: Penetrationszeiten des ausgeführten Tröpfchentests auf dem Fragment 1.

6.4.2.1. Auswertung

Beim ägyptischen Kalkstein fällt auf, dass die Penetrationszeiten sehr unterschiedlich ausgefallen sind. Auf Grund der grossen Varianz existiert kein verlässlicher Durchschnittswert. Auch kann nicht in gewisse Gebiete eingeteilt werden, welche ungefähr gleiche Zeiten aufweisen. Der getestete Punkt 8 zeigt deutlich, wie schnell Wasser in Risse durch Kapillarkräfte absorbiert werden kann. Dies bestätigt die Beobachtungen, dass trotz vorhandenem flüssigen Nylon Wasser durch Risse absorbiert werden kann. Sobald diese Isolierung durch Calaton®, wie im Falle von Rissen, überbrückt werden kann, dringt Wasser problemlos in den Stein ein.

Als nächstes wurde untersucht, ob die Stellen auf dem ägyptischen Kalkstein, welche für Wasser nicht durchlässig sind, auf andere Lösungsmittel ansprechen.

Die neu zu untersuchenden Punkte sind die Nummern 20, 21, und 22. (siehe Abb. 83 und Tab. 13). Getestet wurden Lösungsmittel mit abnehmender Polarität: Ethanol, Aceton, Toluol und White Spirit. Begonnen wurde mit Ethanol dem polarsten dieser vier Lösungsmittel (siehe Tab. 14).

	Ethanol	Aceton	Toluol	White Spirit
Penetrationszeit 20. (s)	38	7	64	14
Penetrationszeit 21. (s)	73	24	108	55
Penetrationszeit 22. (s)	25	12	20	7
Gewicht eines Tropfens (g)	0,011	0,011	0,013	0,011
Verdunstungszeit auf Glas	2min 30s	25s	4min	8min

Tabelle 14: Penetrationszeiten verschiedener Lösungsmittel.

Die gemessenen Werte in Tabelle 14 können zwar nicht als allgemeingültig angesehen werden, zeigen jedoch das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Lösungsmittel auf. Die Penetrationszeiten waren hier viel schwieriger zu messen, da sich die Tropfen auf einer weit grösseren Fläche verteilten als das Wasser. So liess es sich in keinem der Fälle vermeiden, dass ein Tropfen Lösungsmittel auch die Bereiche ausserhalb der zu testenden Stelle benetzte. Dies führt zu Verfälschungen. Die grössere Benetzungsfläche ist sehr wahrscheinlich auf eine geringere Oberflächenspannung der Lösungsmittel verglichen mit derjenigen von Wasser zurück zu führen.

Auf Glas verdunsten alle getesteten Lösungsmittel relativ schnell. White Spirit brauchte dafür am längsten, Aceton verdunstete am schnellsten. Die Verdunstungszeit auf Glas ist für diese relativ schnell verdunstenden Lösungsmittel sehr wichtig. Dies zeigt das Beispiel von Aceton. Auf der getesteten Stelle 20 brauchte Aceton 7 Sekunden, um in den Stein einzudringen. Da seine Verdunstungszeit bei 25 Sekunden liegt, ist anzunehmen, dass der gemessene Wert auch tatsächlich der Aufsauggeschwindigkeit und nicht bloss der Verdunstungsgeschwindigkeit entspricht. Bei der Stelle 21 brauchte Aceton hingegen 24 Sekunden. In diesem Fall suggeriert die Zeit ein schnelles Eindringen in den Stein. In Wahrheit ist dies lediglich die Zeit, welche das Aceton braucht, um zu verdunsten. Dies heisst nicht, dass Aceton nicht in den Stein eindringen kann, aber es bräuchte grössere Lösungsmittelmengen, um sicher zu stellen, dass das Lösungsmittel nicht vorzeitig verdunstet.

Generell konnten alle Lösungsmittel in den Stein eindringen. Die Resultate von Aceton sind an Hand der vorgebrachten Vorbehalte vorsichtig zu bewerten. Die Zeiten der anderen Lösungsmittel scheinen verlässlicher, da sie sich klar von den Verdunstungszeiten auf Glas unterscheiden.

6.4.3. Tröpfchentest auf Fragment 2

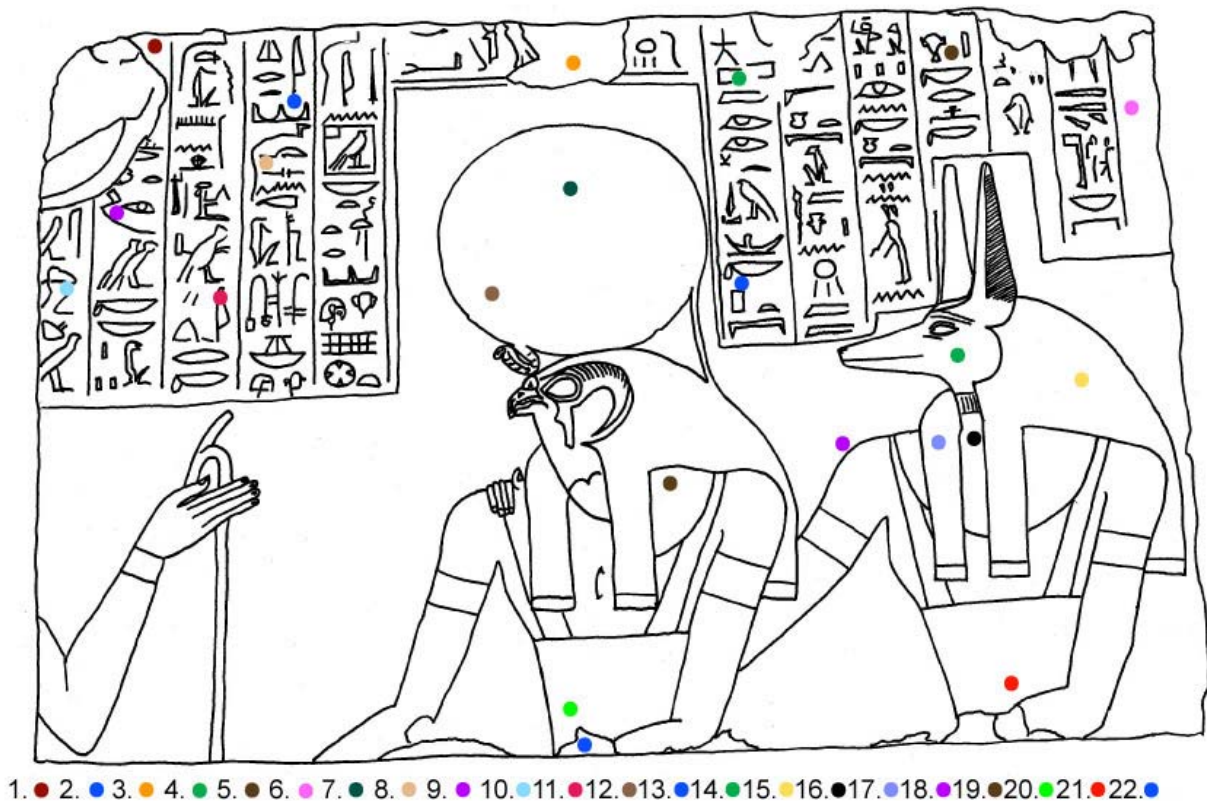


Abbildung 84: Tröpfchentest auf dem Fragment 2.

	Zeit (s)	Oberflächenbeschaffenheit	Benetzte Fläche (Ø in mm)
1.	34	Film aus flüssigem Nylon mit Rissen	13
2.	72	Raue Oberfläche mit Resten von flüssigem Nylon	10
3.	92	Film aus flüssigem Nylon mit Rissen und Fehlstellen	10
4.	-	Speckig glänzende Oberfläche aus flüssigem Nylon	5
5.	-	Intakte leicht glänzende Oberfläche	5
6.	150	Fehlstelle mit Resten aus flüssigem Nylon	8
7.	-	Raue Oberfläche mit Resten von flüssigem Nylon	10
8.	11	Neben Riss, wurde von diesem eingesogen	6
9.	-	Losgelöste, speckig glänzende und wieder fixierte Schollen	5
10.	600	Leicht glänzende Oberfläche mit flüssigem Nylon	5
11.	-	In einer Hieroglyphenvertiefung mit flüssigem Nylon	6
12.	240	Ergänzungsmaterial	15
13.	6	Neben Riss von Scholle	5
14.	-	Film aus flüssigem Nylon	6

15.	78	Oberfläche mit Resten von Ergänzungsmaterial	12
16.	65	Oberfläche einer fixierten Scholle	5
17.	242	Neben stark konsolidierten Pigmentresten	17
18.	-	In einem Loch mit umgebenden fixierten Schollen. Die Oberfläche ist leicht glänzend	5
19.	-	Film mit flüssigem Nylon und intakter Oberfläche	5
20.	-	Film mit flüssigem Nylon und intakter Oberfläche	5
21.	40	Film mit Rissen aus flüssigem Nylon	10
22.	-	Fehlstelle mit stark glänzender Oberfläche	8

Tabelle 15: Penetrationszeiten von Wasser auf dem Fragment 2.

	Ethanol Penetrationszeit (s)	Aceton Penetrationszeit (s)	Toluol Penetrationszeit (s)	White Spirit Penetrationszeit (s)
4.	70 (Ø 15mm)	28 (Ø 15mm)	212 (Ø 15mm)	61 (Ø 20mm)
5.	34 (Ø 20mm)	24 (Ø 10mm)	54 (Ø 17mm)	60 (Ø 20mm)
7.	42 (Ø 15mm)	18 (Ø 10mm)	30 (Ø 15mm)	12 (Ø 11mm)
9.	15 (Ø - in einem Spalt abgeflossen)	7 (Ø - in einem Spalt abgeflossen)	10 (Ø - in einem Spalt abgeflossen)	11 (Ø - in einem Spalt abgeflossen)
11.	40 (Ø 20mm entlang eines Risses)	10 (Ø 20mm entlang eines Risses)	67 (Ø 20mm entlang eines Risses)	31 (Ø 20mm entlang eines Risses)
14.	28 (Ø 20mm)	10 (Ø 20mm)	18 (Ø 20mm)	20 (Ø 25mm)
18.	84 (Ø - in einem Loch abgeflossen)	22 (Ø - in einem Loch abgeflossen)	97 (Ø - in einem Loch abgeflossen)	37 (Ø - in einem Loch abgeflossen)
19.	28 (Ø 15mm)	10 (Ø 17mm)	24 (Ø 15mm)	15 (Ø 15mm)
20.	21 (Ø 16mm)	11 (Ø 15mm)	15 (Ø 15mm)	18 (Ø 15mm)
22.	79	20	45	35

Tabelle 16: Penetrationszeiten des Fragmentes 2 für unpolare Lösungsmittel an Stellen, welche undurchlässig für Wasser sind.

Ø bedeutet Durchmesser der benetzten Fläche.

Wird der Durchmesser der benetzten Fläche nicht angegeben, bedeutet dies, dass dies wegen Schräglage nicht möglich war.

6.4.3.1. Auswertung

Auch bei Fragment 2 zeigt sich, dass alle getesteten Punkte, welche nicht permeabel für Wasser sind, von unpolaren Lösungsmitteln durchdrungen werden können. Wasser wird jedoch auch hier bei Rissen gut aufgenommen.

6.4.4. Tröpfchentest auf Fragment 3



Abbildung 85: Tröpfchentest auf dem Fragment 3.

	Zeit (s)	Oberflächenbeschaffenheit	Benetzte Fläche (Ø in mm)
1.	14	Intakte Oberfläche	13
2.	11	Fehlstelle	15
3.	68	Intakte Oberfläche	9
4.	14	Intakte Oberfläche	12
5.	11	Intakte Oberfläche	13
6.	74	Fehlstelle	10
7.	35	Fehlstelle	12

8.	13	Fehlstelle	14
9.	17	Fehlstelle	15
10.	14	Fehlstelle	14
Tabelle 17: Penetrationszeiten von Wasser auf dem Fragment 3.			

6.4.4.1. Auswertung

Mit drei Ausnahmen liegen die Penetrationszeiten von Wasser sehr tief. Die benötigten Zeiten sind relativ konstant. Die tiefen Eindringzeiten für Wasser könnten darauf zurückzuführen sein, dass kein oder nur noch wenig flüssiges Nylon auf der Oberfläche aufliegt. Dieser Eindruck bestätigt das Erscheinungsbild des Fragmentes, welches keinen Oberflächenfilm aus flüssigem Nylon erkennen lässt. Die Oberfläche ist abgesehen von einigen Fehlstellen sehr homogen und verglichen mit den Fragmenten 1 und 2 in sehr gutem Zustand. Zum Teil befinden sich Hohlstellen unterhalb der Oberfläche. Der Tröpfchentest führte stellenweise durch an der Oberfläche aufliegenden Staub und Schmutz zu leichter Fleckenbildung. Dies konnte jedoch mit einer Reinigung mittels Wattestäbchen und Ethanol rückgängig gemacht werden. Worauf die wenigen relativ hohen Penetrationszeiten zurückzuführen sind, kann nicht gesagt werden. Von bloßem Auge (oder mit einer Lupe) ist kein Unterschied zu anderen Messpunkten erkennbar und Ergänzungen fehlen auf diesem Fragment gänzlich.

6.4.5. Tröpfchentest auf Fragment 4



1. ● 2. ● 3. ● 4. ● 5. ● 6. ● 7. ● 8. ● 9. ● 10. ● 11. ● 12. ● 13. ● 14. ● 15. ● 16. ●

Abbildung 86: Tröpfchentest auf dem Fragment 4.

	Zeit (s)	Oberflächenbeschaffenheit	Benetzte Fläche (Ø in mm)
1.	16	Intakte Oberfläche	13
2.	31	Intakte Oberfläche	12
3.	16	Intakte Oberfläche	12
4.	17	Fehlstelle	13
5.	17	Intakte Oberfläche	12
6.	19	Intakte Oberfläche	13
7.	18	Intakte Oberfläche	12
8.	26	Intakte Oberfläche	14
9.	32	Ergänzung	15
10.	77	Intakte Oberfläche	9
11.	28	Intakte Oberfläche	13
12.	17	Fehlstelle	12
13.	89	Ergänzung	15
14.	12	Rauhe Oberfläche	12

15.	13	Fehlstelle	11
16.	12	Rauhe Oberfläche	12
Tabelle 18: Penetrationszeiten von Wasser auf dem Fragment 4.			

6.4.5.1. Auswertung

Der Tröpfchentest fiel auf dem Fragment 4 viel homogener aus als auf den Fragmenten 1 und 2. Wasser konnte an allen getesteten Punkten penetrieren und die Zeiten liegen mit Ausnahme von wenigen Testpunkten sehr tief. Die höheren Penetrationszeiten sind teilweise auf das getestete Ergänzungsmaterial zurückzuführen. Es scheint, als ob kein oder nur wenig flüssiges Nylon an der Oberfläche verblieben ist. Dieser Eindruck wird durch das visuelle Erscheinungsbild der Gesteinsoberfläche bestätigt, auf welcher kein Film erkennbar ist.

6.4.6. Produktanwendungen auf dem Original

Für die Anwendung auf dem Original wurden Paraloid® B72 und Primal® AC 33 ausgewählt. Beide Produkte gehören zur Familie der Acrylate und sind nach dem Trocknen in Aceton und verschiedenen anderen Lösungsmitteln löslich. Die Nachteile von Paraloid® B72 liegen darin, dass das Produkt dazu neigt, die Gesteinsoberfläche zu verdunkeln. Primal® AC 33 zeigte im Zusammenhang mit flüssigem Nylon schlechte Alterungseigenschaften. Beide Produkte sind jedoch als sehr alterungsstabil und wurden in der Gesteinsrestaurierung erfolgreich verwendet.

Die Aufgaben der Klebstoffe liegt in der Verklebung von grossen, tief liegenden und parallel zur Oberfläche verlaufenden Rissen und in der Klebung und teilweisen Konsolidierung von oberflächlich aufliegenden Schollen und Schuppen.

Für die Klebung der Schollen und Schuppen wurde Primal® AC 33 ausgesucht. Dieses Produkt dringt weniger in den Stein ein als Paraloid® B72 und klebt daher Schollen und Schuppen schon in tieferen Konzentrationen. Da die Schollen und Schuppen sehr leicht sind, wird keine sehr starke Klebkraft benötigt. Das Arbeiten in tieferen Konzentrationen verringert das Problem der Fleckenbildung durch Farbveränderung. Primal® AC 33 schnitt zudem in der Versuchsreihe zur Farb- und Glanzveränderung von allen Produkten am besten ab. Primal® AC 33 wird in die Risse der Schollen und Schuppen infiltriert und nicht auf die Oberfläche aufgetragen. Dies löst zwei Probleme: Erstens kann damit die durch das flüssige Nylon verursachte hydrophobe Oberflächenbeschaffenheit umgangen werden und zweitens kommt das Produkt durch die Infiltration unter die Oberfläche nicht in direkten Kontakt mit dem oberflächlich aufliegenden flüssigen Nylon. Da Primal® AC 33 nicht an der Oberfläche aufliegt, kann eine Lichtalterung durch UV-Strahlung ausgeschlossen werden. Selbst wenn Primal® AC 33 mit flüssigem Nylon in Kontakt kommen sollte, stellt dies für das Objekt also kein Problem dar.

Für die grossen strukturellen Risse wird Paraloid® B72 bevorzugt. Das Produkt eignet sich besser, da es gut in den Stein eindringt und in hohen Konzentrationen bei erhöhter Viskosität verwendet werden

kann. Dies ist wichtig, um trotz Volumenverlust durch verdunstende Lösungsmittel starke und kraftschlüssige Klebungen zu ermöglichen. Das Problem der Farbveränderung existiert nicht, da Paraloid® B72 nicht in Oberflächennähe verwendet wird.

Bei den Versuchen auf dem Stein hat sich Primal® AC 33 sehr bewährt. Die Infiltration von 10%igen und 30%igen Konzentrationen in die Risse erfolgte ohne Probleme und aufstehende Schollen und Risse konnten ohne störende Glanz- und Farbveränderungen wieder in ihre ursprüngliche Position geklebt werden.

Die Anwendung von Paraloid® B72 wird lediglich für die grossen Risse vorgesehen. Die Anwendung soll erst bei der eigentlichen Behandlung des Reliefs geschehen, da Vorversuche hierzu mangels geeigneter Versuchsstellen nicht möglich waren.

6.5. Kompatibilität des Produktes mit den Ausstellungsbedingungen

Die Räumlichkeiten des Museums des Archäologischen Institutes sind nicht klimatisiert. Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen können daher im Laufe des Jahres nicht verhindert werden. Der Raum, in welchem das Relief ausgestellt werden soll, hat eine Nordwest Ausrichtung und erhält das ganze Jahr durch zu keiner Tageszeit eine direkte Sonneneinstrahlung. Dadurch wird der Raum im Sommer durch die Sonne nicht übermässig erhitzt und die Temperaturen übersteigen 30°C nicht. Des Weiteren ist die UV-Strahlung durch das Fehlen von direktem Tageslicht gering. Die Luftfeuchtigkeit schwankt von 40% im Winter zu 60% im Sommer. Weder für Primal® AC 33 noch für Paraloid® B72 besteht damit bezüglich der Ausstellungsbedingungen ein Problem.

6.6. Auswahl eines oder mehrerer Produkte

Für die Klebung und die teilweise Konsolidierung von Schuppen und Schollen wird Primal® AC 33 verwendet.

Für die Klebung von tiefer liegenden Rissen kommt Paraloid® B72 zur Anwendung.

7. Auswahl der Behandlungsmethode

Während den Tests auf dem Objekt hat sich gezeigt, dass eine Reaktivierung der Klebstoffe mit Wärme (Heizspachtel) zum Herunterkleben der Schuppen und Schollen nicht in Frage kommt. Das Wasser der Emulsion von Primal® AC 33 weicht den Stein beim Benetzen etwas auf und die Schollen lassen sich ohne weitere Probleme nach unten drücken und fixieren.

Primal® AC 33 wird je nach Grösse der Risse der Schuppen und Schollen entweder in 10 oder in 30%iger Konzentration mit einem feinen Pinsel infiltriert. Der im Kunstharz getränkte Pinsel wird an den gewünschten Riss gehalten, wobei dieser das Produkt durch Kapillarkräfte aufsaugt. Die Prozedur wird so lange wiederholt, bis der Riss kein Harz mehr aufnimmt. Danach wird der Riss kurz mit einem Wattestäbchen gereinigt und eine mit Silikon beschichtete Folie (Melinexfolie) auf die geklebte Schuppe oder Scholle gelegt. Darauf wird mit dem Finger ein leichter Druck auf die Klebung ausgeübt um die Scholle oder Schuppe nach unten zu kleben. Die Melinexfolie dient dazu, dass die Schollen und Schuppen beim Herunterkleben nicht am Finger haften bleiben. Schon nach kurzer Zeit kann mit der Druckausübung aufgehört und die Melinexfolie entfernt werden. Die herunter geklebten Schuppen und Schollen verbleiben von alleine ihrer Position und müssen nicht noch zusätzlich herunter geklebt werden. Zum Schluss wird die Klebung mit in Aceton getränkten Wattestäbchen gereinigt.

Die Klebung der Risse mit Paraloid® B72 wird von Innen nach Aussen erfolgen, da von aussen her für eine Kraftschlüssige Klebung nicht genügend Klebstoff infiltriert werden kann. Hierzu werden die tief liegenden Risse von der Vorderseite des Reliefs im rechten Winkel angebohrt. Die Bohrung auf der Vorderseite wird ca. 3 cm tief werden und einen Durchmesser von 3 mm haben. Danach wird mit Luftzufuhr überprüft, ob zwischen dem Bohrloch und dem zu klebenden Riss eine Verbindung besteht. Ist dem so, wird das Bohrloch mit Methylethylketon (MEK) ausgiebig benetzt und im Idealfall erst damit aufgehört, wenn das Lösungsmittel an den Rissen wieder hervortritt. Dies ist nötig, damit der relativ hochviskose Klebstoff nicht frühzeitig an seiner Oberfläche eine Haut bildet und so nicht ausreichend tief in die Risse fliessen kann. Versuche haben ergeben, dass MEK ebenfalls sehr gut in den Stein eindringt und in den benötigten Eindringzeiten mit Aceton verglichen werden kann. Als Klebstoff wird Paraloid® B72 aus der Tube von HMG verwendet, welcher von oben her durch das Bohrloch in die darunter liegenden Risse infiltriert wird.²⁵⁰

Für die Stabilisierung der Dübellöcher kommen entweder rostfreie Edelstahldübel oder Glasfaserdübel in Frage. Da sich Stahl bei einer Erwärmung ausdehnt, kann dieser Spannungen verursachen und das Objekt beschädigen oder gar sprengen. Dies war der Hauptgrund, weshalb Glasfaserdübel für diesen Arbeitsschritt ausgewählt wurden. Ein erneutes Verschliessen der Dübellöcher ergibt nur dann Sinn, wenn die Dübel kraftschlüssig verklebt werden können. Ansonsten findet keine oder nur eine geringe

²⁵⁰ Paraloid® B72, HMG Paints Limited, Riverside Works, M40 7RU Manchester. Gekauft bei : Suter-Kunststoffe Ag, www.swiss-composite.ch, Bernfeldweg 4, CH-3303 Jegersdorf, Tel. : 031 763 60 60.

Festigung der Dübellöcher statt. Um eine kraftschlüssige Verklebung zu erreichen, muss ein schwindfreies Epoxydharz für die Klebung verwendet werden. Lösungsmittelhaltige thermoplastische Klebstoffe besitzen zwar ausreichend Klebekraft, können aber auf Grund ihres bei der Trocknung auftretenden Volumenverlustes die Dübel nicht ausreichend verankern. Die Wahl eines Epoxydharzes bedeutet jedoch, dass die Klebung irreversibel sein wird. Verwendet man nun Stahldübel, wird es sehr schwierig, diese jemals wieder entfernen zu können. Auch daher wurden Glasfaserdübel ausgewählt, da sie, falls nötig, wieder ausgebohrt werden können und wenigstens eine teilweise Reversibilität gewährleisten.

Damit das flüssige Epoxydharz nicht zu stark in die Poren des Steins eindringt und wenn möglich nur in die von den Dübellöchern zugänglichen Risse fliesst, sollen dem vorpolymerisierten Epoxydharz Glashohlkugeln beigemischt werden. Die Glashohlkugeln geben dem Klebstoff die für die Verarbeitung gewünschte Konsistenz. Die Eindringtiefe in die Gesteinsporen wird vor allem mit dem Polymerisationsgrad des Epoxydharzes gesteuert. Die dadurch erhöhte Viskosität verhindert, dass das Epoxydharz durch Kapillarkräfte an die Oberfläche des Objektes fliesst und dort irreversible Flecken verursacht.

Diejenigen Risse welche nur unzureichend oder gar nicht mit der Verschliessung der Dübellöcher gesichert werden können, müssen zusätzlich verklebt werden. In diesem Fall soll auf die Verwendung von Epoxydharz verzichtet werden, da eine komplett kraftschlüssige Verklebung in diesem Fall nicht nötig ist. Die Klebung der Risse soll reversibel bleiben, um zukünftige restauratorische Eingriffe nicht zu verhindern. Der zu verwendende Klebstoff muss ausreichend viskos und konzentriert sein, damit bei der Trocknung trotz Volumenverlust die Risse ausreichend verfüllt werden können. So entstehen starke Klebstoffbrücken, welche die Risse ausreichend festigen.

8. Umsetzung des Ausstellungskonzeptes

Aus den bereits in Punkt 5.3.1. erwähnten Gründen soll das Objekt wieder als Ganzes in der permanenten Ausstellung des Museums in senkrechter Position präsentiert werden. Hierfür soll im Folgenden eine geeignete Lösung gefunden werden.

8.1. Wahl des Befestigungssystems

Bevor das Relief in seine vier Teilfragmente zerlegt worden ist, waren diese untereinander mit acht Dübeln (vermutlich vierkant Messingdübel) verbunden. Das Relief war im Kunsthaus Zürich mit grosser Wahrscheinlichkeit mit Winkeleisen an der Wand befestigt worden (siehe Abbildung 87). Diese Ausstellungsweise ist für gut erhaltene und stabile Reliefplatten vermutlich die einfachste und beste Methode.

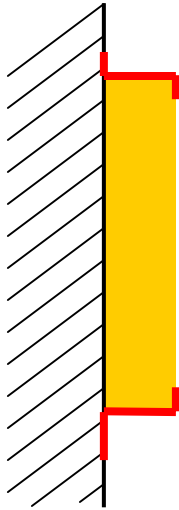


Abbildung 87: Meist übliche Befestigungsmethode eines Reliefs an der Wand.

Für das Relief kommt diese Ausstellungsart wegen seines heutigen Zustands nicht mehr in Frage. Eine direkte Befestigung an der Wand ist im Prinzip nur dann möglich, wenn die vier Teilplatten untereinander wieder mit Dübeln verbunden werden. Da aber die Dübellöcher an verschiedenen Orten von parallel zur Oberfläche verlaufenden Rissen oder von wieder geklebten Brüchen durchzogen werden, besteht die Gefahr, dass die erneute Benützung der Dübellöcher zu Ausbrüchen mit schwerwiegenden Folgen für die originale Gesteinsoberfläche führen könnte. Das Gestein im Umkreis der Dübellöcher ist oftmals zu schwach, um durch Dübel verursachte Kräfte aufnehmen zu können. Eine erneute Verwendung der Dübellöcher kommt aus diesen Gründen nicht in Frage.

Will man die Teilfragmente dennoch einzeln direkt auf der Wand mit Winkeleisen befestigen, kann nicht vermieden werden, dass zumindest in der Wagrechten zwischen den oberen und unteren beiden Platten aus technischen Gründen ein Spalt entsteht (siehe Abb. 88 und 89).

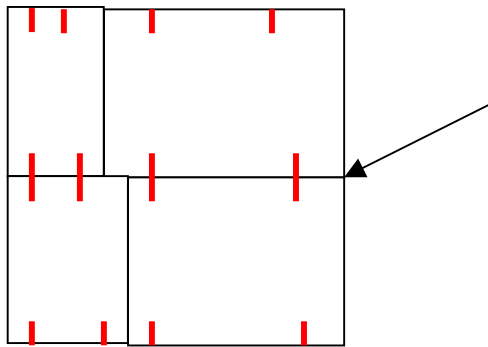


Abbildung 88: Werden die einzelnen Platten getrennt an der Wand mit Winkleisen (rot) befestigt, entsteht in der Mitte des Reliefs in der Waagrechten ein Spalt (Pfeil). Siehe hierzu auch die nebenstehende Abbildung.

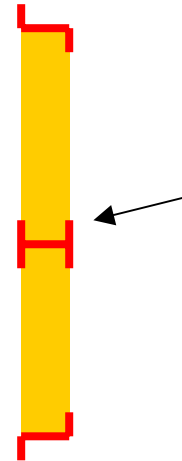


Abbildung 89: Seitenansicht der mit Klammern befestigten Reliefplatten. Selbst wenn die Klammern in Reliefmitte zwecks Platzeinsparung aus Doppel-T-Eisen bestehen sollten, kann ein waagrechtter Spalt nicht verhindert werden.

Selbst wenn in der Mitte des Reliefs Doppel-T-Träger für die Befestigung der Platten verwendet werden, welche den Spalt auf ein Minimum reduzieren würden, ist dies für die Ästhetik des Objektes von grossem Nachteil. Das Relief wird so in der Mitte zweigeteilt, was das Gesamtbild negativ beeinflussen würde. Diese Lösung für die Montage des Objektes wurde daher verworfen. Abgesehen davon, dass es sich um ein archäologisches Objekt handelt, ist das Relief auch von kunstgeschichtlichem Interesse und ein Kunstobjekt. Hinzu kommt, dass ein waagrecht verlaufender Spalt in der Mitte des Reliefs in ägyptischer Zeit nie existierte und das Objekt zumindest teilweise entfremden würde. Eine solche Ausstellungsweise ist daher nicht zufrieden stellend und es wäre wahrscheinlich besser, die momentan ausgestellte Kopie an ihrem Platz zu belassen und das Original im Depot des Museums aufzubewahren. Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, die Platten untereinander zu verkleben. Da es sich aber bei den Verbindungsstellen nicht um Brüche sondern um originale Blockfugen handelt, bestehen nicht sehr viele Kontaktpunkte. Zudem sind an den Aussenrändern der Platten zahlreiche kleinere und grössere Fehlstellen vorhanden. Für eine ausreichende Klebung müsste sehr viel Klebstoff aufgebracht werden. Für diese Aufgabe benötigt man einen starken Klebstoff ohne Volumenverlust bei der Trocknung. Daher würde nur Epoxydharz in Frage kommen, was eine irreversible Klebung zur Folge hätte. Bei der Manipulation des Reliefs würde sehr viel Kraft auf die Klebungen ausgeübt werden, was nicht ohne Risiken wäre. Aus diesen Gründen wurde auch diese Option für eine erneute Ausstellung der Reliefplatten verworfen.

Da es nicht möglich ist, die Reliefplatten direkt an der Wand zu befestigen, müssen diese auf einen Träger montiert werden. Der Träger wird danach mit dem auf ihm befestigten Relief mit Winkleisen in üblicher Weise an der Wand im Museum befestigt. Im nächsten Abschnitt soll über die weitere Vorgehensweise gesprochen und das Trägermaterial ausgesucht werden.

8.1.1. Evaluation eines Trägermaterials

Als nächstes wurde mit dem Trägermaterial experimentiert. Zur Debatte stehen eine Trägerplatte der Firma Eternit²⁵¹, eine Schieferplatte der Schiefertafelfabrik Frutigen AG²⁵² und eine Wabenplatte der Flugzeugwerke Emmen²⁵³ (Pilatus Flugzeuge).

Als Eigenschaften sollte die Trägerplatte absolut verwindungssteif, robust und so leicht wie möglich sein. Bewegt oder verbiegt sich der Träger bei der Manipulation des auf ihm fixierten Objektes, können schwerwiegende Schäden am Relief auftreten. Daher ist die Verwindungssteife des Materials unabdingbar. Dieses Kriterium ist bei den drei ausgewählten Trägermaterialien gewährleistet.

Die 26 mm dicke Wabenplatte besteht aus einem sehr leichten Kompositmaterial²⁵⁴ und wird vor allem in der Flugzeugindustrie verwendet, wo leichte, sehr resistente und belastbare Materialien benötigt werden. Der Nachteil dieses Materials liegt lediglich im Preis, welcher mit ca. 2500.- verglichen mit der Schiefer- und Eternitplatte bedeutend höher ist.

Die Eternitplatte wie auch die Schieferplatte wären eine preisgünstige Variante zur Wabenplatte. Jedoch besitzen diese beiden Träger einen wichtigen Nachteil. Dieser besteht darin, dass beide Materialien sehr schwer sind. Eine 20 mm Dicke Eternitplatte (Eterplan plus®) wiegt pro Quadratmeter 40 kg. Da das Trägermaterial absolut verwindungssteif sein muss, sollte die Dicke von 20 mm nicht unterschritten werden.

Die Schieferplatte wäre sogar noch schwerer. Eine 15 mm dicke Schieferplatte wiegt pro Quadratmeter ebenfalls 40 kg. Eine 20 mm dicke Platte von gleicher Fläche wöge rund 53 kg. Nimmt man das Gewicht des Reliefs dazu, käme man auf Gesamthaft 150 kg. Dieses Gewicht ist zu gross. Im Vergleich dazu ist eine Wabenplatte nicht einmal 10 kg schwer.

Aus Gewichtsgründen entschied man sich daher für die teurere Wabenplatte als Trägermaterial für das Relief. Im Folgenden soll darüber diskutiert werden, wie die vier Relieffragmente auf der Wabenplatte als Träger fixiert werden sollen.

8.1.2. Mechanische Befestigung der Platten auf dem Träger

Auf Grund der Machbarkeit wurde eine mechanische Befestigung der Platten ausgeschlossen. Dies ist nur möglich, wenn das Objekt von hinten her auf dem Träger fixiert wird. Hierfür müsste man das Relief mehrmals anbohren, um Gewindestangen im Stein zu verankern. Danach könnte das Relief mit Hilfe von Muttern auf dem Träger fixiert werden. Es scheint jedoch nicht ratsam, in das Objekt zusätzlich Löcher zu bohren, da die Integrität des Objektes wenn möglich gewahrt bleiben sollte. Des

²⁵¹ Erhältlich bei Eternit® AG, CH-8867 Niederurnen, www.eternit.ch, Tel. : 055 617 13 56.

²⁵² Erhältlich bei Schiefertafelfabrik Frutigen AG, Lötschbergstr. 18, 3714 Frutigen, Tel. : 033 671 13 75.

²⁵³ Erhältlich bei Pilatus Aircraft Ltd., 6371 Stans, www.Pilatus-aircraft.com, Tel. : 041 619 61 11.

²⁵⁴ Die Wabenplatte wie sie bei den Flugzeugwerken in Emmen erhältlich ist, besteht aus einer dünnen Boden- und Deckplatte aus Karbonfaser, welche in der Mitte ein Wabenkörper aus Aluminium besitzt. So erhält man ein ausgesprochen stabiles Material bei sehr wenig Gewicht.

Weiteren würde auf den Gewindestangen ein Teil des Gewichtes des Reliefs lasten, was wahrscheinlich erneut zu Spannungen im Stein führen würde.

8.1.3. Verkleben der Platten auf dem Träger

Da nach ersten Abklärungen fest stand, dass das Objekt nicht mechanisch auf dem Träger befestigt werden sollte, wurde eine Lösung gesucht, um die Reliefplatten mit der Wabenplatte zu verkleben.

Das Prinzip der Verklebungsweise soll mit einer einleitenden Darstellung näher gebracht werden (siehe Abb. 90):

das Relief mit einem thermoplastischen Harz vorgängig isoliert. So kommt das Epoxdharz nicht in direkten Kontakt mit dem Stein.

2. Um den Träger wird ein Rahmen aus Aluminium angebracht, welcher das Relief vor allem am unteren Rand abstützt und den Grossteil des Gewichtes auffängt, wenn das Objekt an der Wand hängt. Liegt das Relief direkt auf dem Rahmen auf, gibt es zwischen dem Rahmen und dem Objektrand nur wenige Kontaktpunkte, da der untere Rand uneben ist. So lastet das Gewicht des Reliefs auf wenigen Punkten auf dem Rahmen. Dies kann zu Beschädigungen führen. Damit das Relief nicht direkt auf dem Rahmen aufliegt, wird zwischen Rahmen und Relief eine reversible Ergänzungsmasse eingebracht um das Gewicht des Objektes gleichmässig auf den Rahmen zu verteilen und das Relief zu schonen.

3. Die Reversibilität spielt eine wichtige Rolle. Sollte es zu einem späteren Zeitpunkt nötig sein, das Relief von der Trägerplatte zu entfernen, wird als erster Schritt der mit dem Träger verklebte Rahmen abgetrennt werden. Danach kann mit einer Schnursäge die Epoxdharzklebmasse zersägt und so der Träger vom Relief getrennt werden. Hier ist es wichtig, dass die Distanzhalter ausreichend dick sind und aus einem Material bestehen, welches leicht zertrennt werden kann. Ist die Klebung mit Distanzhaltern ausreichend dick, besteht beim Zersägen nicht die Gefahr, dass in den Stein geschnitten wird. Nachdem der Träger los geschnitten wurde, wird das auf dem Objekt verbleibende Epoxdharz mit einem Skalpell oder einem Stechbeitel auf ca. 1-2 mm Dicke herunter gearbeitet. Nun werden in Aceton getränkte und mit Haushaltsfolie abgedeckte Kompressen auf die Epoxdharzschicht angelegt und für längere Zeit dort belassen. Die Haushaltsfolie dient dazu, dass das Aceton nicht zu schnell verdunstet. Begonnen wird mit dieser Prozedur vom Rand des Reliefs aus. Das Aceton löst nach einer gewissen Zeit die Isolationsschicht an und das restliche Epoxdharzgemisch kann vom Stein entfernt werden. Auf diese Weise erhält man trotz der Verwendung eines nicht reversiblen Klebers eine reversible Klebung.

8.1.4. Untersuchungen zur Klebekraft des Isolationsfilmes

Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, ob eine Isolierung mit einem Film aus Paraloid® B 72 sinnvoll und aus Sicherheitsgründen für das Objekt vertretbar ist. Als erstes soll eine Liste erstellt werden auf welcher die einzelnen Vor- und Nachteile aufgelistet werden. Danach werden die einzelnen Punkte genauer diskutiert und eine Schlussfolgerung für die weitere Vorgehensweise gezogen.

Für eine Isolierung spricht:	Gegen eine Isolierung spricht:
Reversibilität der Klebung.	Nicht ausreichende Klebekraft des Isolationsfilmes aus Paraloid® B72. Die Kompatibilität von Paraloid® B72 mit Epoxdharz ist nicht bekannt. Wenn Paraloid® B72 unter Belastung verformbar und kaltfliessend ist, stellt dies eine Gefahr dar. Bei der zu klebenden Fläche handelt es sich nicht um eine originale Gesteinsoberfläche.

Tabelle 19: Mögliche Vor- und Nachteile einer Isolierung mit Paraloid B72.

Für eine Isolierung der Klebefläche spricht nur ein Argument. Es handelt sich hierbei um die viel diskutierte Reversibilität. In der Vergangenheit wurde viel von Reversibilität gesprochen und dies auch in Situationen, in welchen dies nicht sehr realistisch war. Dies gilt im Speziellen für konsolidierende Massnahmen, bei welchen eine Reversibilität nur bedingt möglich oder nicht realisierbar ist. Reversibilität soll immer das Ziel einer Intervention sein. Es ist jedoch wichtig, dass einem die Grenzen dieses Vorsatzes bewusst sind. Ebenso muss man sich darüber im Klaren sein, dass es auch andere wichtige Kriterien gibt, welche mit der Reversibilität teilweise in Widerspruch stehen. In solchen Fällen muss abgewogen werden, welcher Lösungsansatz für das Objekt am besten ist. In gewissen Situationen kann es daher sinnvoll und nötig sein, auf die Reversibilität einer Behandlung bewusst zu verzichten. Grundsätzlich soll eine reversible Behandlung des Objektes angestrebt werden, um zukünftige Interventionen am Objekt nicht zu behindern oder gar zu verhindern.

In der vorhandenen Situation wird eine ausreichende Klebekraft des verwendeten Klebstoffes benötigt, um die Sicherheit des Objektes zu gewährleisten. Dies kann im Widerspruch mit der Reversibilität stehen. Auf dieses Problem soll noch eingegangen werden. Für die Klebung der Teilplatten auf die Trägerplatte muss ein Klebstoff verwendet werden, welcher keinen oder nur einen sehr geringen Schwund aufweist. Auf Lösungsmittel basierende Klebstoffe kommen daher nicht in Frage und die einzigen zur Verfügung stehenden Produkte sind Polyester- oder Epoxydharze. Die einzige Möglichkeit, eine reversible Klebung zu erhalten ist es, einen Isolationsfilm aus einem reversiblen Harz zwischen dem Stein und der eigentlichen Klebung aus einem Polyester- oder Epoxydharz aufzutragen. Als Harz wird Paraloid® B72 vorgeschlagen.

8.1.4.1. Untersuchung zur Reversibilität und Klebekraft

Wieso soll in diesem speziellen Fall überhaupt eine reversible Behandlung angestrebt werden? Da es sich hier um eine Klebung handelt, ist eine reversible Intervention durchführbar. Klebungen bilden eine Behandlungsart, welche häufig reversibel durchgeführt werden können, falls dies erwünscht ist. Reversible Klebungen schonen das Objekt und bewahren dessen Integrität, da beim Entfernen der Klebung das Objekt nur wenig oder gar nicht beschädigt wird und keine oder nur wenig Rückstände auf dessen Oberfläche verbleiben. Hinzu kommt, dass bei einer zukünftigen Intervention keine Probleme entstehen und die Klebung auf relativ elegante Art und Weise rückgängig gemacht werden kann.

Gegen eine reversible Klebung spricht in erster Linie die Sicherheit des Objektes. In diesem Punkt konkurrieren sich die Reversibilität und die benötigte Klebekraft. Ist diese zu schwach, droht das Objekt nach vorne zu kippen und zu Boden zu fallen. Das Objekt wäre für den Preis einer reversiblen Klebung unwiederbringlich zerstört. Ein anderer Aspekt ist, dass man nicht weiss, inwiefern Paraloid® B72 und Epoxyd- oder Polyesterharze kompatibel zueinander sind. Falls sich das Paraloid® B72 unter Spannung verformt oder zu Kaltfluss neigt, kann dies ebenfalls ein Sicherheitsrisiko darstellen. Zudem

würde sich das Objekt dadurch auf der Trägerplatte verschieben, was jedoch auf keinen Fall eintreten darf.

Eine irreversible Klebung kann auch deshalb befürwortet werden, da diese auf der Rückseite des Objektes ausgeführt wird. Die Rückseite stellt in keiner Weise eine originale Oberfläche dar, da mit grosser Sicherheit fest steht, dass die Platten während der Bergung im frühen 20. Jahrhundert für den Transport aus Gewichtsgründen mit einer Schnursäge ausgedünnt wurden. Als Gegenargument kann aufgeführt werden, dass diese Oberfläche dennoch Teil des Objektes und dessen Geschichte ist. Man könnte nun argumentieren, dass jegliche Art von Oberfläche eines Objektes, original oder nicht, schützenswert ist und diese daher nicht beschädigt oder gar entfernt werden darf. Dies gilt zumindest so lange, als dass die Oberfläche, wie im Beispiel von korrodiertem Metall, nicht die Lesbarkeit und Interpretation des Objektes beeinflusst.

Des Weiteren dokumentiert die Oberfläche einen Teil der Geschichte des Objektes und beinhaltet daher einen wichtigen Informationswert. Nun könnte jede Intervention am Objekt nach einigen Jahren schützenswert werden, in dem man sie als Objektgeschichte interpretiert und so als erhaltenswert betrachtet. Solange die Intervention nicht eine Gefahr für die langfristige Erhaltung des Objektes darstellt, zukünftige Behandlungen beeinträchtigt, oder die Lesbarkeit und Interpretation des Objektes erschwert, ist diesem Argument auch nichts entgegenzusetzen. Ob die Rückseite des Reliefs als schützenswert betrachtet wird oder nicht, bleibt Interpretationssache und kann verschieden ausgelegt werden.

Der wichtigste zu diskutierende Punkt ist sicherlich, ob die Klebekraft der Klebung mit Isolationsfilm ausreichend ist, um das Objekt nicht in Gefahr zu bringen. Nebst eigenen Versuchen wurde hierfür auch vergleichende Literatur zu Rate gezogen.

Wichtiger Bestandteil der Trägerplatte ist der 5 mm dicke Aluminiumrahmen, welcher mit der Trägerplatte verklebt wird und den Grossteil des Gewichtes des Reliefs aufnimmt. An den Seitenwänden und an der Oberkante des Reliefs soll die Verbindung zum Rahmen mit Hilfe einer Ergänzungsmasse aus feinem Quarzsand und einem reversiblen Kunstharz gewährleistet werden.

Idealerweise sollte die Klebung ausreichend stark, flexibel, reversibel und einfach in der Verarbeitung sein. Epoxydharze sind sehr klebestark, jedoch gar nicht oder nur sehr bedingt reversibel. Sie wurden speziell dafür entwickelt, sehr resistent zu sein. Epoxydharze sind nicht löslich, sondern lassen sich nur mit sehr starken Lösungsmitteln quellen. Ein Beispiel hierfür ist Methylen Chlorid welcher zudem als nicht ungefährlich für die Gesundheit eingestuft wird.²⁵⁵

Bis anhin wurden die negativen Eigenschaften der Epoxydharze bezüglich ihrer Reversibilität zugunsten ihrer Klebekraft und Stabilität akzeptiert. Es wird dabei ausser Acht gelassen, dass die Klebekraft dieser Harze die tatsächlich benötigte Stärke der Klebung um ein Vielfaches übersteigt.

²⁵⁵ PODANY, 2001, S17.

Dies bestätigen Berechnungen für eine Klebung eines im rechten Winkel abstehenden Armes aus Marmor.²⁵⁶ Selbstverständlich sollte aus Sicherheitsgründen die Klebung die theoretischen Anforderungen übersteigen. Es wurde jedoch errechnet, dass die mit Epoxydharz ausgeführte Klebung des Marmorarmes dem ca. 890 fachen der erforderlichen Klebekraft entspricht.²⁵⁷ Selbst bei Berücksichtigung von Sicherheitsmargen ist diese Klebung viel zu stark. Beim Versagen der Klebung wird der Bruch nicht im Klebstoff oder an der Naht zwischen Kleber und Stein sondern im Stein selbst stattfinden.

Wird nun eine Isolationsschicht aus Paraloid® B72 auf den Stein aufgetragen und danach die Bruchstelle mit einem Epoxydharz geklebt, ist es logisch, dass der schwächste Punkt der Klebung der Film aus Paraloid® B 72 sein wird und diese von dessen Klebekraft abhängig ist.

Paraloid® B72 besitzt seine Glasübergangstemperatur bei 37-41° C und kann sich unter Spannung verformen und bewegen. Ein Reißen des Filmes ist unwahrscheinlich, jedoch scheint es möglich, dass der Film unter Stress kalt fließt. Eine über die Jahre sich langsam bewegende Klebung ist nicht tragbar. Genaue Untersuchungen wurden hierzu jedoch noch nicht ausgeführt.²⁵⁸ Da die Glasübergangstemperatur von Paraloid® B72 jedoch relativ nahe bei der Raumtemperatur liegt, ist es durchaus möglich, dass das Produkt diese Probleme aufweist. Für die Problematik des Reliefs ist der Kaltfluss und das Kriechen von Paraloid® B72 weniger wichtig, da das Hauptgewicht vom Aluminiumrahmen getragen wird und die Klebung somit nicht konstant unter Spannung steht. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass die Temperatur in den Museumsräumlichkeiten 30° C in den Sommermonaten nicht übersteigt.

Untersuchungen, welche reine Epoxyd- und Paraloidklebungen und Klebungen mit einem Isolationsfilm aus Paraloid® B72 auf Scherkräfte und Reissfestigkeit testeten, ergaben interessante Resultate.²⁵⁹ Es wurde festgestellt, dass Klebungen von Marmorproben mit einem Epoxydharz und einem Isolationsfilm aus zwei Schichten Paraloid® B72 22% in Aceton, die Anforderungen bei weitem überstiegen. Des Weiteren waren die Klebungen dank dem Isolationsfilm komplett reversibel.²⁶⁰

Die Klebung von Kalkstein mit Polyesterharzen unter der Verwendung eines Isolationsfilmes aus Paraloid® B72 wurde bereits erfolgreich durchgeführt und in der praktischen Anwendung beschrieben.²⁶¹

Auf das Problem der Kompatibilität von Paraloid® B72 mit Polyester- oder Epoxydharzen konnte nicht eingegangen werden, da hierfür keine treffende Literatur gefunden werden konnte. In den beiden Artikeln, welche Paraloid® B 72 auf die Eignung als Isolationsfilm für Polyester- und

²⁵⁶ PODANY, 2001, S18.

²⁵⁷ *Dito.*

²⁵⁸ PODANY, 2001, S28.

²⁵⁹ PODANY, 2001, S15-33.

²⁶⁰ PODANY, 2001, S25-27.

²⁶¹ GARLAND, 1995, S1-9.

Epoxydharzklebungen untersuchen, wird diese Frage nicht erläutert. Dies bedeutet jedoch nicht, dass diesbezüglich kein Problem vorhanden sein könnte.

Zusammenfassend gesehen kann eine Klebung des Objektes mit dem Auftrag eines Isolationsfilmes aus Paraloid® B72 ausgeführt werden, ohne dass dabei das Objekt einem Sicherheitsrisiko ausgesetzt wird. Der Rahmen aus Aluminium und die Verbindung des Rahmens mit den Seitenwänden des Reliefs durch eine reversible Ergänzungsmasse tragen zudem das ihrige für eine gefahrlose Ausstellung des Objektes bei. Eine reversible Klebung ist demnach möglich ohne dass Kompromisse eingegangen werden müssen.

Im Folgenden wurde mit einem Test untersucht, ob die Verwendung eines Epoxydharzes mit Isolationsfilm aus Paraloid® B72 realistisch ist. Hierfür wurde auf dem Versuchsstein (Pierre des Lens) mit Probestücken einer Wabenplatte experimentiert.

8.1.5. Klebetest und Vorgehensweise

Zu Beginn wurde ein Abschnitt einer Wabenplatte in 4.6 x 4.6 cm grosse Stücke zersägt (siehe Abb. 91 und 92). Danach wurde die später zu beklebende Oberfläche mit Schleifpapier (80) angeraut. Daraufhin wurde die Oberfläche mit dem Epoxydharz Araldit 2020 bestrichen. Danach streute man Quarzsandkörner auf die Oberfläche. Dies ergab eine relativ raue und unebene Oberfläche (siehe Abb. 92). Dies verlieh dem später aufgetragenen Klebstoff eine optimale Klebfläche, in welcher sich dieser verzahnen kann. Durch den Auftrag an Sandkörnern wurde die Klebefläche und somit die Haftung erhöht.



Abbildung 91: Unbehandelter Abschnitt einer Wabenplatte der Flugzeugwerke Emmen.

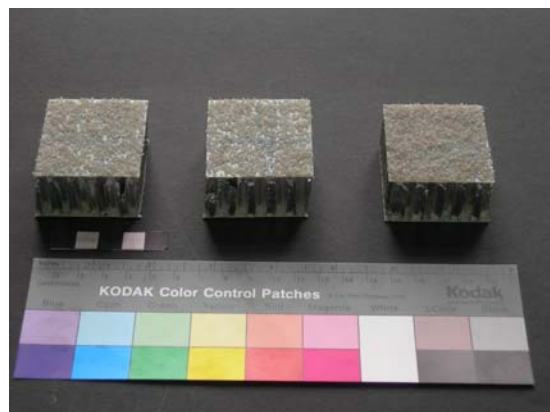


Abbildung 92: Mit Araldit 2020 bestrichene und mit Quarzsandkörnern bestreute Probestücke.

Als eigentlicher Klebstoff diente ein Gemisch aus Araldit 2020 und Glashohlkugeln²⁶². Auf 13 Gramm angemachtes Harz (10g Harz und 3g Härter), wurden 3 Gramm Hohlglaskügelchen hinzugefügt. Das

²⁶² Araldit 2020 (XW 396) und Microballons MB 300 weiss, gekauft bei : Bolleter & Co. AG, Brühlstrasse 29, CH-9320 Arbon, Tel. : 071 446 19 52

Resultat war eine zähflüssige Masse, welche in Farbe und Konsistenz dem Schaum von Schokokussfüllungen glich. Bevor die Hohlglasskugeln hinzugefügt wurden, wurde das Harz für 2 Stunden stehen gelassen um ein wenig zu polymerisieren und somit dickflüssiger zu werden. Der resultierende Schaum konnte aber nicht einfach auf die Probekörper aufgetragen werden, da das Gewicht des Steines diesen einfach weg gedrückt hätte. Daher wurden auf die Probekörper Distanzhalter aus Balsaholz geklebt, welche auf dem Original zusätzlich die Aufgabe haben die Reliefplatten aufeinander einzunivellieren. Die Balsafragmente wurden aus einer 5 mm dicken Balsaplatte ausgeschnitten und danach mit Paraloid® B 72 auf die Probekörper geklebt (siehe Abb. 93).

Der Schaum hat ausreichend Klebekraft, um das Gewicht des Reliefs zu tragen. Gleichzeitig kann der Klebstoffschaum falls nötig fast mühelos zersägt werden. Für ein problemloses Sägen hilft die Dicke des Schaums, welche verhindert, dass beim Sägen aus Versehen in den Stein geschnitten wird. Als Abstandhalter wurde Balsaholz verwendet, da sich dieses ebenfalls leicht zersägen lässt und dennoch ausreichend Stabilität besitzt.

Nachdem die Abstandhalter aus Balsa auf die Probekörper aufgeklebt waren, bereitete man die Steinoberfläche vor. Der Stein wurde für eine Klebung mit 3% Paraloid B72 in Aceton isoliert. Für die zweite Klebung isolierte man den Stein zuerst mit zwei Aufträgen aus Paraloid B72 3% in Toluol. Danach wurde die Oberfläche mit zwei Schichten Paraloid B72 10% in Aceton isoliert und der Pinselauftrag gut verstrichen. Die Oberfläche glänzte nun leicht und die Poren des Steines waren nun mehr oder weniger verschlossen (siehe Abb. 94).

Durch die lösliche Isolationsschicht aus Paraloid® B72 bleibt die Klebung reversibel und der Schaum aus Epoxydharz kann relativ problemlos wieder entfernt werden. Es besteht hingegen die Befürchtung, dass die Isolationsschicht die Klebekraft beeinträchtigen könnte. Denn dies ist der schwächste Punkt, da die hohe Klebekraft des Epoxydharzes nicht im direkten Kontakt mit dem Stein ist, sondern sich dazwischen ein Acrylharzfilm befindet, welcher weit weniger Klebekraft besitzt. Es besteht so die Gefahr, dass die Klebung bei hoher Belastung in der Isolationsschicht nachgibt und sich der Stein von der Trägerplatte löst. Aus diesem Grund wurde die erste Klebestelle nur sehr schwach isoliert, um die Klebung so wenig wie möglich zu schwächen. Dafür geht die Reversibilität mit hoher Wahrscheinlichkeit verloren.



Abbildung 93: Vorbereitete Probeträger mit 5 mm dicken Distanzhaltern aus Balsa.



Abbildung 94: Vorbereitete Steinplatte. Rechts ist die mehrfach isolierte Fläche und links die nur schwach isolierte Fläche erkennbar.

Nach den getroffenen Vorbereitungen wurde das zur Klebung verwendete Harz-Glashohlkugelmisch auf die Träger aufgespachtelt und mit dem Stein verklebt (siehe Abb. 95).



Abbildung 95: Mit dem Stein verklebte Wabenplattenfragmente.

Nach der Klebung wurde das Ganze für 4 Tage zur Aushärtung stehen gelassen. Danach wurde als erstes der Probekörper angesägt, bei welchem der Stein nur sehr schwach isoliert wurde. Das Harz-Hohlglaskugelmisch wurde mit einer Metallsäge angesägt. Nach relativ kurzer Distanz (ca. 1.5 cm) wurde mit dem Sägen angehalten. Danach führte man einen Stechbeitel in den entstandenen Schlitz ein und übte eine so starke Hebelkraft wie möglich auf die Klebung aus, um zu sehen, an welcher Stelle diese nachgibt. Die Klebung gab nach sehr starker Kraftausübung zwischen der Wabenplatte und dem aufgetragenen Epoxydharzfilm nach (siehe Abb. 96 und 97).



Abbildung 96: Nach dem Abbrechen der Wabenplatte verblieben das Epoxydharz-Hohlglaskugelmisch, die Sandkörner und die Abstandhalter aus Balsaholz auf dem Stein.

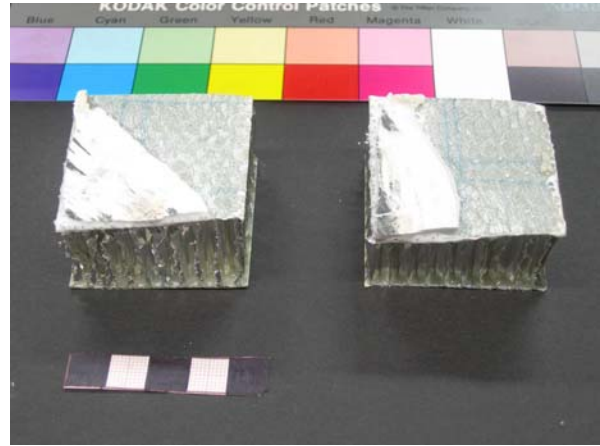


Abbildung 97: Die abgebrochenen Wabenplattenfragmente sind deformiert. Teile der Oberfläche der Wabenplatte wurden mit abgerissen. Nur der angesägte Teil des Epoxydharzschaums verblieb auf der Gesteinsoberfläche.

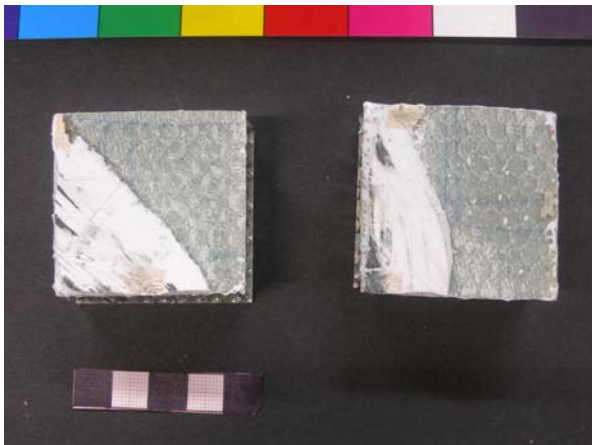


Abbildung 98: Auch der zweite Probeträger brach zwischen dem Epoxydharzfilm und der Oberfläche der Wabenplatte ab.

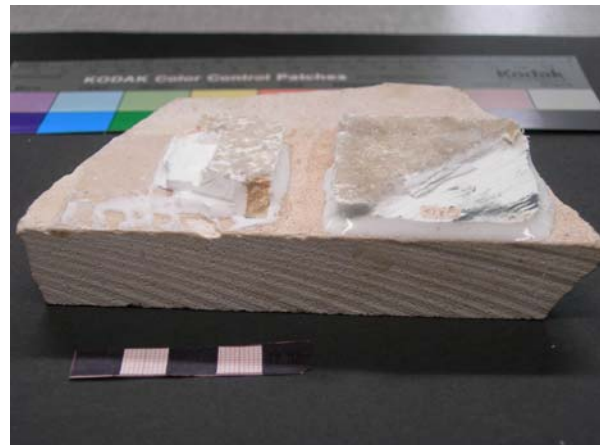


Abbildung 99: Es zeigt sich dasselbe Bild nach dem Losbrechen. Dies unabhängig davon, wie stark die Oberfläche isoliert wurde.

Auch das zweite Wabenplattenfragment brach zwischen der Oberfläche der Wabenplatte und dem als erstes aufgetragenen Epoxydharzfilm ab. Die Sandkörner verblieben im Epoxydharzschaum. Die Oberfläche der Wabenplatte wurde mit angerissen wobei auch Teile des Epoxydharzfilmes auf der Oberfläche verblieben (siehe Abb. 98 und 99).

Der Bruch verläuft demnach nicht exakt zwischen der Oberfläche der Wabenplatte und dem Epoxydharzfilm. Dies deutet daraufhin, dass zwischen dem Epoxydharz und der Trägeroberfläche trotz des Bruches eine gute Haftung bestand. Wäre der Träger einfach ohne jegliche Beschädigung seiner Oberfläche vom Epoxydharzfilm abgebrochen, hätte man von einer beeinträchtigten Haftung ausgehen können. Erstaunlich ist, dass die Isolierung der Steinoberfläche, unabhängig davon wie stark diese isoliert wurde, keine negative Auswirkung auf die Klebung hatte. Der Schwachpunkt lag demnach nicht zwischen dem Paraloid® B72 und dem Epoxydharz.



Abbildung 100: Stechbeitel und Gummihammer welche verwendet wurden um die auf dem Stein verbleibende Epoxydharzmasse herunter zu arbeiten.



Abbildung 101: Ausgedünnte Epoxydharzmasse. Diese ist hier nur noch ca. 1 mm dick.

Die auf dem Stein verbliebene Epoxydharzmasse wurde zuerst mit einem Stechbeitel herunter gearbeitet (siehe Abbildung 100 und 101). Als die verbleibende Schicht dünner zu werden begann, wurde das Skalpell verwendet. Die Masse wurde bis auf 1 mm ausgedünnt. Danach wurden Kompressen mit Watte angelegt. Auf die Watte wurde Aceton aufgetragen und diese danach auf das Epoxydharz gelegt. Damit das Aceton nicht zu schnell verdunstet, wurde das Ganze mit Haushaltsfolie abgedichtet. Nach ca. 20 Minuten wurde die Kompresse entfernt. Bei der Probe, bei welcher der Stein gut isoliert wurde, liess sich die verbleibende Epoxydharzschicht entfernen, ohne Rückstände auf der Oberfläche zu hinterlassen. Dies war möglich, da von der Seite her Aceton einzog und das Paraloid anlöste. Auf diese Weise konnte die Klebung rückgängig gemacht werden und diese erwies sich als vollkommen reversibel. Lediglich ein paar wenige Gesteinspartikel verblieben im Epoxydharz und wurden mit abgelöst. So entstand eine minimale Beschädigung der Gesteinsoberfläche. Die Epoxydharzschicht hingegen welche auf der nur sehr schwach isolierten Gesteinsoberfläche aufgebracht wurde, konnte mit Hilfe der Kompressen nicht wieder entfernt werden. Das Epoxydharz konnte lediglich bis auf die Oberfläche abgeschabt werden, verblieb aber im Stein (siehe Abbildung 102 und 103).



Abbildung 102: Auf der gut isolierten Fläche rechts liess sich das Epoxydharz vollständig entfernen. Links konnte das Harz hingegen nur bis auf die Oberfläche abgeschabt werden und verblieb im Stein.



Abbildung 103: Die ausgedünnten ca. 1 mm dicken Epoxydharzschichten nach dem Ablösen. Zu sehen ist, dass einzelne Gesteinspartikel der Oberfläche mit abgelöst wurden. Diese Beschädigung ist jedoch gering und ist sehr wahrscheinlich auf eine nicht ganz vollkommene Isolierung zurück zu führen.

8.2. Weiteres Vorgehen

Als nächstes wurden die vier Platten wieder zusammengeführt um zu sehen, welche Masse die Trägerplatte haben sollte und wie die Distanzhalter ausgelegt sein müssen, um die Platten auf ein einheitliches Niveau zu bringen (siehe Abb.104).

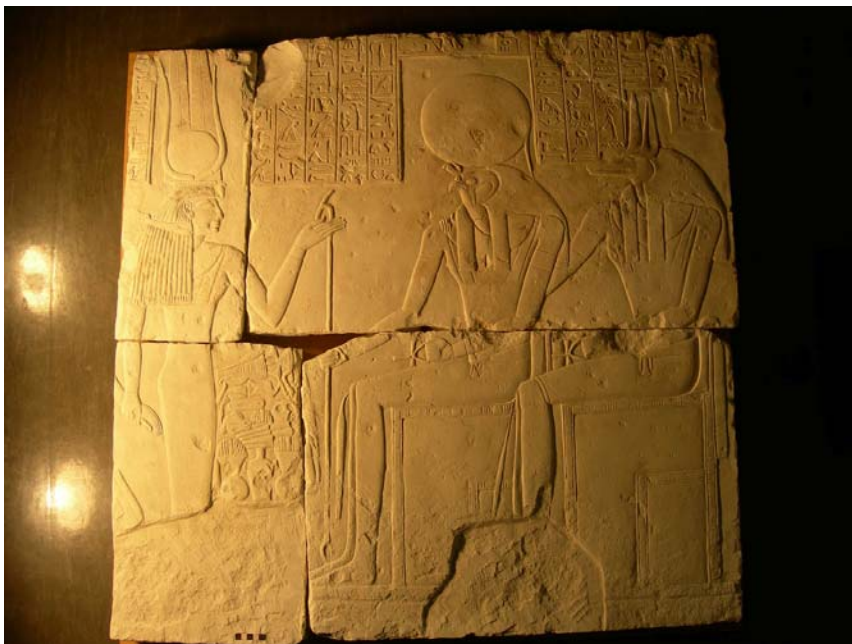


Abbildung 104: Zusammenführung und Angleichung der Reliefplatten mit Hilfe von Distanzhaltern.

Die Abmessungen ergaben, dass die Trägerplatte die Masse 1080 x 1100 mm haben muss. Um die Wabenplatte kommt ein 5 mm dickes Aluminium-Winkelprofil, welches in den Ecken verschweisst ist

und mit der Trägerplatte verklebt ist. Die Aussenhöhe des Profiles beträgt 65 mm. Nach Abzug der 26 mm der Wabenplatte plus 5 mm der Distanzhalter plus 5 mm der Profildicke, verbleiben ca. 29 mm Höhe auf welcher das Relief abgestützt werden kann.

Das Fragment 1 liegt am oberen Rand im Vergleich zu Fragment 2 ca. 3 mm zu tief. Im Allgemeinen sind die Rückseiten der Platten nicht eben und leicht unterschiedlich dick. Um das Oberflächenniveau auszugleichen reicht es aus, wenn das Fragment 1 am Kopf 3 mm angehoben wird. Als Distanzhalter werden pro Platte mehrere 5 mm dicke Balsaplatten mit einer Fläche von 5 x 5 mm verwendet. Selbstverständlich werden die Platten vor dem Kleben noch einmal auf dem Träger verlegt, um sicher zu stellen, dass alles seine Richtigkeit hat. Für den Klebevorgang werden die Platten aus praktischen Gründen einzeln verklebt.

9. Vorgehen und Behandlung

Die Arbeiten am Objekt wurden in verschiedene Schritte eingeteilt. Diese sehen wie folgt aus:

1. Behandlung der Dübellöcher
2. Ergänzungen für die Sicherung des Objektes
3. Behandlung grosser Risse und Brüche
4. Klebung von Schollen und Schuppen
5. Ästhetische Restaurierungsmassnahmen
6. Verkleben der Platten mit dem Träger

9.1. Behandlung der Dübellöcher

Als Dübel wurden Glasfaserdübel²⁶³ mit Durchmessern von 16 und 18 mm verwendet. Diese schnitt man auf die Länge der Dübellöcher zu und achtete darauf, dass die Dübel um ca. 5 mm kürzer waren als die Löcher. Dies erlaubte ein problemloses Versenken derselben. Je nach Beschaffenheit der Dübellöcher wurden die Dübel falls nötig angeschliffen und ihr Durchmesser verringert. An ihrem Ende rundete man die Dübel ab, um ein Verhaken im Stein zu verhindern. An ihrem vorderen Ende wurden sie zentriert angebohrt, um ein Ansetzen des Bohrers zu erleichtern, falls es zu einem späteren Zeitpunkt nötig sein sollte, die Dübel auszubohren. So wird verhindert, dass bei einem Entfernen der Dübel der Bohrer nicht in der Mitte angesetzt wird und/oder abrutschen kann und so die Gesteinsoberfläche beschädigen könnte (siehe Abbildung 106).

Als Klebstoff verwendete man das schwundfreie Epoxydharz Araldit 2020 (früher XW 396) zusammen mit Microballons MB 300 (Glashohlkugeln).²⁶⁴ Das sehr niedrigviskose Epoxydharz wurde zur Erhöhung der Viskosität für zwei Stunden anpolymerisiert und danach mit den Glashohlkugeln vermischt, um ein besser verarbeitbares Produkt zu erhalten. Dabei entstand ein zähflüssiges Gemisch, welches verhinderte, dass das sonst so flüssige Epoxydharz durch Kapillarkräfte auf die Vorderseite des Reliefs wanderte und nicht entfernbare Flecken verursachte. Ausserdem konnte die entstandene Masse problemlos mit dem Spachtel in die Dübellöcher abgefüllt werden. Bei der Verarbeitung musste das Klebstoffgemisch immer noch leicht fließen, damit dieses bei der Einführung des Dübels in das Loch, immer noch problemlos entweichen und vorne aus dem Loch fließen konnte.

Werden die Dübel horizontal in die seitlichen Dübellöcher eingeführt, besteht die Gefahr, dass die Klebstoffmasse herausläuft. Daher wurden die Platten falls möglich in die senkrechte Position

²⁶³ Glasfaserdübel, Suter-Kunststoffe Ag, www.swiss-composite.ch, Bernfeldweg 4, CH-3303 Jegersdorf, Tel. : 0041 (0)31 763 60 60.

²⁶⁴ Araldit XW 396, Microballons MB 300 weiss, Bolleter & Co. Ag, www.bolleter-arbon.ch/, Brühlstrasse 29, 9320 Arbon, Tel. : 0041 (0)71 446 19 52.

gebracht, um die Dübel von oben in die Löcher einführen zu können. Bei den Platten 1, 3 und 4 wurde mit drei Ausnahmen nach diesem Prinzip vorgegangen.

Um die Platten aufstellen zu können, wurden am Rande der Tischplatte zwei grosse Schraubzwingen montiert und ausreichend gepolstert. An diesen wurden danach die aufgerichteten Platten mit Polyethylenschaum und Klebband gesichert (siehe Abbildung 107 und 108).

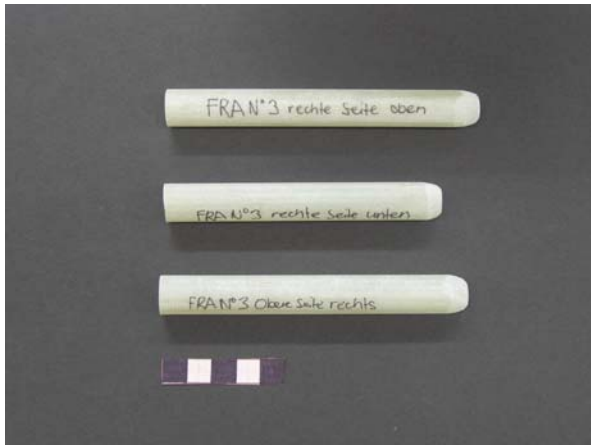


Abbildung 105: Zurechtgeschnittene Glasfaserdübel mit abgerundetem Ende in der Seitenansicht.



Abbildung 106: Dübellöcher von oben. Man sieht die zentrierten Anbohrungen, um ein Entfernen zu einem späteren Zeitpunkt zu erleichtern.



Abbildung 107: Aufgestelltes und gesichertes Fragment 3.



Abbildung 108: Vor dem Anbringen der Dübel wurde die Umgebung der Dübellöcher mit Gummimilch geschützt.

Damit die Gesteinsoberfläche in der Umgebung der Dübellöcher nicht durch Epoxydharz verschmutzt wurden, strich man diese mit Hilfe von Wattestäbchen mit Gummi-Milch ein (siehe Abb. 108).²⁶⁵

Danach wurde die Epoxydmasse mit Hilfe des Spachtels in das Loch gebracht und dieses bis etwa zur Hälfte aufgefüllt. Daraufhin wurde der Dübel mit leichtem Druck in das Loch gestossen und herausquellendes Epoxydharz mit dem Spachtel fortwährend entfernt. Beim Hineinstossen des Dübels wurde durch das herausquellende Harz sichergestellt, dass der Dübel komplett kraftschlüssig

²⁶⁵ Latex Gummi-Milch liquid, Suter-Kunststoffe Ag, www.swiss-composite.ch, Bernfeldweg 4, CH-3303 Jegersdorf, Tel. : 0041 (0)31 763 60 60.

mit dem Stein verklebt wurde und das Harzgemisch in Risse im Innern des Dübellochs gedrückt wurde.

War der Dübel im Loch verankert, wurde das Loch mit dem Spachtel und Wattestäbchen gereinigt und der Latexfilm entfernt (siehe Abbildung 109). Die Entfernung des Latexfilms auf den Seitenwänden gestaltete sich problemlos und ohne Beschädigungen der Gesteinsoberfläche.



Abbildung 109: Fertig geklebtes Dübelloch.

Zwei Dübellöcher der Platte 1 stellten eine spezielles Problem dar, da sie untereinander und auf der Rückseite durch zwei Bohrlöcher verbunden waren (siehe Abb. 110).

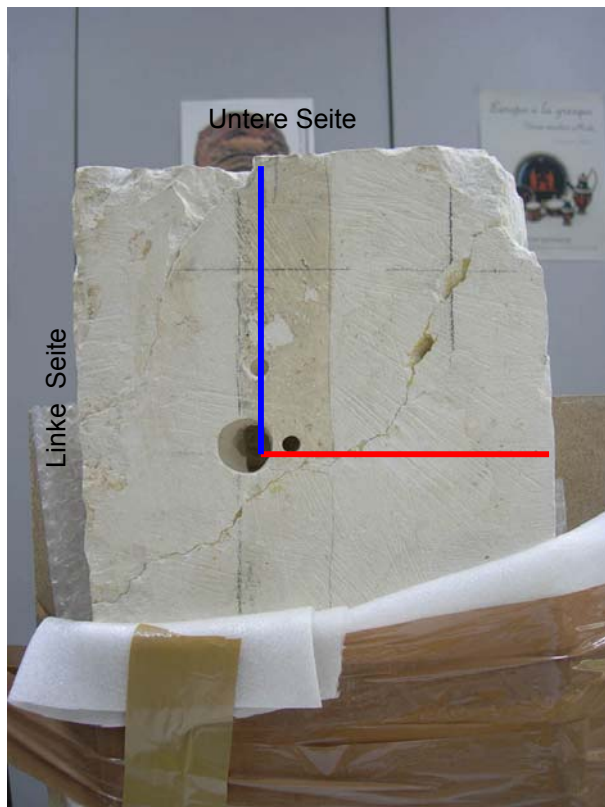


Abbildung 110: Miteinander verbundene Dübellöcher auf Fragment 1. Von der Rückseite her sieht man, wie diese in ihrer Schnittstelle zweifach angebohrt wurden.



Abbildung 111: Dübellöcher nach der Verklebung.

In diesem Fall konnte nicht einfach die Epoxydharzmasse von oben hinein gegeben werden, da diese ansonsten auf der Rückseite zu den beiden Bohrlöchern herausgeflossen wäre. Damit dies nicht geschehen konnte, wurden die Bohrlöcher mit Hilfe von Malerabdeckband²⁶⁶ verschlossen. Daraufhin wurde von oben her Epoxydharzmasse eingefüllt. Als nächster Schritt wurde von oben der erste Dübel eingeführt. Kurz danach begann man auch von der Seite her den nächsten Dübel hinein zu stossen, um zu verhindern, dass der Obere Dübel den Klebstoff einfach zu Seite herausdrückt. So wurde bei der Anbringung des zweiten Dübels von der Seite her ein leichter Gegendruck erzeugt, welcher dem Herausfliessen des von oben heruntergedrückten Klebstoffes entgegenwirkte. Bei der Verklebung traten keine grösseren Probleme auf. Einzig an den Rändern des Bohrloches trat stellenweise Klebstoff aus, was nun als dunkler Bereich zu erkennen ist (siehe Abbildung 111).

Wie bereits erwähnt, wurden insgesamt 3 Dübel der Platten 1, 3, und 4 in horizontaler Lage verklebt. Auch dies geschah ohne Probleme, wobei die Verarbeitung zeitintensiver war, da die Klebung kontinuierlich überwacht werden musste, um zu verhindern, dass der Klebstoff teilweise wieder herauslief. Hier war es besonders wichtig, dass die Viskosität des Klebstoffgemisches stimmte. Ist die Viskosität zu tief, läuft das Produkt aus; ist sie hingegen zu hoch, muss der Dübel mit einem zu hohen Kraftaufwand hineingedrückt werden und es besteht die Gefahr, das Objekt zu beschädigen. Im

²⁶⁶ Als Abdeckband wurde Scotch® 2321 verwendet.

schlimmsten Fall kann der Dübel nicht mehr in seine Position geklebt werden da sich das Klebstoffgemisch auf Grund der zu hohen Viskosität nicht mehr verdrängen lässt.

Die Reliefplatte 2 konnte für die Verklebung nicht aufgestellt werden, da sich die Oberfläche in einem sehr fragilen Zustand befindet. Das Verkleben in horizontaler Lage führte mit Ausnahme des rechten unteren Dübellochs zu keinerlei Problemen. Um in dieser Position den Klebstoff problemlos einführen zu können, wurde eine 50 ml Plastikspritze mit einem aufgesetzten langen Plastikzylinder verwendet. Dieser konnte bis an den Ansatz des Dübellochs eingeführt und das Epoxydharz so injiziert werden. (siehe Abb. 112).

In das rechte untere Dübelloch konnte ungewöhnlich viel Epoxydharzmasse gegeben werden. Dies liess darauf schliessen, dass grössere Risse im Dübelloch vorhanden waren, in welche der Klebstoff abfliessen konnte. Als der Glasfaserdübel schon fast versenkt war, begann sich der Stein zu bewegen. Der Druck beim Hineinstossen des Dübels reichte aus, um die Risse minimal im Durchmesser auszuweiten (siehe Abbildungen 113-116). Dies gab die Bestätigung dafür, dass die Risse in einem weiteren Arbeitsschritt zusätzlich geklebt werden mussten, um ein Ausbrechen von Gesteinsfragmenten zu verhindern (siehe Kap. 9.3. Behandlung grosser Risse).



Abbildung 112: 50 ml Plastikspritze mit Aufsatz, welche für die Injizierung der Epoxydharzmasse in horizontal liegende Dübellöcher verwendet wurde.



Abbildung 113: Rechte Ecke der unteren Seite des Fragmentes 2 vor dem Verkleben des Dübellochs.



Abbildung 114: Rechte Ecke der unteren Seite nach dem Verkleben des Dübelloches. Der Durchmesser der Risse nahm minimal zu (siehe Pfeil).



Abbildung 115: Untere Ecke der Rechten Seite des Fragmentes 2 vor dem Verkleben des rechten unteren Dübellochs.



Abbildung 116: Die selbe Ansicht wie in Abb. 115 nach dem Verkleben. Die Ausdehnung des Rissdurchmessers ist auf der Photographie nicht erkennbar.

Falls eine Entfernung der Dübel zu einem späteren Zeitpunkt nötig werden sollte, sind in der folgenden Tabelle die Tiefen der jeweiligen Dübellöcher angegeben.

Fragment 1	Fragment 2	Fragment 3	Fragment 4
Untere Seite: 16 cm	Untere Seite links: 10 cm	Rechte Seite oben: 14.5 cm	Obere Seite links: 17 cm
Rechte Seite unten: 14.5 cm	Untere Seite Mitte: 12 cm	Rechte Seite unten: 12.5 cm	Obere Seite rechts: 15 cm
Rechte Seite oben: 14.5 cm	Untere Seite rechts: 12 cm	Obere Seite rechts: 13.5 cm	Linke Seite unten: 17 cm
	Linke Seite unten: 17.5 cm	Obere Seite links: 13.5 cm	Linke Seite oben: 17 cm
	Linke Seite oben: 17.5 cm		

Tabelle 20: Tiefen der einzelnen Dübellöcher.

9.2. Ergänzungen für die Sicherung des Objektes

Auf der Rückseite des Fragmentes 3 befand sich im linken oberen Bereich ein grösserer Ausbruch (siehe Abb. 117). An dieser Stelle befand sich zudem ein altes Dübelloch, welches ebenfalls vom Ausbruch betroffen war. Nach dem Einsetzen und Verkleben des Dübels wurde die Gesteinsoberfläche mit zwei Schichten Paraloid® B72 10% in Methylethylketon isoliert. Die Seitenwände wurden mit Gummi-Milch eingestrichen, um diese zu schützen. Danach wurde ein Rahmen aus Knetmasse angelegt. Nun konnte die restliche Fehlstelle mit Gipsmasse aufgefüllt werden. Dies gab dem Stein zusammen mit der Verklebung des Dübels zusätzliche Sicherheit und ebnete die Platte auf der Rückseite wieder auf ein einheitliches Niveau ein (siehe Abb. 118).

Die Isolierung der Gesteinsoberfläche fand statt, damit das vorhandene Wasser im Gips nicht unkontrolliert in den Stein abwanderte. Um die Viskosität der Gipsmasse zu erhöhen und die Abbindungszeit zu verlängern, wurde dem Gips etwas Glutolin® (Methylcellulose) beigemischt. Ein erstes Bearbeiten der Ergänzung fand im lederharten Zustand statt und wurde nach der Trocknung abgeschlossen.



Abbildung 117: Ausbruch auf der Rückseite der linken oberen Ecke des Fragmentes 3.



Abbildung 118: Ergänzter Ausbruch auf der Rückseite des Fragmentes 3.

Eine zweite Ergänzung wurde auf der Rückseite des Fragmentes 4 am linken Rand vorgenommen. An dieser Stelle existierte bereits ein geklebter Bruch. Die Fehlstelle war auch hier im Bereich eines Dübellochs vorhanden. Um der Klebung des Bruchs und des Dübellochs noch mehr Stabilität zu verleihen, wurde hier zu Lasten der Reversibilität auf eine Gipsergänzung verzichtet und die Ergänzung mit dem auch für die Klebungen verwendeten Gemisch aus Glasholkugeln und Araldit® 2020 ausgeführt. Die Vorgehensweise geschah wie bei der ersten Ergänzung (siehe Abb. 119 und 120).



Abbildung 119: Fehlstelle am linken Rand auf der Rückseite des Fragmentes 4.



Abbildung 120: Die selbe Fehlstelle wie bei Abb. 119 in ergänztem Zustand.

9.3. Behandlung grosser Risse

Wie bereits erwähnt befinden sich in der rechten unteren Ecke des zweiten Fragmentes Risse, welche für die Sicherheit des Objektes zusätzlich geklebt werden müssen. Das Verkleben des Dübellochs ist an dieser Stelle alleine nicht ausreichend (siehe Abb. 113- 116). Da sich bei der Einführung des Dübels die Risse in Ihrem Durchmesser leicht ausdehnten, ist davon auszugehen, dass grössere

Fragmente ausbrechen könnten. Um die Risse ausreichend verkleben zu können, musste ein Kunstharz in hoher Konzentration eingebracht werden. Hierfür wurde Paraloid® B72 aus der Tube von HMG verwendet.²⁶⁷ Da die Risse einen Durchmesser von bis zu 1 mm haben und sich grosse Fragmente abzulösen drohen, muss möglichst viel Material in den Stein gebracht werden. In höheren Konzentrationen ist dies von aussen her nicht oder nur bedingt möglich. Daher wurden an geeigneten Stellen auf der Vorderseite 4 Löcher von 3 mm Durchmesser und ca. 3 cm Tiefe gebohrt, welche die Risse im rechten Winkel anschneiden (siehe Abbildungen 121-122). So konnte das Kunstharz in ausreichenden Mengen infiltriert werden. Zudem wurde so die Möglichkeit erhöht, dass sich das Harz gleichmässig verteilt. Vorgängig wurde bei jedem Loch kontrolliert, ob dieses auch eine Verbindung zu den Rissen besitzt. Hierfür wurde mit einer Birne (kleiner Blasebalg) Luft in das Loch geblasen und verifiziert, ob diese bei den Rissen wieder austritt. Bei drei von vier Löchern war dies der Fall. Daraufhin wurden diese Löcher ausgiebig mit MEK benetzt um zu verhindern, dass sich bei der Infiltration auf dem Klebstoff frühzeitig eine Haut bildet und dieser so nicht ausreichend tief in die Risse fliesst. Floss das MEK problemlos ab, war dies zudem ein weiterer Hinweis darauf, dass das Lösungsmittel in Risse oder Hohlräume im Innern des Steines lief. Der eigentliche Klebevorgang verlief problemlos und wurde jeweils dann abgebrochen, wenn der Klebstoff unten aus den Rissen hervorquoll (siehe Abb. 123). Das vierte Loch, bei welchem keine Verbindung zu Rissen oder Hohlräumen festgestellt werden konnte, wurde ohne Behandlung wieder verschlossen.

Die Bohrlöcher wurden nach der Klebung bis etwa 2 mm unterhalb der Oberfläche mit Gips aufgefüllt. Für den Rest wurde aufbewahrtes Bohrmehl mit Glutolin (Methylcellulose) vermischt. Nach dem Austrocknen und Überarbeiten der Ergänzung wurde diese mit Pigmenten und Methylcellulose als Bindemittel leicht retuschiert (siehe Abbildung 124).



Abbildung 121: Bohrung der Infiltrationslöcher.



Abbildung 122: Fertig gebohrte Löcher.

²⁶⁷ Paraloid® B72, HMG Paints Limited, Riverside Works, M40 7RU Manchester. Gekauft bei : Suter-Kunststoffe Ag, www.swiss-composite.ch, Bernfeldweg 4, CH-3303 Jegersdorf, Tel. : 031 763 60 60.



Abbildung 123: Infiltration von Paraloid® B72.



Abbildung 124: Gesteinsoberfläche nach dem Verschliessen der Bohrlöcher.

9.4. Klebung von Schollen und Schuppen

Schollen und Schuppen wurden je nach Grösse mit Primal® AC 33²⁶⁸ in einer 10- oder 30%igen Konzentration geklebt. Dabei wurde das Produkt mit einem feinen Pinsel in die Risse infiltriert (siehe Abbildung 125). Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis der Riss keine Flüssigkeit mehr aufnahm. Danach wurde eine silikonbeschichtete Folie (Melinex®) auf die behandelte Stelle gelegt und mit dem Finger die Scholle oder Schuppe mit leichtem Druck nach unten geklebt. Die Folie diente dazu, dass kein Gesteinsmaterial am Finger kleben blieb. Schon nach kurzer Zeit konnte mit der Druckausübung aufgehört werden und die Scholle oder Schuppe verblieb in der gewünschten Position. Dieses relativ problemlose Kleben der Schollen in ihre ursprüngliche Lage war vor allem möglich, da das in der Emulsion enthaltene Wasser den Stein anweichte. Dies ermöglichte es, die Spannungen in den Schollen und Schuppen zu lösen, ohne dass diese beim Herunterkleben abbrachen oder sich nach der Entlastung der Klebstelle wieder aufrichteten. So war es möglich, mit wenig Aufwand die Klebungen sehr zufrieden stellend ausführen zu können (siehe Abb. 126 und 127). Eine geringfügige Farbveränderung in Rissnähe konnte auch mit Primal® AC 33 nicht verhindert werden, doch sind diese dezent und eine deutliche Verbesserung gegenüber Paraloid® B72. Vor allem die Klebungen in 10% Konzentration lassen fast nichts bis gar nichts erkennen.

Nach dem Verkleben wurden Klebstoffreste an der Oberfläche mit einem in Aceton getränkten Wattestäbchen gereinigt.

Inwiefern die Klebung der Schuppen und Schollen auch eine konsolidierende Wirkung erzielt, ist schwierig zu sagen. Physikalische Voraussetzung hierfür ist, dass die Molekülgrösse des Klebstoffes die Porengrösse des Steines nicht übersteigt. Da Primal® AC nicht sehr stark in den Stein penetrierte, scheint die konsolidierende Wirkung begrenzt zu sein. In feine Haarrisse liess sich das Produkt

²⁶⁸ Naturbaustoffe Thymos AG, Gleis 1, Niederlenzer Kirchweg 1, CH-5600 Lenzburg, 0041 (0)62 892 44 44, www.thymos.ch

problemlos infiltrieren. Dies ist eine wichtige Voraussetzung damit das Produkt das zum Teil sehr fragile und brüchige Gestein ausreichend klebt und festigt.



Abbildung 125: Infiltration von Primal AC 33 in einen Riss einer Scholle mit einem feinen Pinsel (n°1).



Abbildung 126: Schollen auf Fragment 2 vor der Behandlung.
Bildquelle: Archäologisches Institut der Universität Zürich 1984. Inv. Nr. 330375.



Abbildung 127: Oberfläche des Fragmentes 2 nach dem Herunterkleben der Schollen mit Primal® AC 33.

10. Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es einerseits, ein Produkt und eine Behandlungsmethode für den Erhalt des Reliefs und andererseits eine geeignete Ausstellungsart für das Objekt zu finden.

Abklärungen zum Erhalt des Grabreliefs ergaben, dass dieses allgemein in einem stabilen aber stellenweise sehr fragilen Zustand ist. Nach Untersuchung des Ionengehaltes im Stein kann gesagt werden, dass die Entsalzungsbehandlung Ende der 70er Jahre erfolgreich verlief und das Relief heute als salzfrei betrachtet werden kann. Tonmineralien, welche für die Schollenbildung im Entsalzungsbad verantwortlich sein könnten, konnten keine festgestellt werden. Die genaue Ursache für die ausgeprägten Beschädigungen in der Restaurierungsphase der Jahre 1978 und 1979 konnte nicht eruiert werden.

Untersuchungen des flüssigen Nylons haben ergeben, dass dieses einem Alterungsprozess unterlag, welcher die komplette Irreversibilität des Produktes bewirkte. Eine chemische Entfernung des nur sehr oberflächlich aufliegenden Filmes aus flüssigem Nylon, kam so nicht in Frage. Auf eine mechanische Entfernung wurde auf Grund einer möglichen Beschädigung der vorhandenen Malschichtreste verzichtet. Da der Film aus flüssigem Nylon keine kurz- oder mittelfristige Gefahr für das Objekt darstellt und keine Veränderungen in den vergangenen 20 Jahren gezeigt hat, ist eine Entfernung zum jetzigen Zeitpunkt nicht nötig. Eine Beeinträchtigung besteht nur bezüglich der Ästhetik des Objektes, da die mit flüssigem Nylon bedeckten Oberflächenbereiche dunkler im Erscheinungsbild sind und stellenweise glänzen.

Für die Behandlung des Reliefs, insbesondere der tiefer liegenden Risse, der Schollen und Schuppen, standen sieben Produkte zur Auswahl. Diese waren: Störleim, Hasenleim, Acronal® 500 D, Klucel® E, Primal® AC 33, Paraloid® B72 und Lascaux® 498 HV. Nach einer Testreihe mit diesen Produkten hat man sich für zwei Klebstoffe entschieden, welche bei den Tests zur Klebekraft, dem Glanzverhalten und der Farbveränderung des Steines, dem Alterungsverhalten, der Verträglichkeit mit flüssigem Nylon und der Spannungsbildung bei der Trocknung, gesamthaft am besten abschnitten. Dabei handelt es sich um Paraloid® B72 für tiefer liegende Risse und um Primal® AC 33 für oberflächlich vorhandene Schollen und Schuppen. In oberflächennahen Bereichen eignet sich Primal® AC 33 weitaus besser, da es weniger Farbveränderung als Paraloid® B72 verursacht. Zudem ist es ein Vorteil, dass das relativ dünnflüssige Primal® AC 33 als Emulsion auf Wasser basiert und sich mit dem Pinsel problemlos in die Risse infiltrieren lässt. Das Wasser weicht den Stein etwas an und erlaubt es, die Schollen und Schuppen ohne deren Losbrechen in ihre ursprüngliche Position zurück zu kleben. Für die tiefer liegenden Risse eignet sich Paraloid® B72 besser, da das Produkt relativ hochviskos verwendet wird, um die vorhandenen Risse so weit als möglich zu verfüllen.

Die Arbeiten auf dem Original haben mit beiden Produkten bereits begonnen und die erzielten Resultate sind sehr zufrieden stellend ausgefallen.

Die vorhandenen alten Dübellöcher wurden aus Sicherheitsgründen für die Stabilität des Objektes wieder verschlossen. Um zumindest eine teilweise Reversibilität zu gewährleisten, verwendete man

Glasfaserdübel, welche bei einer eventuell nötigen Entfernung der Dübel ausgebohrt werden können. Hier konnte zur Verschliessung der Löcher mittels Glasfaserdübeln kein lösungsmittelbasierender Klebstoff verwendet werden. Aus diesem Grund kam für die Klebung das zwar irreversible aber schwundfreie Epoxydharz Araldit® XW 396 (2020) zur Anwendung.

Für die erneute Ausstellung des Reliefs wurde entschieden das Objekt auf eine Trägerplatte zu montieren. Dabei entschied man sich dafür, die vier Teilplatten des Reliefs mit dem Träger zu verkleben. Für die Klebung wird auch hier das schwundfreie Epoxydharz Araldit® XW 396 (2020) zum Einsatz kommen. Um trotz der Verwendung eines irreversiblen Klebstoffes eine reversible Klebung zu erhalten, wird unter anderem die zu klebende Fläche des Reliefs mit Paraloid® B72 ausreichend isoliert.

Eigene Versuche zur Reversibilität einer Epoxydharzklebung mit einem Isolationsfilm aus Paraloid® B72 und vergleichende Literatur haben gezeigt, dass dies eine sehr gute Alternative zur herkömmlichen Verklebung von Gesteinsfragmenten mit Epoxydharz oder anderen Duroplasten sein kann.

Es wäre interessant zu wissen, ob und wie eine Reaktion zwischen Paraloid® B72 und Araldit® XW 396 (2020) statt findet und ob dies über längere Zeit zu Problemen führen könnte.

Bezüglich des Reliefs wäre es von Interesse, die Gründe für die Entstehung der vorhandenen Schäden genauer abzuklären. Dies würde unter Umständen wichtige Informationen liefern, welche bei zukünftigen Interventionen auf Kalksteinobjekten hilfreich sein könnten.

Die noch vorhandenen Malschichten wurden in dieser Arbeit nicht genauer untersucht und man stützte sich für deren Identifizierung auf die Analyseresultate der Reliefhälfte in Cleveland. Eine Analyse der Malschichtreste würde Klarheit darüber geben, ob diese tatsächlich mit denen in Cleveland identisch sind. Des weiteren wäre es wichtig den Erhaltungszustand der restlichen Reliefplatten abzuklären. Das Relief in Cleveland zeigt zum Beispiel seit kürzerem Salzausblühungen.²⁶⁹ Durch die im Zusammenhang mit dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse ist es möglich, auf die Konservierungsprobleme und potentiellen Gefahren aufmerksam zu machen und die in der Vergangenheit begangenen Fehler nicht zu wiederholen.

²⁶⁹ SMART, Information schriftlich mitgeteilt am 10.02.2006.

11. Bibliographie

BAEDEKER K., Baedeker's Egypt. Leipzig, Karl Baedeker Verlag, 1929.

BALLESTREM A., 1970. Traitement de pierres sculptées contaminées par les sels et contrôle du dessalement, *in*, Bulletin de l'Institut royal du patrimoine artistique 12(1970), S247-68.

BAUMANN F., Brief an Herrn Hans Wolfgang Müller am 18. November 1965, *nicht publiziert*.

BAUMANN F., Brief an Herrn Werner Kramer am 11. April 1978, *nicht publiziert*.

BAUMANN F., 1986. Neuerwerbungen des Zürcher Kunsthause 1962-1968, *in*, WERK, 12(1968), S805-811.

BAYNES-COPE A. D., 1980. Einige Verwendungsmöglichkeiten von löslichen Nylonarten in der Dokumentenkonservierung, *in*, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie Sonderheft 31(1980), S152-157.

BERMAN L. M., Catalogue of egyptian art. The Cleveland Museum of Art, New York, Hudson Hills Press, 2002.

BECK J., Informationen mündlich mitgeteilt am 08.01.06.

BECK W., Informationen mündlich mitgeteilt am 04.01.2006.

BESSAC J. C. *et al.*, La pierre du Bois des Lens, *in*, Carrières et constructions en France et dans les pays limitrophes, actes du 115^e congrès national des sociétés savantes, Avignon, 9-12 avril 1990, LORENZ J. et BENOIT Paul dir., Paris, éditions du comité des travaux historiques et scientifiques, ministère de l'éducation nationale, 1991, S399-410.

BLÄUER BÖHM C., Assessment of quantitative salt analysis by the water extraction method on lime mortars, *in*, 8th international congress on the deterioration and conservation of stone, Berlin, 30.09.-04.10.1996, Berlin, S1505-1519.

BLÄUER BÖHM C., Informationen mündlich mitgeteilt am 16.07.2006.

BLÄUER BÖHM C., 1994. Salzuntersuchungen an Baudenkmälern, *in*, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 1(1994), S86-103.

BOCKHOFF F. J. *et al.*, Infrared studies of the kinetics of insolubilization of soluble nylon, *in*, Adhesives and consolidants, preprints of the contributions to the IIC Paris congress, 2-8 September 1984, London, S81-86.

BOUINEAU A., Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement, recommandations provisoires, *in*, RILEM-Commission 25-PEM protection et érosion des monuments, Paris, ed. Bordas-Dunod, 1980, S212-215.

BRYSON John, Plastic Materials, Oxford, Butterworth and Heinemann ed., 1999.

CPL- Merkblatt Nr. 40/1, Festigung von brüchigen Materialien, Jahrgang unbekannt, S1-6.

DERRICK M. R. and STULIK D., Infrared spectroscopy in conservation science, scientific tools for conservation, Los Angeles, The Getty Conservation Institute ed., 1999.

DE WITTE E., 1975. Soluble nylon as consolidation agent for stone, *in*, Studies in Conservation 1(1975), S30-34.

DOWN J. L. *et al.*, 1996. Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute : An evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives, *in*, Studies in Conservation, 1(1996), S19-44.

ENGELHARDT G., Informationen schriftlich mitgeteilt am 12.01.2006.

FALBE J. und REGITZ M. Hrsg., Römpp Lexikon Chemie, Stuttgart, Thieme Verlag, 1997.

FELLER R. L. and WILT M., Evaluation of cellulose ethers for conservation, Los Angeles, The Getty Conservation Institute ed., 1993.

FITZENREITER Martin, Konzepte vom Tod und dem Toten im pharaonischen Ägypten- Notizen zum Grab des Pennut (Teil II), <http://www2.rz.hu-berlin.de/nilus/net-publications/ibaes1/Fitzenreiter/text2.html>, konsultiert am 27.02.2006.

FRITSCHI R., Informationen mündlich mitgeteilt am 17.11. 2005.

FROMAGEOT D., Photo vieillissement de revêtements de consolidation à base de polyamides solubles, *in*, Technologie industrielle conservation restauration du patrimoine culturel, colloque AFTPV – SFIIC, Nice- 19-22 septembre 1989, Puteaux, ed. EREC, S28-33.

FROMAGEOT D., LEMAIRE J., 1991. The prediction of the long-term photo-aging of soluble polyamides used in conservation, *in*, Studies in Conservation 1(1991), S1-8.

FROMAGEOT D., Un réexamen des propriétés de durabilité des “nylons solubles”, *in*, ICOM committee for conservation, 8th triennial meeting Sydney, Australia, 6-11 September, 1987, Los Angeles, The Getty Conservation Institute ed., S797-803.

FÜCHTBAUER H. *et al.*, Sedimente und Sedimentgesteine. Sediment-Petrologie Teil II, FÜCHTBAUER H. Hrsg., Stuttgart, Schweizerbart, 1988.

GARLAND K. M. and ROGERS J. C., 1995. The disassembly and reassembly of an egyptian limestone sculpture, *in*, Studies in Conservation 1(1995), S1-9.

GEMPELER R. D. Hrsg., Werke der Antike im Kunsthaus Zürich. Sammlungsheft 5, Zürich, 1976.

GOWERS H. J., 1968. The conservation of a tlingit blanket, *in*, Studies in Conservation 2(1968), S98-101.

GRIFFIN P. S., Tomb relief of the Chief Physician Amenhotep and Family, treatment report, conservation departement, The Cleveland Museum of Art, 1999, *nicht publiziert*.

HANNA S. B., LEE, N. J., The consequences of previous adhesives and consolidants used for stone conservation at the British Museum, *in*, Early advances in conservation, British Museum occasional paper n°65, DANIELS Vincent ed., London, The British Museum ed., 1988, S89-102.

HANSEN E. F. *et al.*, 1991. The effects of solution application on some mechanical and physical properties of thermoplastic amorphous polymers used in conservation : Poly(vinyl acetate)s, *in*, Journal of the American Institute for Conservation 2(1991), S203-213.

HART H., CONIA J. M., Introduction à la chimie organique. Paris, ed. Dunod, 2002.

HÄUSLER K. G., Dispersion, <http://www.muenster.org/uiw/fach/chemie/lexikon/inhalt/dispers.htm>, konsultiert am 08.05.2006.

HESSE M. *et al.*, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 3. Überarbeitete Auflage, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1987.

HOLLYDAY E. C., 1977. The conservation of a shenandoah valley fraktur, *in*, Journal of the American Institute for Conservation 1(1977), S27-36.

HORIE C.V., Materials for conservation, organic consolidants, adhesives and coatings. Oxford, Butterworth and Heinemann ed., 1996.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Alkane>, konsultiert am 13.05.2006, Wikipedia, Alkane.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Biogen>, konsultiert am 14.06.2006, Wikipedia, Biogen.

http://de.wikipedia.org/wiki/Dispersion_%28Chemie%29, konsultiert am 08.05.2006, Wikipedia, Dispersion.

http://de.wikipedia.org/wiki/Kreide_%28Geologie%29, konsultiert am 06.03.2006, Wikipedia, Kreide.

http://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_L%C3%B6sung, konsultiert am 08.06.2006, Wikipedia, Lösung.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Mikrit>, konsultiert am 13.06.2006, Wikipedia, Mikrit.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Onkoid>, konsultiert am 14.06.2006, Wikipedia, Onkoid.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Oolith>, konsultiert am 13.06.2006, Wikipedia, Oolith.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Pal%C3%A4oz%C3%A4n>, konsultiert am 06.03.2006, Wikipedia, Paläozän.

<http://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgenbeugung>, konsultiert am 16.08.2006, Wikipedia, Röntgenbeugung.

<http://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgendiffraktometer>, konsultiert am 16.08.2006, Wikipedia, Röntgendiffraktometer.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose#Chemistry>, konsultiert am 04.05.2006, Wikipedia, Cellulose.

<http://en.wikipedia.org/wiki/thixotropic>, konsultiert am 01.05.2006, Wikipedia, thixotropisch.

<http://europa.eu.int/abc/doc/off/bull/de/9710/p102068.htm>, konsultiert am 20.01.2006, Bulletin EU, DuPont/Hitachi, Brüssel–Luxemburg, 1998.

http://plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?id=52&locale=en_US, konsultiert am 21.01.2006, DuPont, Elvamide® global product.

<http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/it/americas/elvamide/ELVPPe.pdf>, konsultiert am 21.01.2006, DuPont, Product and Properties Guide, Elvamideresins®.

[http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(39b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(39b).pdf), konsultiert am 28.04.2006, HAWK Hochschule für angewandte Kunst und Wissenschaft, Fachhochschule Hildesheim, Holzminden, Göttingen, Vorlesung Chemie II, Lösemittel und organische Chemie, 39. Tierische Leime und Enzyme, Archeometrielabor ©2001-2005.

[http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(50c\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(50c).pdf), konsultiert am 30.04.2006, HAWK Hochschule für angewandte Kunst und Wissenschaft, Fachhochschule Hildesheim, Holzminden, Göttingen, Vorlesung Chemie II, Polymerchemie und ausgewählte Kunststoffe, 50. Polyacrylate, Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Archeometrielabor ©2001-2005.

[http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(48b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(48b).pdf), konsultiert am 30.04.2006, HAWK Hochschule für angewandte Kunst und Wissenschaft, Fachhochschule Hildesheim, Holzminden, Göttingen, Vorlesung Chemie II, Polymerchemie und ausgewählte Kunststoffe, 48. Polyvinylester und Derivate, Archeometrielabor ©2001-2005.

http://www2.basf.de/basf2/html/plastics/images/pdfs/dt/konst/Ultramid_RC_d.pdf, konsultiert am 22.01.2006, BASF, Ultramid® 1C, Eine klare Sache für Beschichtungen, BASF Plastics, key to your success, 2002.

<http://www2.basf.de/basf2/html/plastics/deutsch/pages/konstr/ultrami.htm>, konsultiert am 10.02.2006, BASF, Ultramid®.

<http://www.chemdat.info>, konsultiert am 08.01.2006, The Merck Chemical Databases.

<http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/duropl.htm>, konsultiert am 09.01.2006, Didaktik der Chemie, FU Berlin, Institut für Chemie, Eigenschaften von Kunststoffen, 2000.

<http://www.chemikerboard.de/ptopic,20570.html>, konsultiert am 04.02.2006, Chemikerboard, Chemie online lernen, Elektrophile Addition.

<http://www.fossilien.svloga.de/orgon.htm>, kontaktiert am 13.06.2006, Urgonien.

<http://www.ici.com/ICIPLC/ici-overview/doesnot.htm>, konsultiert am 21.01.2006, Imperial Chemical Industries, what ICI does not do anymore.

<http://www.kremer-pigmente.de/75900.htm>, konsultiert am 14.05.2006, Kremer-Pigmente, Acronal® 500 D.

<http://www.kremer-pigmente.de/75202.htm>, konsultiert am 17.04.2006, Kremer Pigmente, Primal® AC 33.

<http://www.mineralienatlas.de/>, konsultiert am 14.02.2006, Mineralienatlas, Auripigment.

<http://science-portal.com/forum/showthread.php?t=43813>, konsultiert am 04.02.2006, Chemie Online, Alpha-Position.

<http://www.umweltbundesamt.de/fwbs/publikat/reisef/glossar.htm>, konsultiert am 14.06.2006, Umweltbundesamt, Glossar, diagenetisch.

<http://www.unifr.ch/histologie/elearningfree/allemand/bindegewebe/service/faq/d-faq.php>, konsultiert am 29.04.2006, was bedeutet kolloidal, Departement de Médecine, Division d'histologie de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg, ©2004-2005.

<http://www.vs-c.de>, konsultiert am 09.01.2006, Chemga Pedia Enzyklopädie zur Chemie.

ISLER H. P., Jahresbericht. Zürich, Archäologische Sammlung der Universität Zürich Hrsg., 1991.

KARIG J. S., 1968. Die Kultkammer des Amenhotep aus Deir Durunka, in, Zeitschrift für ägyptische Sprache und Altertumskunde (ZÄS) 95(1968), S27-34.

KRAMER W., Brief an Herrn F. Baumann am 23.03.1978, *nicht publiziert*.

KRAMER W., Informationen mündlich mitgeteilt, Interview mit Herrn R. Fritschi am 13.07.1988, *nicht publiziert*.

KRAMER W., Informationen mündlich mitgeteilt, Interview am 16.11.2005, *nicht publiziert*.

KRZYSTEK A., Quantitative Salzanalysen an historischen Baumaterialien mittels Ionenchromatographie, in, Jahresbericht 2003. Zürich, Expert-Center für Denkmalpflege Hrsg., S24-25.

KYI C. P. and DREW R. E., Bioremediation of soluble nylon, in, Tradition and Innovation: Advances in Conservation. Contributions to the IIC Melbourne Congress, 10-14 October 2000, London, IIC International Institute for Conservation ed., S101-106.

LUCKNER Thomas, Kultkammer des Amenhotep Inv. Nr. 31010. Dokumentation zur Demontage der Originalreliefs und eines Gipsabgusses, Restaurierung am Oberbaum, Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, Berlin, 2005, p1-14, *nicht publiziert*.

Marty H. P., Informationen mündlich mitgeteilt am 08.12.2005.

MILLS J. and WHITE R., The organic chemistry of museum objects. Oxford, Butterworth and Heinemann ed., 1994.

Minolta Co. Ltd., Exakte Farbkommunikation. Vom Farbgefühl bis zur objektiven Messung. Uelzen-Molzen, K&R Druck, 2002.

MÜLLER H. W., Gutachten, an Fräulein Heidi Vollmoeller am 18.04.1963, *nicht publiziert*.

MÜLLER S., Information mündlich mitgeteilt am 30.05.2006.

NEWBY C. *et al.*, Science for conservators, vol. 3, adhesives and coatings. WILKS H. ed., New York, Routledge ed., 1996.

NSB Universal-Lexikon, Band 1, Zürich, Schweizer Verlagshaus AG, 1969.

PFISTER P., Informationen mündlich mitgeteilt am 17.03.2006.

PFISTER P., Brief an Herrn J. S. Karig am 4.10.1977^a, *nicht publiziert*.

PFISTER P., Brief an Herrn J. Settgast am 14.12.1977^b, *nicht publiziert*.

PODANY J. *et al.*, 2001. Paraloid B-72 as a structural adhesive and as a barrier within structural adhesive bonds : evaluation of strength and reversibility, *in*, Journal of the American Institute for conservation 1(2001), S15-33.

RENE DE LA RIE E., 1988. Polymer stabilizers. A survey with reference to possible applications in the conservation field, *in*, Studies in Conservation 1(1988), S9-22.

RIEDERER J., Brief an R. Fritschi am 01.11.1991, *nicht publiziert*.

RODRIGUEZ-NAVARRO C. *et al.*, 1997. The role of clays in the decay of ancient egyptian limestone sculpters, *in*, Journal of the American Institute for Conservation 2(1997), S151-163.

SCHIESSL U., 1987. „Apaga Satanás ! Apaga Copavia !“ über Materialmoden in der Restaurierungsgeschichte, *in*, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 1(1987), S165-175.

SEASE C., 1981. The case against using soluble nylon in conservation work, *in*, Studies in Conservation 3(1981), S102-110.

SELWITZ C., Epoxy Resins in Stone Conservation. Los Angeles, The Getty Conservation Institute ed., 1992.

SETTGAST J. Hrsg., Ausstellungskatalog. Ägyptisches Museum Preussischer Kulturbesitz (ÄMP), Berlin Charlottenburg, 1967.

SETTGAST J., Brief an P. Pfister am 19.10.1977, *nicht publiziert*.

SMART D., Informationen schriftlich mitgeteilt am 02.02.2006.

SMART D., Informationen schriftlich mitgeteilt am 10.02.2006.

STÄHELI E., Informationen mündlich mitgeteilt am 16.02.2006.

TALBOT R., FLIEDER F., LAROQUE C., Etude sur les méthodes de fixation des tracés pulvérulants, *in*, Analyse et conservation des documents graphiques et sonores. Editions du centre national de la recherche scientifique, Paris, centre régional de publication de Paris, 1984, S65-119.

TORRACA G., Dangers présentés par l'utilisation des produits synthétiques pour les œuvres d'art et pour les restaurateurs, *in*, Kunststoffe in der Konservierung und Restaurierung von Kulturgütern, 1. Teil, Grundbegriffe in der Kunststoffchemie, Seminar, Bern, 28.-30. November 1985, Bern, SKR Schweizerischer Verband für Konservierung und Restaurierung Hrsg., S41-55.

VAN DE WALLE B., 1974. Une famille de médecins de la XIX^e dynastie, *in*, Revue d'Égyptologie, 26(1974), S123-124.

VANDYKE-LEE D. J., 1979. The conservation of a preserved human head, *in*, Studies in Conservation 4(1979), S222-226.

VÖLKER D., Karbonate: Komponenten, Grundmasse und Klassifikationen, Vorlesung chemische Sedimente, FU Berlin,
http://userpage.fu-berlin.de/~voelker/Vorlesung_Chemische/karbokomponenten.html, konsultiert am 14.08.2006.

WELSCH W. C., Handschriftliche Notizen zum Restaurierungsverlauf, 1978/1979, *nicht publiziert*.

WELSCH W. C., Informationen mündlich mitgeteilt, Interview am 16.03.2006.

WERNER, A. E., 1958. Technical notes on a new material in conservation, *in*, Chronique d'Égypte 66(1958), S273-278.

WENGER C., Brief an Herrn R. Fritschi am 03.02.1989, *nicht publiziert*.

WERNER A. *et al.*, 1968. La conservation scientifique d'objets antiques, *in*, Endeavour 100(1968), S23-27.

WITTMANN O., Brief an Herrn F. Baumann am 28.12.1965, *nicht publiziert*.

www.aqualon.com, konsultiert am 04.05.2006, Hercules Incorporated, Hydroxypropylcellulose Klucel®, un polymère hydrosoluble nonionique.

www.inrs.fr/, 2003, kontaktiert am 14.04.2006, INRS Fiche toxicologique n° 3, Acétone.

www.inrs.fr/, 2003, kontaktiert am 14.04.2006, INRS Fiche toxicologique n° 14, Butanone.

www.lascaux.ch, konsultiert am 29.04.2006, Lascaux, Acrylharz Paraloid® B72, Datenblattnummer 7103.01-99.

www.lascaux.ch, konsultiert am 17.04.2006, Lascaux, Acrylharze Plextol® B 500, D 360, D 498 und Acronal® 500 D, Datenblattnummer 7150.01-99.

www.lascaux.ch, konsultiert am 30.04.2006, Lascaux, Klucel® E niedrigviskos, Klucel® G mittelviskos, Datenblattnummer 7152.01-99.

www.lascaux.ch, konsultiert am 18.04.2006, Lascaux, Wasserverdünnbare Lascaux® Acrylkleber 360 HV, 498 HV, 498-20X, Datenblattnummer 7050.01-99.

ZOSSEDER K., Geologische Kartierung der Region Gablonzer Hütte-Hornspitze, <http://www.hydroteam.de/diplk.html>, konsultiert am 14.06.2006.

12. Verzeichnis der Abbildungen

Die Quellen der Abbildungen sind jeweils direkt in den Abbildungslegenden erwähnt. Abbildungen ohne Herkunftsangabe wurden von mir persönlich erstellt.

13. Produktliste

Nicht speziell aufgeführte Materialien wie Pinsel, Spritzen, Klebeband usw. stammen aus dem internen Materialdepot der Universität Zürich Irchel.

Nicht speziell aufgeführte Chemikalien stammen aus der Kantonsapotheke des Universitätsspitals Zürich.

Produkt	Lieferant
Acronal® 500 D	Naturbaustoffe Thymos AG Gleis 1 Niederlenzer Kirchweg 1 CH-5600 Lenzburg Tel.: 0041 (0)62 892 44 44 Web: www.thymos.ch
Araldit XW 396 (2020) Härter XW 397	Bolleter & Co. Ag Brühlstrasse 29 9320 Arbon Tel.: 0041 (0)71 446 19 52 Web: www.bolleter-arbon.ch/
Calaton® CA	Restbestände aus dem Restaurierungslabor des Archäologischen Institutes der Universität Zürich.
Federwaage	Pesola AG Rebmattli 19 CH-6340 Baar Tel.: 0041 (0)41 769 60 40 Web: www.pesola.com
Glasfaserdübel	Suter-Kunststoffe Ag Bernfeldweg 4 CH-3303 Jegersdorf Tel.: 0041 (0)31 763 60 60 Web: www.swiss-composite.ch
Hasenleim	Dick GmbH Donaustrasse 51 D-94526 Metten Tel.: 0049 (0)991 910 09 Web: www.dick.biz
KluceI® E	Naturbaustoffe Thymos AG Gleis 1 Niederlenzer Kirchweg 1 CH-5600 Lenzburg Tel.: 0041 (0)62 892 44 44 Web: www.thymos.ch
Lascaux® 498 HV	Naturbaustoffe Thymos AG Gleis 1 Niederlenzer Kirchweg 1 CH-5600 Lenzburg Tel.: 0041 (0)62 892 44 44 Web: www.thymos.ch
Latex Gummi-Milch liquid	Suter-Kunststoffe Ag Bernfeldweg 4 CH-3303 Jegersdorf Tel.: 0041 (0)31 763 60 60 Web: www.swiss-composite.ch

Microballons	Bolleter & Co. Ag Brühlstrasse 29 9320 Arbon Tel.: 0041 (0)71 446 19 52 Web: www.bolleter-arbon.ch/
Museumskarton Nr. 0868	Walter Klug & Co. Badeweg 9 D-87509 Immenstadt Postfach 1341 D-87503 Immenstadt Tel.: 0049 (0)8323 96 53 30 Web: http://www.klug-conservation.com/
Objektträger	Menzel GmbH & Co KG Saarbrückenerstrasse 248 D-38116 Braunschweig Tel.: 0049 (0)531 59 00 80 Web: http://www.menzel.de/
Paraloid® B72 HMG Paints Limited Riverside Works M40 7RU Manchester	Suter-Kunststoffe Ag Bernfeldweg 4 CH-3303 Jegersdorf Tel.: 0041 (0)31 763 60 60 Web: www.swiss-composite.ch
Pierre des Lens (Naturkalkstein)	Natursteinwerk Bossart AG Glatthaldestrasse 5 9230 Flawil Tel.: 0041 (0)71 394 19 80 Web: http://www.bossartag.ch/
Primal® AC 33	Naturbaustoffe Thymos AG Gleis 1 Niederlenzer Kirchweg 1 CH-5600 Lenzburg Tel.: 0041 (0)62 892 44 44 Web: www.thymos.ch
Störleim	Dick GmbH Donaustrasse 51 D-94526 Metten Tel.: 0049 (0)991 910 09 Web: www.dick.biz
Transilluminator M-20	MP Biomedicals Parc d'Innovation – BP 50067 67402 Illkirch Cedex France Tel.: 0033 (0)388 675 444 Web: www.mpbio.com
Wabenplatte	Pilatus Aircraft Ltd. CH-6371 Stans Tel.: 0041 (0)41 619 61 11 Web: www.Pilatus-aircraft.com

14. Beteiligte Institutionen und Firmen

Archäologisches Institut der Universität Zürich

Rämistrasse 73

CH-8006 Zürich

Tel. : 0041 (0)44 634 28 11

Fax : 0041 (0)44 634 49 02

Web : <http://www.archinst.unizh.ch/>

Expert-Center für Denkmalpflege

ETH Hönggerberg

HIL D 33/34

8093 Zürich

Tel. : 0041 (0)44 633 62 42

Fax : 0041 (0)44 633 11 60

Web : <http://www.expert-center.ch>

Expert-Center pour la conservation du patrimoine bâti

EPFL EC-L

Bâtiment IMX-G station 12

CH-1015 Lausanne

Tel.: 0041 (0)21 693 28 29

Fax: 0041 (0)21 693 48 78

Web: <http://www.expert-center.ch>

Konica Minolta Sensing Europe B.V.

Swiss Branch Dietikon

Riedstrasse 6

CH-8953 Dietikon

Tel. : 0041 (0)43 322 98 00

Fax : 0041 (0)43 322 98 09

Web : <http://www.konicaminolta-isd.com>

Kunsthaus Zürich

Heimplatz 1

CH-8024 Zürich

Tel. : 0041 (0)44 253 84 84

Web : www.kunsthaus.ch/

MP Biomedicals
Parc d'Innovation - BP 50067
67402 Cedex
France
Tel. : 0033 (0)388 675 444
Fax : 0033 (0)388 678 107
Web : www.mpbio.com

Natursteinwerk Bossart AG
Glatthaldestrasse 5
9230 Flawil
Tel.: 0041 (0)71 394 19 80
Fax: 0041 (0)71 394 19 89
Web: <http://www.bossartag.ch/>

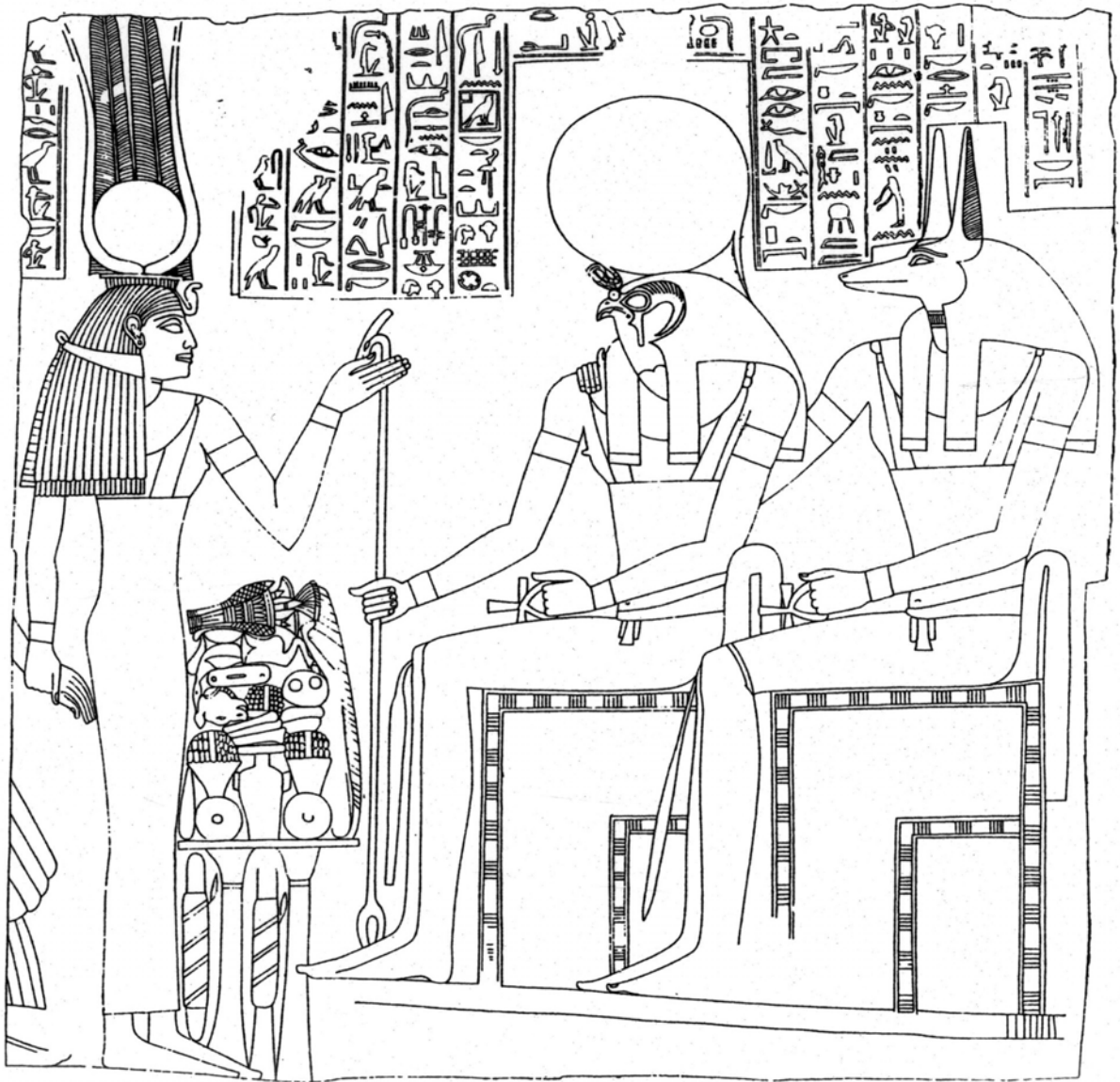
Schweizerische Geotechnische Kommission
ETH Zürich
CAB E77
Universitätsstrasse 6
CH-8092 Zürich
Tel. : 0041 (0)44 632 37 28
Fax : 0041 (0)44 632 12 70
Web : <http://www.sgtk.ch>

Staatliche Museen zu Berlin Preussischer Kulturbesitz
Ägyptisches Museum und Papyrussammlung
Bodestrasse 1-3
10178 Berlin (Mitte)
Tel. : 0049 (0)30 2090 5120
Fax : 0049 (0)30 2090 5102
Web : www.aegyptisches-museum-berlin.de/

The Cleveland Museum of Art
11150 East Boulevard
44106 Cleveland, Ohio
USA
Tel. : 001 216 421 73 40
Web : <http://www.clemusart.com/>

Die Nachkonservierung eines mit flüssigem Nylon (Calaton®) konservierten ägyptischen Kalksteinreliefs

Anhang



KARIG, 1968, S33.

Urs Lang
Vorgelegt am 15.09.2006

Inhaltsverzeichnis

A.	I
A.1. Aufbau und Eigenschaften von Nylon 6,6	I
A.2. Flüssiges Nylon anderer Hersteller	III
A.2.1. Zytel® 61	III
A.2.2. Elvamide®	IV
A.2.3. Ultramid®	V
A.2.4. PFE® 2/10	VI
B.	VII
B.1. FT-IR	VII
B.1.1. Theoretische Grundlagen	VII
B.1.2. IR-Spektroskopie	IX
B.1.3. Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR)	XII
B.1.3.1. Funktionsweise	XII
B.2. Ionenchromatographie	XIII
B.2.1 Theorie	XIV
B.2.2. Auswertung	XV
B.3. XRD	XVI
B.3.2. Röntgendiffraktometer	XVII
C.	XVIII
C.1. Chemische Eigenschaften der ausgewählten Klebstoffe	XVIII
C.1.1. Tierische Leime:	XVIII
C.1.2. Zellulose Ether (Hydroxypropyl Zellulose)	XX
C.1.2.1. Klucel® E	XXIII
C.1.3. Acrylharze	XXIV
C.1.3.1 Paraloid® B72	XXVI
C.1.4. Acryldispersionen	XXVII
C.1.4.1. Primal® AC 33	XXVIII
C.1.4.2. Lascaux® Acrykleber 498 HV	XXVIII
C.1.5. Polyvinylacetat (PVAC)	XXIX
C.1.5.1. Acronal® 500 D	XXXII
C.1.6. Epoxydharze	XXXII

D.	XXXV
D.1. Farbspektroskopie	XXXV
D.1.2. Spectrophotometer	XXXVII
D.2. Farben	XL
D.3. Glanz	XLI
E.	XLIV
E.1. Kalkgesteine	XLIV
E.1.1. Mikrite	XLIV
E.1.2. Oolithe	XLVI
E.1.2.1. La pierre du Bois des Lens	XLVI
F.	XLVIII
F.1. Theoretische Grundlagen zur Photooxydation und thermischen Oxydation	XLVIII
F.2. Theoretische Grundlagen zu Dispersionen, Emulsionen und Suspensionen	L
F.2.1. Dispersion	L
F.2.1.1. Dispersionsklebstoffe	LI
F.2.2. Emulsion	LI
F.2.3. Suspension	LII
F.3. Theoretische Grundlagen zur Klebekraft, Konsolidierung und Porosität	LII
F.3.1. Klebekraft	LII
F.3.2. Konsolidierung	LV
F.3.3. Porosität	LVI
F.4. Theoretische Grundlagen der Eigenschaften von Kunststoffen	LVII
F.4.1. Duroplaste	LVII
F.4.2. Elastomere	LVIII
F.4.3. Erweichungspunkt	LIX
F.4.4. Glasübergangstemperatur (Kurzform)	LIX
F.4.4.1. Glasübergangstemperatur	LIX
F.4.5. Kristallinität	LXII
F.4.6. Thermoplaste	LXIII
F.4.7. Quervernetzung	LXIV
G.	LXVI
G.1. Zusätzliche FTIR-Spektren zu Kapitel 4.2.	LXVI
G.2. Zusätzliche Ionenchromatographie-Spektren und Tabellen zu Kapitel 4.3.	LXVII
G.2.1. Spektren und Tabellen der Proben 9-13	LXVII

G.2.2. Spektren und Tabellen der Proben 14.1-5	LXXVII
G.3. Zusätzliche Tabellen zu Kapitel 6.3.5.	LXXXV
G.3.1. Messresultate des Spectrophotometers CM-3500d	LXXXV

A

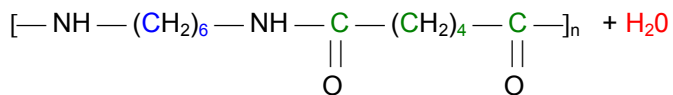
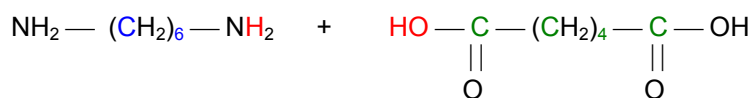
A.1. Aufbau und Eigenschaften von Nylon 6,6

Nylon ist ein generischer Name für eine Familie von Polyamiden.¹ N-methoxymethyl Nylon, wie flüssiges Nylon auch genannt wird, basiert auf der Basis des Nylons 6,6. Nylon 6,6 gehört zu den aliphatischen Polyamiden. Es ist ein lineares Polymer und daher thermoplastisch.

Die erste 6 im Namen des Nylons 6,6 bezeichnet die 6 C Atome in 6 Methyl Diamin, einem der beiden Monomere, welche für die Herstellung von Nylon 6,6 benötigt werden. Die zweite 6 steht für die 6 C Atome in der Adipinsäure, welche der zweite Bestandteil des Nylons 6,6 ist.^{2 3} Der IUPAC-Name von Nylon 6,6 lautet Poly[imino-(-1,6-dioxohexamethylen)-iminohexamethylen].⁴

6 Methyl Diamin

Adipinsäure (acide adipique)



Nylon 6,6

Abbildung 1: Die Zusammensetzung von Nylon 6,6.
Aus: HORIE, 1996, S122.

Das Nylon 6,6 enthält polare –CONH– Gruppen in regulären Intervallen. Das Polymer kristallisiert daher auf Grund von hohen intermolekularen Anziehungskräften. Die Polymerketten besitzen auch aliphatische Segmente, welche amorph sind und so dem Nylon Flexibilität in diesen Bereichen verleihen.⁵ Dies ergibt eine Kombination von hohen intermolekularen Anziehungskräften in den kristallinen Zonen und Flexibilität in den amorphen Zonen.

Eine ausgesprochen wichtige Eigenschaft des Nylon 6,6 ist es, zwischen den einzelnen Ketten Wasserstoffbrücken zu bilden. Ein Sauerstoffatom der einen Polymerkette kann eine Wasserstoffbrücke mit einem Wasserstoffatom der Aminogruppe eines zweiten Moleküls eingehen

¹ HORIE, 1996, S122.

² BECK, Informationen mündlich mitgeteilt am 08.01.2006.

³ HART, 2002, S380.

⁴ <http://www.vs-c.de>, konsultiert am 09.01.2006.

⁵ BRYSON, 1999, S487.

(NH-O).⁶ Die Bildung von Wasserstoffbrücken begründet auch die hohe Resistenz gegenüber Lösungsmitteln, und dies, obwohl Nylon ein thermoplastisches Polymer ist.⁷ Die Möglichkeit, die Anzahl der Wasserstoffbrücken zu verringern, um die Eigenschaften des Nylons zu verändern, nützt die Produktion von flüssigem Nylon gezielt aus. Die Verringerung der Wasserstoffbrücken bewirkt unter anderem die Löslichkeit des Nylons in primären Alkoholen.

Die hohen intermolekularen Anziehungskräfte ermöglichen, dass das Nylon-Polymer oberhalb seiner Glasübergangstemperatur (70°C) zäh und strapazierfähig bleibt.⁸ Diese geben dem Polymer einen hohen Schmelzpunkt von 251°C⁹, wobei die maximale Dauerwärmebeständigkeit des Produktes bei 120°C liegt.¹⁰

Nylon 6,6 besitzt die Fähigkeit, Wasser in geringen Mengen zu absorbieren. Die maximale Wasseraufnahme beträgt 3.5% bei 21°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit.¹¹ Die Wasseraufnahmefähigkeit wird erhöht, wenn das Nylon in Wasser eingetaucht wird. In Wasser oder bei einer Luftfeuchtigkeit von 100% kann Nylon bis zu 8% Wasser absorbieren. Die Temperatur des Wassers spielt dabei keine Rolle. In warmem oder kochendem Wasser wird die Aufnahmegeschwindigkeit lediglich erhöht. Die Aufnahmezeit der Feuchtigkeit ist mit Ausnahme von kochendem Wasser sehr lang und beträgt in allen Fällen weit über 100 Tage.¹² Das absorbierte Wasser hat einen plastifizierenden Effekt und verursacht einen Rückgang der Reißfestigkeit und einen Anstieg der Schlagfestigkeit.¹³

Die Glasübergangstemperatur von Nylon 6,6 senkt sich bei der Aufnahme von Feuchtigkeit. Dies führt dazu, dass sich Nylon 6,6 bei Raumtemperatur und normaler Wasseraufnahme durch Luftfeuchtigkeit leicht über der Glasübergangstemperatur befindet. Die Aufnahme von kleinen Mengen von Wasser beeinflusst demnach die Glasübergangstemperatur erheblich, wobei gesagt werden muss, dass Nylon 6,6 oberhalb dieser Temperatur zäh und widerstandsfähig bleibt.¹⁴ Die Kristallisation des Nylons wird durch die Senkung der Glasübergangstemperatur verzögert, was zu Nachschrumpfung in einem Zeitrahmen von bis zu zwei Jahren führen kann. Je höher der Prozentsatz an kristallinen Bereichen im Polymer ist, umso geringer ist die Aufnahmefähigkeit für Wasser und umso weniger hat Feuchtigkeit Einfluss auf die Eigenschaften des Nylons.¹⁵

Da die Glasübergangstemperatur von Nylon 6,6 und anderen Nylonarten unter der Raumtemperatur liegt, besitzt Nylon trotz einem hohen Anteil an kristalliner Struktur eine relativ grosse Flexibilität. Die hohe Dauerwärmebeständigkeit des Nylons ist auf den hohen Schmelzpunkt zurückzuführen. Dieser wird durch eine regelmässige Struktur des Polymeres und durch einen hohen Anteil an kristalliner

⁶ BRYSON, 1999, S488.

⁷ Dito.

⁸ BRYSON, 1999, S487.

⁹ BRYSON, 1999, S487.

¹⁰ <http://www.vs-c.de>, konsultiert am 09.01.2006.

¹¹ <http://www.vs-c.de>, konsultiert am 09.01.2006.

¹² BRYSON, 1999, S495.

¹³ Dito.

¹⁴ BRYSON, 1999, S489.

¹⁵ BRYSON, 1999, S490.

Struktur ermöglicht. Eine regelmässige Struktur bedeutet, dass sich zwischen den –CONH- Gruppen eine kleine und konstante Anzahl von Methylengruppen befindet.¹⁶

Da Nylon 6-6 hohe Kohäsionskräfte und eine partielle kristalline Struktur aufweist, ist das Polymer nur in ein paar wenigen Lösungsmitteln löslich. Dazu gehören: Phenol, Ameisensäure, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol und 1,3-dichloropropan-2-ol.¹⁷

Nylon im Generellen ist anfällig auf Oxidation und im Speziellen auf Fotooxidation.¹⁸

	Tg °C	Dauerwärme- beständigkeit °C	Schmelzpunkt °C	Eigenschaften
Nylon 6,6	70	120	Ca. 251	Thermoplastisches Polymer mit hohem Anteil an kristallinen Strukturen. Die Aufnahme von Wasser bewirkt eine Senkung des Tg.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Eigenschaften von Nylon 6,6.

A.2. Flüssiges Nylon anderer Hersteller

A.2.1. Zytel® 61

Ein Schwesterprodukt von Calaton® CA und CB ist Zytel® 61. Calaton® wurde wie bereits erwähnt von ICI hergestellt. Zytel® 61 hingegen von Du Pont in den USA. Zytel® 61 ist löslich in den gleichen Lösungsmitteln wie Calaton®, das heisst in Methanol, Ethanol oder Mischungen derselben mit Chlorkohlenwasserstoffen oder Wasser. In Ethanol-Isopropanol und Normalbutanol löst es sich nur in Gegenwart von Wasser.¹⁹ Zytel® 61, kann mit Ausnahme einer Erwähnung in einem CPL Merkblatt nirgends in der Konservierungsliteratur ausgemacht werden.²⁰ Im Merkblatt wird das Verhalten und die Anwendung von Zytel® 61 mit dem von Calaton® gleichgesetzt.²¹ Technische Details zu Zytel® 61 und dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind keine bekannt.

Zytel® 61 wird heute von Du Pont nicht mehr produziert. Bestimmte Produkte werden hingegen immer noch unter dem Namen Zytel® gehandelt. Es handelt sich dabei jedoch nicht um flüssige Polyamide. Der heutige Produktname von Du Pont für flüssiges Nylon ist Elvamide®. ICI hat die Sparte Polymerchemie 1998 an Du Pont in den USA verkauft.²²

¹⁶ BRYSON, 1999, S494.

¹⁷ HORIE, 1996, S122.

¹⁸ Dito.

¹⁹ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S3.

²⁰ CPL- Merkblatt, Jahrgang unbekannt, S1-4.

²¹ Dito.

²² <http://www.ici.com/ICIPLC/ici-overview/doesnot.htm>, konsultiert am 21.01.2006.

In einem Communiqué der Europäischen Kommission vom Oktober 1997 heisst es: „Der US-amerikanische Konzern Du Pont de Nemours & Co und das japanische Unternehmen Hitachi Chemical, eine Tochtergesellschaft von Hitachi Ltd, beabsichtigen, ihre weltweiten Tätigkeiten im Bereich flüssiges Polyamid in einem Gemeinschaftsunternehmen zusammenzulegen.“²³

A.2.2. Elvamide®

Du Pont schreibt zu seinem Produkt Elvamide®:

„Elvamide® Global Product

DuPont Elvamide® nylon multipolymer resins are a family of unique polymers having outstanding abrasion resistance, high tensile strength and elongation, and excellent adhesion to nylon yarns.

DuPont, with years of experience in polyamide technology, is a major producer of alcohol soluble multipolymer nylon resins. Important benefits of DuPont Elvamide® are:

- * Excellent adhesion to nylon yarn
- * Readily applied from solutions in low cost, quick evaporating alcohols
- * High melting point prevents “gumming-up” at high needle temperatures frequently encountered in high speed sewing
- * Economical in use. Only 4 to 10% Elvamide® is required to give excellent bonding
- * Consistent quality“²⁴

Elvamide® wird in der Industrie als Klebstoff für das Zusammenkleben von Fäden und Fasern, als Überzüge für Nylonfasern und andere Kunstfasern (z.B. Nylon 6,6) und als Klebstoff, allein oder zusammen mit Epoxidharzen und anderen Duroplasten eingesetzt.

Elvamide® ergibt Überzüge und Klebstoffe welche flexibel und sehr stark resistent gegenüber Schlägen sind. Filme aus Elvamide® sind klar und nicht klebrig und sehr abrasionsresistent. Mit Elvamide® imprägnierte Karbonfasern werden für Fischerruten, Sportartikel, Antennen usw. verwendet. Als Überzug auf Kunstfasern finden sie Verwendung für Fischernetze, Sicherheitsgurte, Kabelumhüllungen, Tennisschlägersaiten und Plastikfilme. Elvamide® findet häufig als Überzug für

²³ <http://europa.eu.int/abc/doc/off/bull/de/9710/p102068.htm>, konsultiert am 20.01.2006.

²⁴ http://plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?id=52&locale=en_US, konsultiert am 21.01.2006.

Nylon 6,6 und somit in der Textilindustrie Verwendung. Weil Elvamide® sehr resistent gegen Petroleumderivate (Hydrokarbonate) ist, verwendet man es auch als Innenauskleidung für Treibstofftanks. Häufig wird Elvamide® auch als Trägermaterial für Pigmente in der Textilindustrie verwendet. Mit Pigmenten angereichertes Elvamide® dient als Überzug für fast alle Nylonarten (Typen 6, 6.6, 6.10, 6.12) und aus diesen Nylontypen hergestellten Artikel.²⁵

Es existieren vier verschiedene Formen von Elvamide®. Elvamide® 8023R, Elvamide® 8061, Elvamide® 8063 und Elvamide® 8066. Alle vier sind flüssige Polyamide mit leicht unterschiedlichen Eigenschaften für die jeweils speziellen Bedürfnisse der Industrie.²⁶

Elvamide® ist unlöslich in Wasser und widersteht kalten oder warmen alkalischen Lösungen. Elvamide® ist hingegen empfindlich gegen Säuren; hoch konzentrierte Ameisensäure löst das Produkt auf. Das Kunstharz ist oxidierbar, jedoch mit geringem Effekt bei niedrigen Temperaturen. Elvamide® ist sehr resistent gegen auf Petroleum basierende Produkte, Fettsäuren bis zu 150°C und die meisten organischen Lösungsmittel.²⁷

Zu der Fähigkeit Quervernetzungen zu bilden heisst es im Text: „Elvamide® resins contain carboxyl, amide and amine groups which react with thermosetting resins to form cross-linked structures. With epoxy resins, the amide groups along the nylon resin chain take part in the reaction.“²⁸

Die beliebtesten Lösungsmittel für Elvamide® sind Methanol, Ethanol, 2-Propanol und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser. Methanol in Verbindung mit Wasser ist das effektivste Lösungsmittelgemisch und kann bis zu 50% (Gewicht) Elvamide® unter Wärmeeinwirkung auflösen.²⁹

A.2.3. Ultramid®

Ein weiteres flüssiges Polyamid ist Ultramid® von BASF. Das flüssige Nylon wird noch heute unter diesem Namen von BASF hergestellt und vertrieben. Auch dieses Produkt wurde angeblich in der Konservierung- Restaurierung verwendet. Ein konkretes Beispiel konnte hingegen keines ausgemacht werden. Ultramid wird im Artikel von Catherine Sease zusammen mit Zytel beim Namen genannt und dabei erwähnt, dass beide Produkte im Bereich der Konservierung verwendet wurden. Des weiteren wird festgehalten, dass sich beide Produkte chemisch von Calaton® unterscheiden und dass diese nicht als Alternative zu Calaton® verwendet werden sollten. Zytel® wie Ultramid® sind Copolymere welche aus anderen Monomeren wie Calaton® hergestellt werden und daher auch andere Produkteigenschaften aufweisen. Die zum lösen verwendbaren Lösungsmittel für Ultramid® und Zytel sind hingegen mit denen von Calaton® identisch.³⁰

²⁵ <http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/it/americas/elvamide/ELVPPe.pdf>, konsultiert am 21.01.2006.

²⁶ Dito.

²⁷ http://www2.basf.de/basf2/html/plastics/images/pdfs/dt/konst/Ultramid_RC_d.pdf, konsultiert am 22.01.2006.

²⁸ Dito.

²⁹ Dito.

³⁰ SEASE, 1981, S105.

Ultramid® wird in der Industrie oftmals zusammen mit thermisch härtbaren bzw. vernetzbaren Komponenten verwendet. Daraus entstehen flexible, kratzfeste Beschichtungen oder zähelastische, abriebfeste Überzüge auf Kunststoffen, Folien, Faservliesen, Textilgeweben, Leder, Papier, Holz oder Metall.³¹ Die farblosen Überzüge haben eine Sauerstoffbarrierewirkung und können auf Wunsch pigmentiert werden. Eines von vielen Anwendungsgebieten findet sich in der Lebensmittelindustrie. Eine Lackkombination von Ultramid® C1 und Epoxydharz dient für die Beschichtung von zahlreichen Verpackungsmaterialien. So zum Beispiel für Blechdosen, Joghurtbecher, Verpackungshüllen für Wurstwaren, Aluminiumbecher und Tetrapackungen.³²

Die Überzüge aus Ultramid® sind gegen die meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln beständig. Von Alkoholen, Methylenchlorid, konzentrierten Mineralsäuren und Ameisensäure werden sie aber angegriffen und gelöst. Für die Herstellung einer Lösung werden Lösungsmittelgemische aus Ethanol/Wasser bzw. n-Propanol/Wasser im Verhältnis 8:2 oder reine Alkohole bevorzugt. Das Ultramid® geht daraufhin bei einer Wärmeeinwirkung von 60-80°C und kontinuierlichem Rühren nach 1-2 Stunden in Lösung.³³

A.2.4. PFE® 2/10

Ein Produktnamen von flüssigem Nylon, welches in der ehemaligen Sowjetunion hergestellt wurde, ist PFE® 2/10.³⁴ PFE® 2/10 wurde in der Sowjetunion für Papier, Textilien und die Konsolidierung und Fixierung von Malschichten verwendet.³⁵ Technische Details zu diesem Produkt konnten leider keine ausgemacht werden.

³¹ http://www2.basf.de/basf2/html/plastics/images/pdfs/dt/konst/Ultramid_RC_d.pdf, konsultiert am 22.01.2006.

³² *Dito.*

³³ http://www2.basf.de/basf2/html/plastics/images/pdfs/dt/konst/Ultramid_RC_d.pdf, konsultiert am 22.01.2006.

³⁴ TALBOT, 1984, S73.

³⁵ *Dito.*

B

B.1. FT-IR

Die Infrarot-Spektroskopie (IR) ist Teil der strukturellen Analysemethoden welche effizient die Analyse und die Identifikation von molekularen Strukturen erlaubt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit einer quantitativen Analyse. Die Infrarot-Spektroskopie wurde traditionellerweise bis zum Ende der 70er Jahre verwendet. In der Zwischenzeit entwickelte sich die IR-Spektroskopie in der Domäne der Analyse von organischen Substanzen weiter. Dies geschah mit der Umsetzung der Fourier-Transform-Technik FT-IR. Mit dieser neuen Technik wurde die Leistung und Sensibilität der Analyse gesteigert, was auch einen direkten Einfluss auf die weitaus tiefere Bestimmungsgrenze hatte. Ein weiterer Vorteil ist die viel schnellere Messung und Erfassung von Daten dank der rechnergesteuerten Fourier-Transform-Technik.³⁶

B.1.1. Theoretische Grundlagen

Spektroskopie wird durch die Interaktion von Materie mit Licht charakterisiert. Mit Licht ist in diesem Kontext elektromagnetische Strahlung gemeint, welche sich im speziellen für die IR-Spektroskopie auf ein vergleichsweise sehr kleines Spektrum der gesamthaften elektromagnetischen Strahlung beschränkt.³⁷

Elektromagnetische Strahlung wird durch die Wellenlänge³⁸ λ oder die Frequenz³⁹ ν charakterisiert. Diese Größen sind durch die Gleichung $\nu \cdot \lambda = c$ miteinander verknüpft. c ist die Lichtgeschwindigkeit. Ein Lichtquant der Frequenz ν hat die Energie $E = h\nu$.⁴⁰ Diese Gleichung zeigt die direkte Verbindung zwischen der Energie E eines Lichtquants und seiner Frequenz ν . Je höher die Frequenz ist, desto höher ist auch die Energie. h bezeichnet die Planckkonstante. Die Frequenz des Lichtes und seine Wellenlänge sind umgekehrt proportional. So kann geschrieben werden: $E = h \cdot c/\lambda$.⁴¹ Diese Gleichung ergibt sich automatisch durch die beiden erstgenannten Gleichungen. Unter dieser Form sagt uns die Gleichung, dass die Energie des Lichtes umso höher ist, je kürzer seine Wellenlänge ist.⁴²

Die Moleküle können unterschiedliche Energieniveaus haben. Die Verbindungen eines gegebenen Moleküles können sich verlängern, verkürzen oder sich verdrehen. Auch ist es möglich, dass sich die

³⁶ DERRICK, 1999, S1-2.

³⁷ DERRICK, 1999, S4.

³⁸ Die Wellenlänge ist die Distanz zwischen sukzessiven Maxima oder Minima einer Welle welches der Länge einer Welle entspricht.

³⁹ Die Frequenz ist die Anzahl Wellen pro Zeiteinheit oder anders gesagt Zyklen pro Sekunde.

⁴⁰ HESSE, 1987, S1.

⁴¹ HART, 2002, S515.

⁴² Dito.

eine Hälfte des Moleküls dreht und die andere Hälfte in seiner Position verharrt. Alle diese Bewegungen sind quantifiziert. Das heisst, dass sich gewisse Verbindungen nur bei Strahlung einer gewissen Frequenz verlängern oder verdrehen können. Da Frequenz und Energie proportional zu einander sind kann auch gesagt werden, dass sich die Verbindungen nur bei bestimmten Energieniveaus verlängern oder verdrehen.⁴³

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen führt bei der Absorption im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtes zur Anregung von Elektronen, wobei es sich im Allgemeinen um die Valenzelektronen handelt. Die Wellenlänge des elektromagnetischen Spektrums wird heute normalerweise in Nanometer nm angegeben ($0.1 \mu\text{m} = 1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$). Anstelle der Frequenzangabe in s^{-1} (1/Zeit) ist es üblich, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} anzugeben ($\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$).⁴⁴

Der Infrarotbereich reicht von 2.5 bis $15.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Die Wellenlänge wird in dieser Region des Spektrums üblicherweise mit μm angegeben. $1 \mu\text{m}$ entspricht 10^{-6} m . Daraus folgt dass die Domäne des Infrarots von 2.5 bis $15.0 \mu\text{m}$ reicht. Aus Bequemlichkeit zieht man es aber auch hier vor für Angaben die Wellenzahl zu verwenden.⁴⁵

Das Prinzip der meisten Spektroskopie-Methoden ist sehr einfach. Man setzt ein Molekül welches sich auf einem bestimmten Energieniveau E_1 befindet, einer Strahlung aus. Dabei wird die Frequenz der Strahlung kontinuierlich verändert. Solange das Molekül die Strahlung nicht absorbiert, ist die Menge des gemessenen Lichtes gleich der Menge des Lichtes, welche zur Messung von der Lichtquelle ausgesandt wurde. Bei einer Frequenz, welche mit einer gewissen Energieveränderung des Moleküls korrespondiert, wird die Strahlung vom Molekül absorbiert und kann nicht mehr gemessen werden. Dabei gerät das Molekül vom Energieniveau E_1 in das höher gelegene Niveau E_2 (siehe Abb. 2).⁴⁶

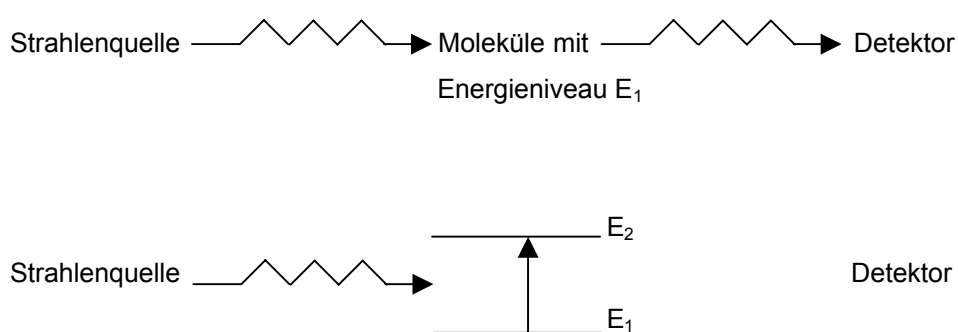


Abbildung 2: Wechsel des Energieniveaus von E_1 nach E_2 . Die absorbierte Strahlung kann vom Detektor nicht mehr gemessen werden. Nach: HART, 2002, S516.

⁴³ HART, 2002, S516.

⁴⁴ HESSE, 1987, S1.

⁴⁵ HART, 2002, S517.

⁴⁶ HART, 2002, S516.

Selbstverständlich benötigt der Wechsel der Energieniveaus je nach der Verbindung im Molekül mehr Energie als bei anderen Verbindungen. Daher ändert sich die Frequenz der Strahlung zur Überbrückung des Energieniveaus je nach Molekül.⁴⁷

Die Energie der Infrarotstrahlung ist zu klein um Elektronen innerhalb eines Atoms in eine höher gelegene Elektronenschale versetzen zu können. IR-Strahlung korrespondiert hingegen mit der Energie welche für Vibrations- und Rotationsenergien im Molekül benötigt wird. Die Möglichkeit der Messung dieser Bewegungen macht die IR-Spektroskopie zu einer wichtigen Analysemethode.

B.1.2. IR-Spektroskopie

Molekülschwingungen und –rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Dieser schliesst sich an den sichtbaren Bereich nach längeren Wellen an. Die Infrarotstrahlung wird auch als Wärmestrahlung bezeichnet, da sie von der Haut als Wärme empfunden wird.⁴⁸

Es gibt zwei Möglichkeiten solche Molekülschwingungen oder –rotationen zu messen:

- direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum oder
- indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum⁴⁹

Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann in Einheiten der Wellenlänge λ (in μ oder μm) des absorbierten Lichtes ausgedrückt werden. Die für die Strukturaufklärung organischer Moleküle besonders nützlichen Bande reichen von $\lambda = 2.5 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$ ($10\text{-}3 \text{ mm} = 1 \mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA}$).

Heute hat sich jedoch die Angabe in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) durchgesetzt. Der Zahlenwert von $\tilde{\nu}$ (gemessen in cm^{-1}) gibt an, wie viele Wellen der Infrarot-Strahlung auf einen Zentimeter kommen. Wellenzahl: $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda$.⁵⁰

Der normale Bereich des Infrarot-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen 4000 und 400 cm^{-1} .⁵¹

Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen haben charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionelle Gruppe beschränkt und erfassen nicht den Rest des Moleküls. So können funktionelle Gruppen mit Hilfe ihrer Absorptionsbanden identifiziert werden. Oftmals ist es schon nach kurzer Beobachtungszeit möglich zu bestimmen, ob z.B. ein Alkohol, Amin oder Keton vorliegt. Bei genauerer Auswertung können zudem noch weit detailliertere Aussagen gemacht werden. So stehen z.B. zahlreiche Vergleichsspektren in Katalogen und

⁴⁷ HART, 2002, S517.

⁴⁸ HESSE, 1987, S27.

⁴⁹ Dito.

⁵⁰ Dito.

⁵¹ Dito.

Datenbanken von verschiedensten Substanzen zur Verfügung (total ca. 100000). Die IR-Spektroskopie ist in vielen Fällen die einfachste, schnellste und zuverlässigste Methode um eine Substanz zuordnen zu können.⁵²

Um die Vorgänge bei der Entstehung eines IR-Spektrums verständlich zu machen, dient ein einfaches Modell aus der Mechanik. „Wenn Atome wie Punktmassen betrachtet werden kann man Schwingungen in einem zweiatomigen Molekül (z.B. HCl) wie in Abb. 3 beschreiben. Das Molekül besteht aus den Massen m_1 und m_2 , die durch eine elastische Feder verbunden sind (1). Wird der Gleichgewichtsabstand r_0 der beiden Massen um den Betrag $x_1 + x_2$ gedehnt (2), entsteht die rücktreibende Kraft K . Beim Loslassen schwingt das System um die Gleichgewichtslage.“⁵³

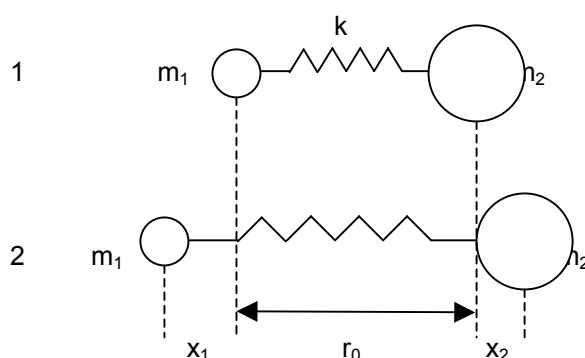


Abbildung 3: Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls.

(Auslenkung $\Delta r = x_1 + x_2$)

Aus: HESSE, 1987, S28.

„Nach dem Hookschen Gesetz ist die rücktreibende Kraft in erster Näherung proportional der Auslenkung Δr .“⁵⁴

$$K = -k \cdot \Delta r^{55}$$

„Da die rücktreibende Kraft der Auslenkung entgegen gerichtet ist, tritt ein negatives Vorzeichen auf. Der Proportionalitätsfaktor k ist im mechanischen Modell die Federkonstante. Im Molekül ist k (Kraftkonstante) ein Mass für die Bindungsstärke zwischen den Atomen.“⁵⁶

Die Schwingungsfrequenz ist umso höher, je grösser die Kraftkonstante k ist, das heisst je stärker die Bindung ist. Je kleiner die schwingenden Atommassen sind, umso höher liegt die Frequenz.⁵⁷ „Der

⁵² HESSE, 1987, S28.

⁵³ Dito.

⁵⁴ Dito.

⁵⁵ Dito.

⁵⁶ Dito.

⁵⁷ HESSE, 1987, S29.

absorbierte Energiebetrag für einen Schwingungsübergang ΔE_{VIB} ist die Differenz zweier benachbarter Energieeigenwerte E_{n+1} und E_n .⁵⁸

Die Anregung einer Schwingung kann man sich so vorstellen, dass das Molekül unter Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand mit der Quantenzahl n in einen höheren z.B. $n + 1$ übergeht. Die Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht dabei der Energie des Lichtquants (Resonanzbedingung). Der Abstand zwischen benachbarten Schwingungsniveaus wird mit wachsendem n immer kleiner, bis schliesslich die Dissoziationsgrenze erreicht ist und die Verbindung zerstört wird.⁵⁹

„Der Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$ ist die Grundschiwingung. Von $n = 0$ nach $n = 2$ handelt es sich um die erste Oberschiwingung, die in etwa die doppelte Frequenz aufweist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge und damit die Intensität der Absorptionsbanden nimmt mit zunehmender Grösse des Quantensprungs stark ab.“⁶⁰

Ausser von Quantenbedingungen hängen Auftreten und Intensität von Absorptionsbanden auch vom Dipolmoment eines Moleküls ab. Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn das Dipolmoment mit dem elektrischen Vektor des Lichtes in Wechselwirkung tritt. Im Unterschied dazu tritt beim Raman-Effekt eine Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlteten Licht und der Polarisierbarkeit des Moleküls auf.⁶¹

„Als wichtigste Konsequenz daraus gilt, dass in einem Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen IR-inaktiv sind, da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert. Diese Schwingungen sind jedoch Raman-aktiv, weil sich dabei die Polarisierbarkeit ändert. Umgekehrt sind jene Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, Raman-inaktiv und aktiv im IR. Raman und IR-Spektrum können sich also ergänzen. Das leichter erhältliche IR-Spektrum liefert dem organischen Chemiker jedoch mehr Information, da die meisten funktionellen Gruppen kein Symmetriezentrum besitzen. Daher besitzt die IR-Spektroskopie bei der Strukturbestimmung eine grössere Bedeutung als die Raman-Spektroskopie.“⁶²

„Ein komplexes Molekül besitzt viele Schwingungsmöglichkeiten. Diese lassen sich mit einer einfachen Beziehung bestimmen. Ein Molekül aus N -Atomen hat wegen der drei unabhängigen Raumkoordinaten jedes Atoms $3 \cdot N$ Freiheitsgrade. Davon entfallen drei Freiheitsgrade auf die Translationsbewegung des Moleküls längs der x , y , und z - Richtung und drei weitere auf Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen. Bei linearen Molekülen entfällt ein Freiheitsgrad, da das Trägheitsmoment der Molekülachse 0 ist. Die Zahl der eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade n reduziert sich damit:

Freiheitsgrade linearer Moleküle $n = 3N - 5$

Freiheitsgrade nicht linearer Moleküle $n = 3N - 6$

(N = Zahl der Atome)

⁵⁸ Dito.

⁵⁹ Dito.

⁶⁰ Dito.

⁶¹ Dito.

⁶² Dito.

Die auf diese Weise berechneten Schwingungen eines Moleküls nennt man Normal- oder Grundschrwingungen.“⁶³ Siehe hierzu auch (DERRICK, 1999 S8-10).

„Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen:

- Valenzschwingungen: dabei ändern sich die Bindungslängen und
- Deformationsschwingungen (ebene oder nicht ebene): dabei ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben.“⁶⁴

„Eine Einteilung nach dem Symmetrieverhalten unterscheidet zwischen

- symmetrischen Schwingungen verlaufen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie
- antisymmetrischen Schwingungen verlaufen unter Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente
- Entartete Schwingungen sind unterschiedliche Schwingungen, die wegen gleichen Energieinhaltes bei der gleichen Frequenz absorbieren und daher nur zu einer Absorptionsbande führen.“⁶⁵

Für die Spektreninterpretation sind vor allem solche Schwingungen nützlich, die sich in erster Linie auf Einzelbindungen oder funktionelle Gruppen eines Moleküls beschränken. Es handelt sich dabei somit um lokalisierte Schwingungen.⁶⁶

B.1.3. Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR)

Eine entscheidende Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie ist durch die Anwendung der Fourier-Transform-Technik möglich geworden. Hierbei wird das Spektrum völlig anders erzeugt als beim Gitter-Spektrometer mit direkter Absorptionsmessung. Grundlage dieser FT-IR-Spektroskopie ist die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferogramm.⁶⁷

B.1.3.1. Funktionsweise

Bevor überhaupt mit der Messung der Probe begonnen wird, wird ein Interferogramm ohne Probe gemessen (Background).⁶⁸ Dies dient dazu, dass bei der anschliessenden Messung der Probe keine störenden Absorptionsbanden erscheinen, welche die Genauigkeit und Interpretierbarkeit der

⁶³ HESSE, 1987, S32.

⁶⁴ HESSE, 1987, S32.

⁶⁵ *Dito.*

⁶⁶ *Dito.*

⁶⁷ HESSE, 1987, S34.

⁶⁸ HESSE, 1987, S34.

Messung beeinträchtigen. Der Background kann auch auf der Basis von Substanzen durchgeführt werden, welche so nicht im gemessenen Spektrum erscheinen.

Für die Messung durchläuft die gesamte Strahlung der Lichtquelle die Probe und trifft auf eine halbdurchlässige Interferometerplatte. Diese fungiert als Strahlenteiler und reflektiert eine Hälfte der Strahlung auf einen fixen Spiegel. Die andere Hälfte wird auf einen beweglichen Spiegel weitergeleitet, welcher sich bei einer konstanten Geschwindigkeit fortbewegt. Die beiden von den Spiegeln reflektierten Strahlungen treffen wieder auf der Interferometerplatte zusammen. Dabei bilden sich positive oder negative Interferenzen je nach der relativen Position der beiden Spiegel. Der Detektor zeichnet danach eine Überlagerung aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen auf. So entsteht das sogenannte Interferogramm.⁶⁹

Das Interferogramm hat zunächst nichts mit der Wellenlänge der IR-Strahlung zu tun. Erst durch die Fourier-Transformation wird das Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt. Das Ergebnis dieses rechenintensiven Vorgangs, welcher von einem Kleinrechner bewältigt wird, ist ein konventionelles IR-Spektrum.⁷⁰

Der Vorteil dieser Methode ist, dass die ganze Intensität der Lichtquelle ausgenutzt wird. Im Unterschied dazu erfassen Gitter-Spektrometer immer nur einen kleinen Wellenlängenausschnitt für kurze Zeit, der Rest geht verloren. Die Aufnahme des Spektrums ist beim FT-IR Verfahren um ein vielfaches schneller als bei einem konventionellen Spektrometer. Bei einer Geschwindigkeit von 1 cm/s für den sich bewegenden Spiegel und einer sehr schnellen Rechnerzeit, kann das Spektrum in weniger als einer Minute erstellt werden. Insgesamt zeichnet die FT-IR Spektroskopie drei Vorteile aus: hohe Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Präzision.⁷¹

B.2. Ionenchromatographie

Für die Analyse mittels Ionenchromatographie müssen die Salze der zu untersuchenden Proben zuerst in die Form einer wässrigen Lösung gebracht werden. Die für das Objekt schädlichen Salze sind wasserlöslich und können aus der Probe mit Wasser herausgelöst werden. Hierfür werden die Proben zuerst grob im Mörser zerkleinert und dann in einem bestimmten Verhältnis mit Wasser versetzt. Nach kurzer Kontaktzeit wird das Wasser, welches nun als Elutionslösung die Salzionen enthält, gefiltert und so von den Feststoffrückständen getrennt. Wird die Probe vor und nach dieser Prozedur gewogen, so gibt der festgestellte Gewichtsverlust bereits den ersten Hinweis auf ihren Gesamtsalzgehalt.⁷² Dies wurde jedoch mit den auf dem Relief entnommenen Proben mangels ausreichendem Probenmaterial nicht gemacht.

⁶⁹ *Dito.*

⁷⁰ *Dito.*

⁷¹ HESSE, 1987, S35.

⁷² KRZYTEK, 2003, S24.

In der Elutionslösung werden dann der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die pH-Messung sagt aus, wie sauer oder basisch die Lösung ist. Hohe pH-Werte lassen dabei auf alkalische Bestandteile schliessen. Je höher der Leitfähigkeitswert ist, desto höher ist die Gesamtmenge an Ionen in der Lösung.⁷³

Die Ionenchromatographie ist eine ideale Messmethode, um die in einer wässrigen Lösung vorhanden Ionen rasch und kostengünstig zu erfassen. Beim Expert-Center für Denkmalpflege wird eine Ionenchromatographie-Anlage von Donex ICP-90 mit Leitfähigkeitsdetektion und Suppressor-Technik eingesetzt.

B.2.1 Theorie

Der Ionenchromatograph des Expert-Centers für Denkmalpflege besteht aus einer Pumpe für die Flüssigkeitszufuhr, der stationären Phase (Trennsäule) für Anionen bzw. Kationen, der mobilen Phase (Eluent) als Laufmittel und dem Detektor zur Erfassung der getrennten Ionen. Zudem wird bei dem Gerät ein Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt.⁷⁴

Zu den wichtigsten Komponenten eines Ionenchromatographen gehören die stationäre und die mobile Phase. Die stationäre Phase besteht aus der Trennsäule, welche von der flüssigen mobilen Phase langsam durchflossen wird.⁷⁵

Nachdem die Probe in die mobile Phase gegeben wurde, findet die eigentliche Trennung der Ionen statt. An den positiv- (N+R3, Anionensäule) beziehungsweise negativ (SO3-, Kationensäule) geladenen Orten der stationären Phase (= Ionenaustauscher), werden kontinuierlich die Ionen der Probe (Analyt-Ionen) aus der mobilen Phase mit den Gegenionen (Eluent-Ionen an der stationären Phase ausgetauscht (siehe Abb. 4).⁷⁶

⁷³ Dito.

⁷⁴ Dito.

⁷⁵ Dito.

⁷⁶ Dito.

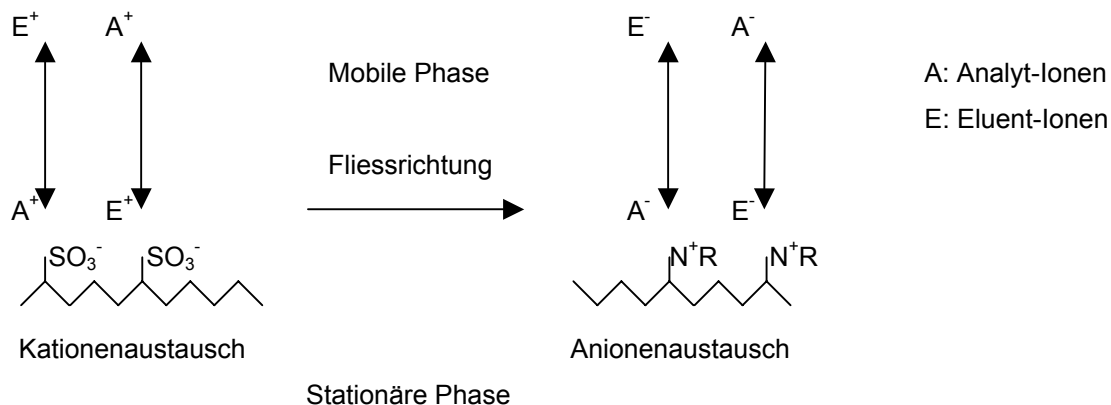


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ionenaustauschprozesses.

Aus: KRZYTEK, 2003, S24.

Abhängig von der Ionenstärke des Analyt-Ions, ist die Bindung an der stationären Phase nur von kurzer Dauer, da die mobile Phase die Analyt-Ionen weiter auf das Säulenende mitzieht. Somit „wandern“ die verschiedenen Analyt-Ionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Säule und werden dadurch getrennt.⁷⁷

Danach gelangen die Ionen in den Detektor, welcher die Leitfähigkeit misst. Je grösser die Anzahl der einzelnen Ionenart im Detektor, umso höher liegt der Leitfähigkeitswert. Diese Leitfähigkeitsmessung wird in Form eines Peaks durch ein entsprechendes Programm auf einem Computer registriert und aufgezeichnet. Solche „Zeit-Leitfähigkeitsdiagramme“ heissen Chromatogramme. Durch die Analyse von Standardlösungen wird der Ionenchromatograph geeicht, so dass die Konzentrationen der Ionen in der Probelösung berechnet werden können.⁷⁸

B.2.2. Auswertung

Ein wichtiges Bewertungskriterium für eine quantitative Salzmessung ist die Kationen/Anionenbilanz bei welcher die Summe aller gemessenen Ionen der Kationen- und Anionenequivalente einander gegenüber gestellt werden (Bilanzierung). Eine ideale Ionenbilanz (also gleich viele Kationen- wie Anionenladungen, Gesamtladung = 0) bedeutet, dass sämtliche in der Lösung vorhandenen Ionen erfasst wurden. Üblicherweise kann jedoch nur eine annähernd ausgeglichene Ionenbilanz erzielt werden. Dabei erhält man einen kleinen aber signifikanten Kationenüberschuss (Kationen = positiv geladene Ionen). Dieser ist meist durch Anteile von Karbonat (CO_3^{2-}) oder Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) aus Kalk oder Dolomit zu erklären.⁷⁹

⁷⁷ KRZYTEK, 2003, S25.

⁷⁸ Dito.

⁷⁹ Dito.

B.3. XRD

X-Ray Diffraction (XRD) macht sich Beugungserscheinungen zu Nutze, welche mit Hilfe von Röntgenstrahlung beobachtet werden können. Daher wird auf Deutsch oftmals auch Anstelle von XRD von Röntgenbeugung gesprochen. Röntgenstrahlung zeigt die gleichen Beugungserscheinungen wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen.⁸⁰

Geeignete Beugungsgitter für Röntgenstrahlen sind die regelmäßigen Gitterstrukturen von Kristallen, weil hier Gitterkonstante und Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\lambda \approx 0,1 \text{ nm bis } 10 \text{ nm}$) von ähnlicher Größenordnung sind.⁸¹

Im elektromagnetischen Feld der einfallenden Röntgenstrahlung werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und strahlen nun selbst Röntgenstrahlen gleicher Frequenz in Form kugelförmiger Wellen ab (sogenannte Sekundärwellen). Jedes Atom im Kristall setzt so Röntgenstrahlung frei. Konstruktive und destruktive Interferenz der von den Atomen abgestrahlten Röntgenstrahlung führt zu den Beugungserscheinungen, wobei in diesem Zusammenhang auch von Streuung (engl. *diffraction*) gesprochen wird.⁸²

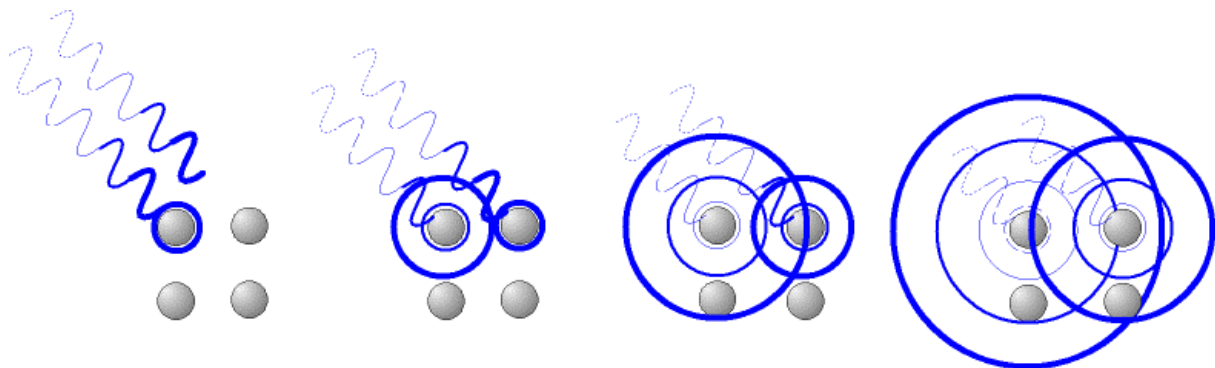


Abbildung 5: Sekundärwellen.

Aus : <http://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgenbeugung>, konsultiert am 16.08.2006.

Die Kristallstrukturanalyse ist eine wichtige wissenschaftliche Anwendung des Phänomens der Röntgenbeugung. Dabei werden Röntgenstrahlen in einem Röntgendiffraktometer an Kristallen gebeugt; die räumliche Anordnung der Atome im Kristall wird sodann aus den Beugungserscheinungen abgeleitet. Die Bragg-Gleichung ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung (William Henry Bragg, William Lawrence Bragg).⁸³

⁸⁰ <http://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgenbeugung>, konsultiert am 16.08.2006.

⁸¹ Dito.

⁸² Dito.

⁸³ Dito.

B.3.2. Röntgendiffraktometer

Diffraction (lat.) bedeutet Beugung. Demzufolge handelt es sich bei einem Röntgendiffraktometer um ein Gerät, das Beugungsphänomene von Röntgenstrahlung misst.⁸⁴

Dieses Gerät wird in der Kristallographie zur Aufklärung von Strukturen eingesetzt. Dabei macht man sich zunutze, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich eines Atomabstandes liegt (0,1..0,3 nm).⁸⁵

Gemäß Bragg'scher Gleichung wird ein Röntgenstrahl, der auf einen Kristall trifft, so gebeugt, dass Reflexe an bestimmten Orten im Raum auftreten. Darauf ermittelt das Diffraktometer Ort und Intensität der auftretenden Reflexe. Für diese Messungen existieren heute drei verschiedene Typen von Diffraktometern. Diese unterscheiden sich in Aufbau und Art der Messung.⁸⁶

- * das Vierkreisdiffraktometer,
- * das Imaging-Plate-Diffraktometer und
- * das CCD-Diffraktometer.

Gemeinsam haben alle drei folgenden Aufbau: eine Röntgenröhre mit Molybdän- oder Kupferanode erzeugt Röntgenstrahlung, die durch einen Monochromator und einen Kollimator geschickt wird, so dass ein Primärstrahl mit charakteristischer K λ -Wellenlänge (Mo 0,71 (Å); Cu 1,54 (Å)) entsteht. In diesen Primärstrahl wird ein Einkristall gebracht. Dieser wird an einem amorphen Glasfaden angebracht, der auf einem sogenannten Goniometer, der die Feinjustage des Kristalls im Primärstrahl ermöglicht, sitzt. Meistens wird der Kristall zusätzlich von einem Stickstoffstrom gekühlt.⁸⁷

⁸⁴ <http://de.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgendiffraktometer>, konsultiert am 16.08.2006.

⁸⁵ *Dito.*

⁸⁶ *Dito.*

⁸⁷ *Dito.*

C

C.1. Chemische Eigenschaften der ausgewählten Klebstoffe

Die sieben für die Testreihen ausgewählten Produkte sind sehr verschiedenen Ursprungs. Auf ihre chemische Zusammensetzung und ihre Produkteigenschaften soll im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden. Die ausgesuchten Materialien stammen aus unterschiedlichen Klebstofffamilien. Es handelt sich hierbei um tierische Leime, Cellulosederivate, Polyvinylacetate und Polyacrylate.

Als erstes soll auf die tierischen Leime genauer eingegangen werden.

C.1.1. Tierische Leime:

Die kollagenhaltigen Leime, vor allem die Produkte die aus tierischen Häuten oder Knochen bestehen und unter dem allgemeinen Begriff der Glutinleime fallen, werden zu den ältesten Bindemitteln für Farben gezählt.⁸⁸

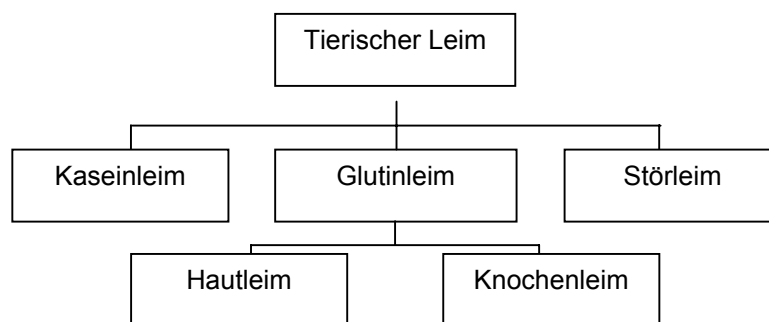


Abbildung 6: Vereinfachte Einteilung der tierischen Leime.

Nach: [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(39b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(39b).pdf), konsultiert am 28.04.2006.

Als Ausgangsmaterial für tierische Leime dienen Blut, Milch, sowie Knochen, Häute, Sehnen, Knorpel, Ohren, Hörner, Fischabfälle, Schwimmblasen und weitere Bestandteile des tierischen Körpers. Um die Proteine überhaupt als Leime nützen zu können, müssen sie zuvor in Wasser kolloidal⁸⁹ in Lösung gehen.⁹⁰

⁸⁸ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(39b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(39b).pdf), konsultiert am 28.04.2006.

⁸⁹ Unter einer kolloidalen Lösung versteht man eine Lösung, in der die gelösten Stoffe in einer solchen Feinheit vorliegen, dass sie durch Filtration nicht mehr getrennt werden können. Zwar sind die gelösten Teilchen grösser als Moleküle, aber sie sind

Bindegewebe in der Haut, im Knochen und anderes Gewebe besteht aus Proteinen (Polyamiden). Diese bestehen hauptsächlich aus Kollagen und vielen anderen Komponenten. Die Kollagenmoleküle werden durch kovalente Bindungen und hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Unter Erhitzung in Wasser werden die Moleküle partiell hydrolysiert. Dabei entsteht ein lösliches Produkt mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 20000 und 250000. Die durchschnittlichen Werte liegen bei 40000 bis 50000.⁹¹ Der Leim schwillt in kaltem Wasser an und formt ein Gel. Die geringste Schwellung des Klebers tritt bei einem pH von 4.8 auf. Wird das Gel erhitzt, schmilzt es. Die benötigten Temperaturen betragen in etwa 6° C für Fischleim und 30-50° C für Haut- und Knochenleim. Tierleim kann unlöslich gemacht werden, wenn dieser mit bestimmten Metallionen, Tanninen oder Aldehyden in Kontakt gerät. Zudem kann der Klebstoff unlöslich gemacht werden, wenn er sich in saurem (pH <3) oder alkalinem (pH >9) Milieu befindet. Des Weiteren kann der Film durch Enzyme gealtert werden.⁹²

Der Klebstoff wird warm in Wasser gelöst aufgetragen. Die Flüssigkeit erstarrt als erstes durch Abkühlen zu einem Gel und trocknet danach durch das Verdunsten des darin enthaltenen Wassers. Die Glasübergangstemperatur liegt bei rund 250°C. Der Klebstofffilm ist hingegen bei einem Feuchtegehalt von ca. 25% und bei Raumtemperatur von gummiartiger Konsistenz. Leichtes Erhitzen kann zu Spannungen und Stress innerhalb des Filmes führen. Eine Erhöhung der Temperatur um 10°C bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit kann 1MPa generieren.⁹³

In der Konservierung waren tierische Leime unter den stärksten Klebstoffen, welche vor der Erfindung der synthetischen Materialien erhältlich waren. Gemischt mit Stärke, wurden die so entstandenen Pasten für die Gemälderestaurierung im 18. Jahrhundert und für Textilien verwendet. Auch heute noch finden tierische Leime in der Restaurierung von historischen Holzobjekten Verwendung.⁹⁴ Noch anfangs des 20. Jahrhunderts wurde diese Familie von Klebstoffen für sehr viele Materialien nicht nur zum Kleben, sondern auch für die Konsolidierung von porösen und fragilen Objekten verwendet.⁹⁵

Wichtige Eigenschaften der tierischen Leime beinhalten zusammengefasst, dass sie bekannt dafür sind, sehr flexible und dennoch klebkräftige Filme zu bilden, bei der Trocknung relativ stark schrumpfen zu können und in einem feuchten Milieu anfällig auf mikrobiologischen Befall sind. Formaldehyde und Tannine können zu Quervernetzung und so zur Unlöslichkeit der Klebstoffe führen.⁹⁶

immer noch kleiner als in Suspensionen. Daher verhalten sich diese kolloidalen Lösungen teilweise wie echte Lösungen. Aus: <http://www.unifr.ch/histologie/elearningfree/allemand/bindegewebe/service/faq/d-faq.php>, konsultiert am 29.04.2006.

⁹⁰ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(39b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(39b).pdf), konsultiert am 28.04.2006.

⁹¹ HORIE, 1996, S142.

⁹² HORIE, 1996, S143.

⁹³ *Dito.*

⁹⁴ *Dito.*

⁹⁵ *Dito.*

⁹⁶ HORIE, 1996, S143-144.

Für die Versuchsreihe wurden zwei tierische Leime ausgesucht. Zum einen Hasenleim, welcher Teil der Hautleime und somit der Glutinleime ist und Störleim oder genauer gesagt Hausenblasenleim. Obwohl Störleim nicht in die Glutinleime eingeteilt wird, ist er doch Teil von diesen. Auch Störleim besteht hauptsächlich aus Kollagen und um dieses in Glutin überführen zu können, muss der getrocknete Leim in Wasser erhitzt werden. Ein wichtiger Unterschied zwischen Störleim und Hautleimen besteht lediglich darin, dass Störleim bei Raumtemperatur flüssig ist. Störleim ist als tierischer Leim deshalb so beliebt, da er auch in höheren Konzentrationen relativ niedrigviskos ist, geringe Eigenfarbe aufweist, eine sehr gute Klebekraft und eine hohe Elastizität als getrockneter Film besitzt.⁹⁷

Störleim als Konsolidierungsmittel der Oberfläche wurde in Betracht gezogen, da dieser für die Konsolidierung einer fragilen Gesteinsoberfläche mit Farbschichtresten bereits anderswo erfolgreich verwendet wurde.⁹⁸ Dabei wurde der Kleber in einer 3% Lösung verwendet. Es wurde befunden, dass der Störleim ausreichend Klebekraft besitzt und die Oberfläche des Kalksteines weder verdunkelt noch diese zum Glänzen bringt. Des Weiteren ist Störleim einfach anzuwenden und nicht giftig.⁹⁹ Die bereits erwähnten negativen Eigenschaften des Leimes sind jedoch nicht zu vernachlässigen. Dies gilt insbesondere für das mögliche Auftreten von Spannungen während der Trocknung des Filmes.

Hasenleim wurde als Vergleichssubstanz zu Störleim in die Versuchsreihe mit aufgenommen. Im Gegensatz zu Störleim besitzt Hasenleim eine relativ hohe Eigenfarbe, was für eine Konsolidierung der Gesteinsoberfläche von Nachteil ist.

C.1.2. Zellulose Ether (Hydroxypropyl Zellulose)

Zellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n ist der primäre Bestandteil von Holz, Papier und Baumwolle und ein langkettiges Polysaccharid (Kohlenhydrat), welches aus Glukose aufgebaut ist. Glukose besitzt die Formel $C_6H_{12}O_6$ und hat eine zyklische Struktur. Für den Aufbau von Zellulose wird im speziellen die beta-D-Glukopyranose oder auch Anhydroglukose genannt benötigt.¹⁰⁰ Wenn die Glukosemoleküle durch eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser zusammengehängt werden, entsteht ein Zellulosemakromolekül.¹⁰¹ Zellulose ist ein gerades unverzweigtes Polymer, welches nicht wie Stärke aufgewickelt ist. Die zahlreichen Hydroxylgruppen bilden unter einander Wasserstoffbrücken aus und halten so die einzelnen Cellulosemoleküle eng beieinander. Dies macht die Zellulose sehr reissfest.¹⁰²

⁹⁷ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(39b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(39b).pdf), konsultiert am 28.04.2006,

⁹⁸ GARLAND, 1995, S5.

⁹⁹ Dito.

¹⁰⁰ FELLER, 1993, S9.

¹⁰¹ Dito.

¹⁰² <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose#Chemistry>, konsultiert am 04.05.2006.

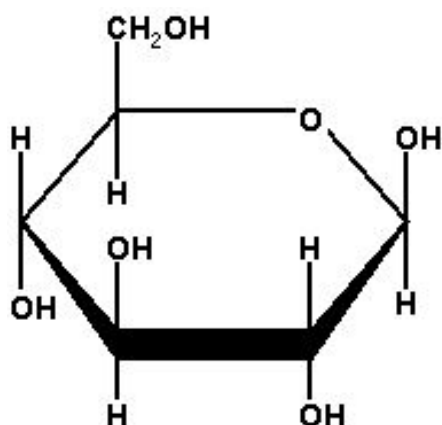


Abbildung 7: β -D-Glucose (pyranoid Form)

Aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/Glucose>,

konsultiert am 07.05.2006.

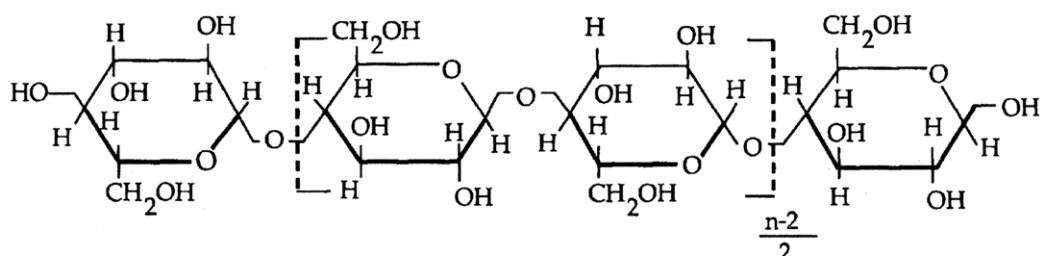


Abbildung 8 : Cellulose Molekül.

Aus : FELLER, 1993, S9.

Die Hydroxylgruppen (OH) der Zellulose können partiell oder gänzlich mit anderen chemischen Stoffen reagieren. Auf diese Weise entstehen Zellulosederivate von welchen Cellulose Ester und Cellulose Ether die beiden wichtigsten Gruppen bilden.¹⁰³

Die Umformung von Zellulose in Zellulose Ether wird vereinfacht wie folgt dargestellt:

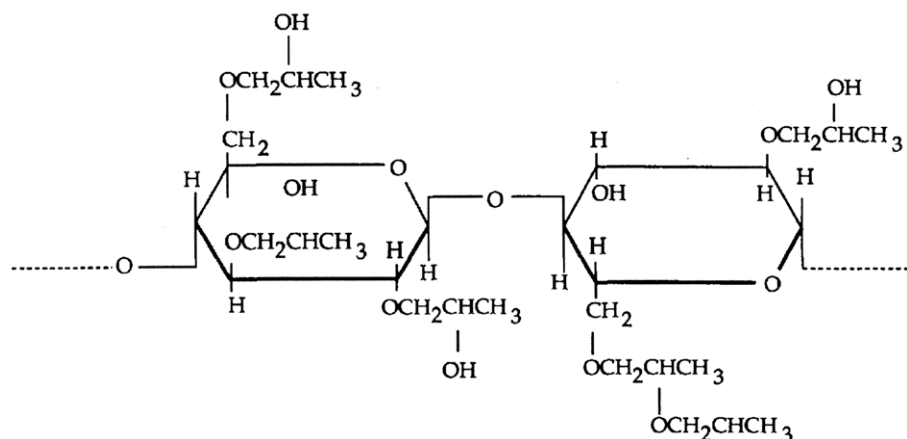


Abbildung 9: Herstellung von Zellulose Ether. R ist ein mehr oder weniger komplexes organisches Radikal. Der Alkohol ROH repräsentiert eine der OH Gruppen im Zellulosenmolekül.

Nach: FELLER, 1993, S11.

¹⁰³ <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose#Chemistry>, konsultiert am 04.05.2006.

¹⁰⁴ Wird einem Alkanmolekül ein Wasserstoffatom entzogen, entsteht ein Radikal, ein Molekül mit einem ungebondenen Elektron, das man als Alkyl bezeichnet. Symbolisch werden Alkyle häufig mit R bezeichnet. Sind die Alkylreste unterschiedlich, wird dies durch R1, R2, R3, usw. kenntlich gemacht. Aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/Alkane>, konsultiert am 13.05.2006.



Hydroxypropylcellulose (HPC)

Abbildung 10: Molekül der Hydroxypropyl Zellulose.

Aus: FELLER, 1993, S16.

Alle Cellulose Ether leiden unter dem Aufbrechen der Polymerketten durch Oxydation. Dies gilt speziell dann, wenn das Produkt Licht ausgesetzt ist.¹⁰⁵ Nichtionische Cellulose Ether, zu welchen auch Hydroxypropylcellulose gehört, formen keine irreversiblen und unlöslichen Komplexe mit Metallionen. Die Lösung kann aber ausfallen, wenn sie durch hohe Salzkonzentrationen kontaminiert ist.¹⁰⁶ Alle Ether können in sauren Konditionen quervernetzen. Dies ermöglichen die Hydroxylgruppen welche mit Aldehyden und Säuren reagieren.¹⁰⁷

Mit Ausnahme von Ethyl Cellulose sind alle Ether in kaltem Wasser löslich. Sie ergeben mit zunehmendem Anstieg der Molekulargröße zähflüssige und thixotropische¹⁰⁸ Lösungen. Eine Ausnahme bildet Hydroxypropylcellulose.¹⁰⁹ Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln hängt vom Cellulose Ether ab. Hydroxypropylcellulose (HPC) ist sowohl in Wasser als auch in unpolaren Lösungsmitteln, so zum Beispiel Ethanol löslich. Wird HPC in Wasser angemacht, ist die Lösung sensibel für mikrobiologische Zersetzung. Wird HPC in Wasser verwendet, sollte die Lösung kurz vor Gebrauch angemacht werden.¹¹⁰ In Ethanol benötigt HPC kein Konservierungsmittel und ist gegen mikrobiologischen Befall stabil.¹¹¹

¹⁰⁵ HORIE, 1996, S127.

¹⁰⁶ Dito.

¹⁰⁷ Dito.

¹⁰⁸ Thixotropisch sind viele Gele, welche unter Stillstand fest sind und sich verflüssigen wenn sie geschüttelt werden. Ein sehr bekanntes Beispiel für eine thixotropische Flüssigkeit ist Ketchup. Aus : <http://en.wikipedia.org/wiki/thixotropic>, konsultiert am 01.05.2006.

¹⁰⁹ HORIE, 1996, S127.

¹¹⁰ HORIE, 1996, S127-128.

¹¹¹ www.aqualon.com, konsultiert am 04.05.2006.

C.1.2.1. Klucel® E

HPC in Form von Klucel® E wurde bisher in der Konservierung häufig in 2%igen Konzentrationen in Ethanol für die Konsolidierung von Malschichten in der Gemälderestaurierung verwendet. HPC hat den Ruf, Pigmente bei der Konsolidierung nicht zu verdunkeln.¹¹² Dies ist der Hauptgrund, weshalb Klucel® E als potentielles Produkt für die Konsolidierung der Gesteinsoberfläche ausgewählt wurde. Ausserdem ist Klucel® in der Papierrestaurierung weit verbreitet.¹¹³

Klucel® E besteht aus 2-Hydroxypropyl Zelluloseether. Der Kleber wird in Pulverform gekauft und in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gelöst (Details zum Lösen s. unten). Er ist chemisch neutral und reversibel. Klucel® E besitzt eine sehr gute Widerstandsfähigkeit gegen biologischen und bakteriologischen Abbau. Das Produkt ist nicht giftig und ist nach der Trocknung völlig transparent.¹¹⁴

Da HPC in Wasser löslich ist, handelt es sich um ein hygroskopisches Produkt welches hingegen auch bei hohen Luftfeuchtigkeiten relativ wenig Wasser aufnimmt (HR=50%, 23°C, 4%, HR=84%, 23°C, 12%).¹¹⁵ Wird Klucel® in Wasser angemacht, sollte die Anmachtemperatur 38°C nicht übersteigen, da das Produkt in über 46°C warmem Wasser nicht löslich ist. Die erhaltene Lösung ist tendenziell bereits in vergleichsweise geringer Konzentration dickflüssig. Die Erweichungstemperatur oder Glasübergangstemperatur liegt bei 100-150°C.¹¹⁶

Klucel® E ist in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und es wird im allgemeinen Ethanol als Lösungsmittel empfohlen. In Ethanol fällt das Produkt bei höheren Temperaturen nicht aus. Im Gegenteil, höhere Temperaturen unterstützen in diesem Fall den Lösungsprozess und verringern die Viskosität des Produktes.¹¹⁷

Klucel® E wurde ausgewählt, da es aus der Klucel® Produktereihe das Produkt mit der tiefsten Viskosität ist. In Wasser beträgt die Viskosität von Klucel® E bei 25°C und einer Konzentration von 6.5% ca. 100 cps (Brookfieldviskosität). Klucel® G hat in einer solchen Konzentration die Viskosität von 10000 cps schon weit überschritten.¹¹⁸ Die Viskosität einer Lösung mit Klucel® ist stark Lösungsmittelabhängig. Die tiefsten Viskositäten werden generell mit Methanol und Ethanol erreicht, wobei Methanol geeigneter als Ethanol ist. Ethanol ist jedoch auf Grund seiner geringeren Toxizität vorzuziehen. Werden die Primären Alkohole mit Wasser gemischt, steigt die Viskosität an und ist sogar höher, als wenn nur Wasser als Lösungsmittel verwendet wird.¹¹⁹

¹¹² HORIE, 1996, S128.

¹¹³ www.lascaux.ch, konsultiert am 30.04.2006.

¹¹⁴ Dito.

¹¹⁵ www.aqualon.com, konsultiert am 04.05.2006.

¹¹⁶ Dito.

¹¹⁷ Dito.

¹¹⁸ Dito.

¹¹⁹ Dito.

Klucel® ist nach Angaben des Herstellers mit anderen Polymeren kompatibel und resistenter gegenüber chemischer und biologischer Zersetzung als andere Zellulose Ether.¹²⁰ Das Produkt ist anfällig auf saure Hydrolyse, auf Oxydation in basischem Milieu, auf mikrobiologische Zersetzung mit Wasser als Lösungsmittel und auf UV-Strahlung.¹²¹ Bei der Verwendung von Klucel® E sollte darauf geachtet werden, dass der pH zwischen 6 und 8 liegt.¹²²

Bis anhin wurde Hydroxypropyl Zellulose (HPC) als Produkt von mittlerer Stabilität betrachtet. Das in der Konservierung am häufigsten verwendete Produkt ist Klucel® der Firma Aqualon (früher Hercules). Bei erneuten Untersuchungen der Alterungsstabilität ergab sich, dass HPC relativ anfällig auf Verfärbung und Masseverlust unter Wärmeeinwirkung ist. Die Typen mit den höheren Molekulargewichten (M und H) scheinen weniger stabil als die tiefmolekulargewichtigen Typen zu sein. Diese neuen Resultate klassifizieren HPC als instabil wobei die Produkte mit kleinerem Molekulargewicht (Klucel® E ist das Produkt mit dem tiefsten Molekulargewicht¹²³) nach wie vor als mittel stabil betrachtet werden können. Weitere Testversuche sind hingegen nötig.¹²⁴ Wird HPC in tiefen Konzentrationen verwendet, kann davon ausgegangen werden, dass die Langzeitstabilität eines Filmes nicht wesentlich beeinflusst wird. Eine Verfärbung, sollte sie überhaupt eintreten, kann in diesem Fall vernachlässigt werden und eine Anwendung in der Konservierung-Restaurierung ist sehr zufrieden stellend.¹²⁵

C.1.3. Acrylharze

Die Mehrheit der Acrylharze, welche in der Konservierung verwendet werden, bestehen aus zwei Familien von Monomeren.¹²⁶ Es handelt sich hierbei um Derivate der Acrylsäure ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) und der Methacrylsäure ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$). Acrylate sind die Ester (aber auch die Salze) der Acrylsäure ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$). Je nach dem Alkylrest R heissen die Ester dann: Methacrylat (R gleich CH_3), Ethylacrylat (R gleich C_2H_5), Propylacrylat (R gleich C_3H_7), Butylacrylat (R gleich C_4H_9), etc. Die Methacrylate sind die Ester der Methacrylsäure ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$).¹²⁷ Je nach dem Alkylrest R heissen die Ester in diesem Fall Methylmethacrylat (R gleich CH_3), Ethylmethacrylat (R gleich C_2H_5), Propylmethacrylat (R gleich C_3H_7) und Butylmethacrylat (R gleich C_4H_9).¹²⁸

¹²⁰ www.aqualon.com, konsultiert am 04.05.2006.

¹²¹ Dito.

¹²² Dito.

¹²³ Dito.

¹²⁴ FELLER, 1993, S94.

¹²⁵ FELLER, 1993, S96.

¹²⁶ HORIE, 1996, S103.

¹²⁷ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(50c\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(50c).pdf), konsultiert am 30.04.2006.

¹²⁸ Dito.

Die Acrylharze (Reinacrylate) entstehen durch radikalische Polymerisation von Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern unter Bildung der verschiedenen oben genannten Polyacrylaten bzw. Polymethacrylaten.¹²⁹

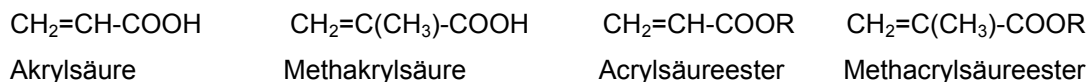


Abbildung 11: Die Derivate von Acrylsäure und Methacrylsäure aus welchen Polyacrylate zusammengesetzt sind.

Nach: MILLS, 1994, S132.

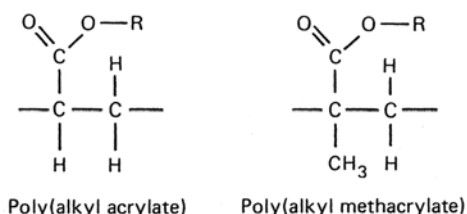


Abbildung 12: Acrylat- und Methacrylat Monomereinheiten. Die Alkyl (-R) Gruppe kann gewählt werden, um eine Bandbreite von Polymeren zu produzieren.

Aus: HORIE, 1996, S103.

Die aufgetragenen Filme der Acrylharze sind bekannt dafür völlig transparent zu sein.¹³⁰ Die Werte der Glasübergangstemperatur (T_g) der Reinacrylate lassen sich sehr gut über die Kettengröße der Alkoholkomponente des Esters einstellen.¹³¹ Die T_g -Werte von Acrylat- und Methacrylat Homopolymeren ist am höchsten, wenn die Seitenkette am kürzesten ist. Die Glasübergangstemperatur eines Methacrylat Polymeres ist höher als die eines Acrylat Polymeres. Mit der Mischung dieser beiden Monomere kann die Glasübergangstemperatur entscheidend beeinflusst und gesteuert werden.¹³²

Die tieferen Ester der Methacrylate sind die härtesten und steifsten Materialien. Die höheren Ester sind von der Konsistenz wachsähnlicher. Polymethyl Methacrylat (Plexiglas) wird so zum Beispiel für Fenster oder Vitrinen verwendet, wo ein glasähnliches schwer zerbrechliches Material benötigt wird.¹³³

Zusätzlich existieren noch zwei weitere Monomergruppen in der Konservierung-Restaurierung: Acrylonitril- und Cyanoacrylate.¹³⁴ Auf diese soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

Einige der Acrylharze haben in der Praxis bewiesen, stabile, nicht zu vergilbende und quervernetzende Polymere zu sein. Daher sind sie in der Konservierung-Restaurierung von relativ grosser Bedeutung. Ein solches Beispiel ist Paraloid® B72, ein Copolymer aus Methylacrylat (MA) und Ethylmethacrylat (EMA).¹³⁵

¹²⁹ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(50c\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(50c).pdf), konsultiert am 30.04.2006.

¹³⁰ MILLS, 1994, S132.

¹³¹ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(50c\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(50c).pdf), konsultiert am 30.04.2006,

¹³² HORIE, 1996, S103.

¹³³ MILLS, 1994, S132.

¹³⁴ HORIE, 1996, S103.

¹³⁵ MILLS, 1994, S132.

Polymethylmethacrylat (PMMA) (Plexiglas) ist sehr stabil gegenüber Hitze, Oxydation und Alterung durch ultraviolettes Licht.¹³⁶

Reinacrylate sind sehr wetter- und lichtbeständig und zählen zu den langzeitstabilsten Polymeren überhaupt.¹³⁷

Langzeitstabilität von Polyacrylaten und Polymethacrylaten	
Chemische Widerstandsfähigkeit, Chemikalienbeständigkeit	Sehr gut
Langzeitstabilität von Transparenz und Farblosigkeit	Sehr gut
Thermische Instabilität (Vergilben) und aktive Doppelbindungen	Sehr gut
Photochemischer Abbau (keine Lichtabsorption oberhalb 300 nm) erst bei Copolymeren, z.B. mit Styren merklicher Photoabbau	Sehr gut
Glanz und Oberflächengüte (als Firnismaterial besitzen Reinacrylate einen zu hohen Glanz und sind daher problematisch)	Sehr gut
Hydrolysebeständigkeit (besonders Polymethacrylate)	Sehr gut
Tabelle 2: Langzeitstabilität von Reinacrylaten. Aus: http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(50c).pdf , konsultiert am 30.04.2006.	

C.1.3.1 Paraloid® B72

Paraloid® B72 (Röhm & Haas) ist ein Copolymer aus Ethylmethacrylat (EMA) und Methylacrylat (MA) im Verhältnis EMA:MA=70:30. Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt 40°C.¹³⁸ Paraloid® B72 wird mit der Alterung nicht unlöslich und unterliegt bei normalen Ausstellungsbedingungen keinen grösseren Zersetzungsprozessen. Das Polymer degradiert mit dem Altern unter anderem durch Oxydation nur sehr langsam und wird daher als sehr stabil betrachtet und der Stabilitätsklasse A zugeordnet.¹³⁹

Acrylharzfilme lassen Lösungsmittel in berührungstrockenem Zustand nur sehr langsam entweichen und halten diese teilweise über längere Zeiträume zurück. Toluol ist kann beispielsweise in einem Film aus Paraloid® B72 für mehr als zwei Monate verbleiben.¹⁴⁰ Paraloid® B72 kann mit zahlreichen Lösungs- und Mattiermitteln verwendet werden. Es ist jedoch nicht löslich oder verdünnbar in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Terpentinersatz oder White Spirit.¹⁴¹ Das beste Lösungsmittel ist möglicherweise P-Xylen. P-Xylen verdunstet beim Auftrag des nassen Paraloidfilmes relativ langsam. Sobald der Film jedoch berührungstrocken ist, verlässt P-Xylen diesen vergleichsweise

¹³⁶ HORIE, S103-104.

¹³⁷ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(50c\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(50c).pdf), konsultiert am 30.04.2006.

¹³⁸ HORIE, 1996, S106.

¹³⁹ Dito.

¹⁴⁰ HORIE, 1996, S104.

¹⁴¹ www.lascaux.ch, konsultiert am 29.04.2006.

schnell.¹⁴² Als Mattierungsmittel werden hauptsächlich Produkte auf Silizium-Basis verwendet. Ein Beispiel hierfür ist Silica Aerosol®. Der Glanz des aufgetragenen Paraloidfilmes nimmt über die Monate mit dem Verdunsten sämtlicher Restanteile an Lösungsmitteln ab.¹⁴³

Der Erweichungs- oder Siegelpunkt liegt bei 70°C, der Schmelzpunkt bei ca. 150°C. Die Viskosität in einer 40% Lösung beträgt ca. 200 cps (Toluol ca. 600 cps).¹⁴⁴ Paraloid® B72 hat als frisch getrockneter Film einen pH von 6.4. Unter Lichtalterung nimmt dieser nach 3 Jahren deutlich ab (4.7). Ohne Lichtzufuhr bleibt der pH über 4 Jahre fast konstant und nimmt nur sehr leicht ab (6.2).¹⁴⁵

Paraloid® B72 wurde im Jahre 1950 als erstes als Schutzüberzug für Silberobjekte verwendet. Danach fand das Produkt auch Anwendung in der Textilkonservierung. In der Steinkonservierung hat sich herausgestellt, dass Paraloid® B72 als Konsolidierungsmittel nur schlecht in den Stein eindringt.¹⁴⁶ Obwohl ein Polymer mit besseren optischen Eigenschaften wünschenswert wäre, bleibt Paraloid® B-72 ein Material, welches sich in der Konservierung-Restaurierung bewährt hat und dessen Produkt- und Alterungseigenschaften ausgiebig untersucht wurden.¹⁴⁷

C.1.4. Acryldispersionen

Acryldispersionen stiegen in der Popularität in den 50er Jahren stark an, da sie resistenter gegenüber Vergilbung waren als vergleichbare PVAC Dispersionen.¹⁴⁸ Acryldispersionen wurden oft als Heissiegelklebstoffe¹⁴⁹ und für die Behandlung von Wandmalereien verwendet.¹⁵⁰

Viele der Polymere welche für Dispersionen verwendet werden sind sich sehr ähnlich in ihrer Zusammensetzung. Die Polymere in Texicryl® 13-002 Plexitol® B500 und verschiedenen Primaltypen zum Beispiel Primal® AC33 und Primal® AC-634, sind P(MMA/EA) Copolymere.¹⁵¹

Die Eigenschaften von Aufträgen aus Acryldispersionen sind von sehr unterschiedlicher Qualität und können von Gebinde zu Gebinde variieren. So kommt es, dass Produkte ein Mal als sehr alterungsresistent beschrieben werden und in einer anderen Untersuchung das Gegenteil festgestellt

¹⁴² HORIE, 1996, S104,106.

¹⁴³ HORIE, 1996, S107.

¹⁴⁴ www.lascaux.ch, konsultiert am 29.04.2006.

¹⁴⁵ DOWN, 1996, S25.

¹⁴⁶ HORIE, 1996, S108-109.

¹⁴⁷ HORIE, 1996, S109.

¹⁴⁸ HORIE, 1996, S110.

¹⁴⁹ Heissiegelkleber sind Thermoplaste und können sowohl mit Lösungsmitteln (z.B. Toluol) als auch durch wärme verflüssigt werden. Dies macht sie interessant für die Anwendung in der Konservierung-Restaurierung. In Heissiegelklebern werden sowohl langkettige wie auch kurzkettige Polymere verwendet. Die langkettigen Polymere geben Festigkeit und die kurzkettigen Polymere besitzen einen relativ tiefen Schmelzpunkt, welcher im Schnitt zwischen 80-100°C liegt. Wird der Heissiegelkleber nun erhitzt, schmilzt das kurzkettige Polymer und agiert so als seine art Lösungsmittel in welchem sich das langkettige Polymer löst. Dies ergibt ein relativ niedrig viskoses Produkt, welches sich bei der Abkühlung wieder verfestigt. Aus: NEWHEY, 1996, S57.

¹⁵⁰ HORIE, 1996, S110.

¹⁵¹ Dito.

wird. Primal® AC 33 stellt diesbezüglich kein Problem dar und gilt im Allgemeinen als zuverlässiges und auch langfristig gut lösliches Produkt.¹⁵²

C.1.4.1. Primal® AC 33

Primal® AC 33 Acryldispersion wird von Rohm & Haas hergestellt und besteht aus Polyethylacrylat (PEA) und Polymethylmethacrylat (PMMA) in einem Verhältnis von PEA:PMMA von 60:40. Es ist nicht ganz sicher, ob nicht auch zu einem kleinen Anteil Polyethylmethacrylat (PEMA) in Primal® AC 33 enthalten ist. Die Acrylharzdispersion ist eine milchig-weiße Flüssigkeit, welche beim Aushärten einen klaren farblosen Film bildet. Der pH-Wert beträgt als Emulsion 9.2-9.4 und als trockener aufgetragener Film 5.9. Ohne Lichtzufuhr nimmt der pH nach 4 Jahren nur leicht ab (5.5). Die Lichtalterung führt nach 3 Jahren zu einer klaren Senkung des pH auf 3.7.¹⁵³ Die Partikelgröße der Dispersion ist im Schnitt 0.1 µm und der Festkörpergehalt liegt bei 46%.¹⁵⁴ Im Datenblatt von Kremer-Pigmente wird der Festkörpergehalt mit 46-47% angegeben.¹⁵⁵ Primal® AC 33 hat eine Glasübergangstemperatur 16° C und wird in Nordamerika unter dem Namen Rhodoplex® vertrieben.¹⁵⁶

Das Datenblatt von Kremer Pigmente hält zu diesem Produkt fest, dass es sich um eine Polymerzusammensetzung handelt, welche ausgezeichnete Beständigkeit gegen UV-Strahlung und Vergilbung besitzt und eine exzellente Alkalibeständigkeit auf mineralischen Untergründen bietet. Des Weiteren haben die Anstriche auf Stein oder Beton eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit, wodurch die Innenfeuchtigkeit des behandelten Materials problemlos austreten kann. Hinzu kommt, dass Filme aus Primal® AC 33 genügend hart sind und somit eine gute Beständigkeit gegen Schmutzaufnahme haben. Gleichzeitig sind sie aber ausreichend elastisch, um Bewegungen des Untergrundes bis zu einem gewissen Grad folgen zu können (z.B. Mikrorisse).¹⁵⁷

C.1.4.2. Lascaux® Acrykleber 498 HV

Lascaux® 498 HV ist eine Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeres auf der Basis von Methylmethacrylat (MMA) und Butylacrylat (BA). 498 HV wurde mit Acrylsäureester verdickt. Der pH liegt bei 8-9, die Glasübergangstemperatur beträgt 13°C und der trockene Film ist elastisch hart mit

¹⁵² HORIE, 1996, S112.

¹⁵³ DOWN, 1996, S25.

¹⁵⁴ HORIE, 1996, S111.

¹⁵⁵ <http://www.kremer-pigmente.de/75202.htm>, konsultiert am 13.05.2006.

¹⁵⁶ HORIE, 1996, S111.

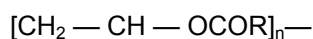
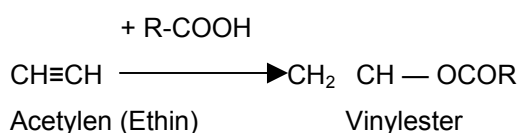
¹⁵⁷ <http://www.kremer-pigmente.de/75202.htm>, konsultiert am 13.05.2006.

einer Reissdehnung von ca. 400%. Dem Produkt wurden Biozide beigegeben, und die minimale Siegeltemperatur liegt bei 68-76°C.¹⁵⁸ Die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) liegt bei 5°C.

Lascaux® 498 HV ist in Wasser verdünnbar und nach der Trocknung wasserunlöslich. In Aceton, Alkohol, Toluol usw. permanent löslich. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Terpentinersatz, White Spirit und anderen unpolaren Lösungsmitteln ist das Acrylharz prinzipiell nicht löslich oder verdünnbar. Lascaux® 498 HV ist licht- und alterungsbeständig und nicht quervernetzend. Es kann sowohl nass als auch trocken unter Wärmezufügung als Siegelkleber auf verschiedensten Materialien verwendet werden.¹⁵⁹

C.1.5. Polyvinylacetat (PVAC)

Der Monomerbaustein der Polyvinylester ist der Vinylester, der durch die sogenannte REPPE-Synthese aus der Reaktion von Acetylen C_2H_2 mit einer entsprechenden Karbonsäure $R-COOH$ entsteht.¹⁶⁰



Polyvinylester

Abbildung 13: Herstellung von Vinylester mit Hilfe von Acetylen (Ethin)

Aus: [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(48b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(48b).pdf), konsultiert am 30.04.2006.

Die wichtigsten Produkte von Polyvinylester sind Polyvinylacetat (PVAC) mit R gleich CH_3 und Polyvinylpropionat mit R gleich CH_2-CH_3 . Obwohl die Seitenkette von Polyvinylpropionat nur um eine CH_2 -Gruppe länger ist als die des Polyvinylacetates, hat Polyvinylpropionat eine tiefere Glasübergangstemperatur ($-7^\circ C$) und eine höhere Alkalibeständigkeit. Daher kann Polyvinylpropionat als Weichmacher mit anderen Vinylestern verwendet werden.¹⁶¹

Das Polyvinylacetat Homopolymer (Vinylacetat $CH_2=CHOCOCH_3$)¹⁶² wird durch verschiedene Methoden der Polymerisation von freien Radikalen produziert.¹⁶³ Das Polymer ist normalerweise leicht verzweigt und PVAC Homopolymere sind in einer weiten Spannbreite von Molekulargewichten erhältlich. Die Glasübergangstemperatur von PVAC Homopolymeren liegt in etwa bei

¹⁵⁸ www.lascaux.ch, konsultiert am 18.04.2006.

¹⁵⁹ www.lascaux.ch, konsultiert am 18.04.2006.

¹⁶⁰ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(48b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(48b).pdf), konsultiert am 30.04.2006.

¹⁶¹ Dito.

¹⁶² MILLS, 1994, S132.

¹⁶³ HORIE, 1996, S92.

Raumtemperatur und hängt von der Molmasse ab. Dies kann zu Schmutzaufnahme an der Oberfläche und Kaltfluss über längere Zeitperioden führen.¹⁶⁴ PVAC Homopolymere formen glasklare, harte Filme, welche resistent gegenüber Hitze, Licht, schwache Säuren und Basen und Wasser sind. Es ist löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, von welchen Ethanol und Aceton die gebräuchlichsten sind.¹⁶⁵ Nach dem Trocknen schwillt PVAC in Wasser an und wird opakweiss, wobei beim Trocknen der Film erneut klar und farblos wird.¹⁶⁶ Da PVAC thermoplastisch und chemisch stabil ist, bleibt es jederzeit löslich. Die entstandenen Filme sind relativ hart und spröde, wobei zurückgehaltenes Lösungsmittel für längere Zeit als Weichmacher dient.¹⁶⁷ Von allen Polymeren, welche in der Konservierung-Restaurierung gebräuchlich sind, gelten die PVAC Homopolymere als besonders stabil und resistent gegen Lichtalterung. Obwohl PVAC oxidierbar ist, zersetzt es sich nicht an der Luft und quervernetzt nicht mit dem Altern. PVAC Homopolymere sind nicht kompatibel mit Methacrylaten in Lösung.¹⁶⁸

Polyvinylacetat ist als Lösung¹⁶⁹ sowie auch als Emulsion¹⁷⁰ oder Dispersion¹⁷¹ eines der meist verwendeten Klebstoffe und wurde in der Konservierung-Restaurierung sowohl als Konsolidierungsmittel als auch als Klebstoff für die verschiedensten Materialien verwendet. Als Klebstoff fand es Gebrauch in der Steinkonservierung, für die Klebung von poröser Keramik und in der Textilkonservierung.¹⁷²

Die meisten kommerziell erhältlichen PVAC sind Emulsionen auf Wasserbasis.¹⁷³ Vinylacetat kann auch als Kopolymerisat verwendet werden und wird in kleineren Mengen mit Ethylenvinylacetat (EVA) verarbeitet. Dispersionen oder Emulsionen aus PVAC Homopolymeren besitzen meist eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 5°C.¹⁷⁴ PVAC Emulsionsklebstoffen wird des Öftern ein oberflächenaktiver Stoff beigemischt, welcher verhindert, dass die Emulsion kollabiert. Hierbei handelt

¹⁶⁴ HORIE, 1996, S92.

¹⁶⁵ NEWAY, 1996, S51.

¹⁶⁶ HORIE, 1996, S92.

¹⁶⁷ NEWAY, 1996, S51.

¹⁶⁸ HORIE, 1996, S92.

¹⁶⁹ Eine Lösung ist in der Chemie ein homogenes Gemisch, das aus einem oder mehreren gelösten Stoffen (den Soluten) und einem Lösungsmittel (das selbst eine Lösung sein kann) besteht. Lösungen sind rein äusserlich nicht als solche erkennbar, da sie per Definition nur reine Phase besitzen und die gelösten Stoffe daher gleichmässig im Lösungsmittel verteilt sind. Aus http://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_L%C3%B6sung, konsultiert am 08.06.2006.

¹⁷⁰ Unter einer Emulsion versteht man ein Gemisch von zwei (od. Mehr) ineinander unlöslichen Flüssigkeiten, von denen die eine, die sog. disperse (verteilte) Phase, in Form von meist kugelförmigen « Tröpfchen » in der anderen, der geschlossenen (zusammenhängenden) Phase (Dispersionsmittel), verteilt ist. Die bekanntesten Emulsionen sind Milch oder Mayonnaise. Weiterer Bestandteil der Emulsion ist der Emulgator der die Energie der Phasengrenze senkt und so einer Entmischung entgegenwirkt. Aus NSB Universal-Lexikon, 1969, S482.

¹⁷¹ Eine Dispersion ist in der Chemie ein Gemenge aus mindestens zwei Stoffen, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander verbinden. In der Regel handelt es sich dabei um Kolloide. Dabei wird ein Stoff (dispergierte Phase, disperse Phase, innere Phase oder Nebenphase) im Dispersionsmittel (Dispersens, kontinuierliche Phase, äussere Phase oder Hauptphase) verteilt. Die einzelnen Phasen können dabei deutlich von einander abgegrenzt werden und in der Regel durch physikalische Methoden wieder von einander getrennt werden. Je nach Aggregatzustand der beteiligten Stoffe unterscheidet man dabei hauptsächlich in feste Emulsionen (Feststoff/Flüssigkeit, z.B. Butter), Suspension (Flüssigkeit/Feststoff z.B. Kalkmilch), Emulsion (Flüssigkeit/Flüssigkeit z.B. Milch) und Aerosol (Gas/Feststoff z.B. Rauch oder Gas/Flüssigkeit z.B. Nebel). Aus: http://de.wikipedia.org/wiki/Dispersion_%28Chemie%29, konsultiert am 08.05.2006.

¹⁷² NEWAY, 1996, S51.

¹⁷³ Dito.

¹⁷⁴ HORIE, 1996, S94.

es sich oftmals um Polyvinylalkohol (PVAL)¹⁷⁵. Weichmacher sind ebenfalls in der Emulsion vorhanden und verflüchtigen sich beim Austrocknen des Klebstofffilmes. Diese vereinfachen eine homogene Filmbildung des Polymeres bei dessen Auftrag, ohne die Eigenschaften des getrockneten Filmes massgeblich zu beeinflussen.¹⁷⁶

Eine geschlossene ungestörte Filmbildung ist stark temperaturabhängig. Die benötigte Temperatur, für eine geschlossene Filmbildung nennt man Mindestfilmbildungstemperatur MFT. Sie ist eine wichtige Materialkennzahl. Diese Temperatur korreliert stark mit der Glasübergangstemperatur und es gilt $T_g > MFT$.¹⁷⁷ Die MFT von reinem PVAC ist mit 15-18°C zu hoch und daher ist PVAC meist mit einem Weichmacher copolymerisiert. Dabei kann es sich zum Beispiel um Vinylpropionat handeln. Sinnvollerweise muss die MFT einige Grad Celsius tiefer sein als die Verarbeitungstemperatur.¹⁷⁸

PVAC Dispersionen sollten nicht zu lange kühl gelagert werden und ca. 6 Monaten nach der Herstellung entsorgt werden. Die gebildeten Filme sind in Wasser nicht löslich.¹⁷⁹

Da die Klebstoffe zu einem gewissen Teil von Mikroorganismen zersetzt werden können, werden der Emulsion vom Hersteller oftmals Fungizide und Bakterizide beigemischt. PVAC Emulsionen sollten aus diesem Grund nur im Inneren bei stabilen Klimaverhältnissen verwendet werden.¹⁸⁰

PVAC Emulsionen sind einfach anzuwenden und da sie auf Wasser basieren und nicht toxisch sind. PVAC Emulsionen haben jedoch auch einige Nachteile. Die Hinzufügung von Weichmachern und oberflächenaktiven Stoffen erhöhen die Anfälligkeit des Polymers auf Oxidation und Quervernetzung.¹⁸¹ Dispersionen aus PVAC sind in der Lagerung nicht sehr stabil und scheiden oftmals Essigsäure ab, welche mit dem geklebten Material reagieren kann.¹⁸² Ein Beispiel ist die Korrosion von Metallen, welche in Kontakt oder in unmittelbarer Nähe von PVAC Emulsionen sind.¹⁸³

PVAC in Emulsion vergilbt mehr als andere nicht disperse Polymere. Dies auf Grund der Verwendung von wenig stabilen Emulgatoren.¹⁸⁴ Das zum Teil schlechte Alterungsverhalten von PVAC Emulsionen speziell im Bezug auf Quervernetzung kann zumindest teilweise auf die Beimischung von Polyvinylalkohol als Stabilisator zurückgeführt werden.¹⁸⁵

¹⁷⁵ PVAL wird aus einer partiellen Hydrolyse aus PVAC hergestellt und ist löslich in Wasser. Mit dem Alter neigt PVAL zu Quervernetzung und kann unlöslich werden. Dieses Verhalten wird durch sehr aktive Hydroxylgruppen verstärkt. Aus : HORIE, 1996, S98-99.

¹⁷⁶ NEWHEY, 1996, S52.

¹⁷⁷ [http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(48b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(48b).pdf), konsultiert am 30.04.2006.

¹⁷⁸ Dito.

¹⁷⁹ HORIE, 1996, S94.

¹⁸⁰ NEWHEY, 1996, S52.

¹⁸¹ Dito.

¹⁸² HORIE, 1996, S94.

¹⁸³ NEWHEY, 1996, S52.

¹⁸⁴ HORIE, 1996, S94.

¹⁸⁵ HORIE, 1996, S99.

C.1.5.1. Acronal® 500 D

Acronal 500 D ist eine wässrige, weichmacherfreie anionische Dispersion eines Copolymeres auf der Basis von Acrylsäureester und Vinylacetat.¹⁸⁶

Die thermoplastische Dispersion ist wasserverdünnbar, bildet einen sehr flexiblen Film und hat eine hohe Transparenz und Lichtbeständigkeit. Der Feststoffgehalt liegt bei 50% und der pH beträgt 3.5-4.5. Die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) ist kleiner als 1°C. Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt -13°C und die Reissdehnung ist 2500%. In trockenem Zustand ist der Film klar aber leicht klebend.¹⁸⁷

Durch den Zusatz von Zinkoxid oder reaktiven Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Harzen kann das Polymer Acronal 500 D quervernetzt werden. Eine Vernetzung allein durch Wärmeeinwirkung ist nicht möglich.¹⁸⁸

C.1.6. Epoxydharze

Epoxydharze gehören zu den Reaktionsklebstoffen und bestehen aus zwei Komponenten welche beim Vermischen vor Ort durch chemische Reaktionen polymerisieren. Dabei wird in einer exothermen Reaktion ein dreidimensionales Gitternetzwerk gebildet. Die Geschwindigkeit und der Grad der Polymerisation sind massgeblich von der Temperatur abhängig. Die Reaktion wird beschleunigt, wenn die Temperatur erhöht wird und verlangsamt, wenn man diese senkt.¹⁸⁹

Epoxydharze bestehen aus zwei Komponenten, von welchen die eine das Harz und die andere den Härter enthält. Der Härter reagiert mit dem Harz und quervernetzt die Moleküle.¹⁹⁰ Durch Veränderung des Harzes und des Härters können zahlreiche verschiedene Polymere produziert werden. Des Weiteren können Katalysatoren, Substanzen zum Verflüssigen und Weichmacher hinzu gegeben werden.¹⁹¹ Dadurch entstehen sehr starke und resistente Klebstoffe. Die Hauptrolle in der Polymerisation von Epoxydharzen spielt ein „dreieckiger“ Ring (Epoxygruppe), welcher aus einem Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen besteht. Diese Struktur reagiert mit Wasserstoff, welcher den Ring öffnet und zusammen mit Sauerstoff eine Hydroxylgruppe bildet.¹⁹² Bei dieser ersten Kondensationspolymerisation entstehen mit Hilfe von zwei Monomeren relativ langkettige Moleküle. Bei diesen Monomeren handelt es sich um Epichlorhydrin und Bis-phenol A (siehe Abb. 14).¹⁹³

¹⁸⁶ www.lascaux.ch, konsultiert am 17.04.2006.

¹⁸⁷ Dito.

¹⁸⁸ <http://www.kremer-pigmente.de/75900.htm>, konsultiert am 14.05.2006.

¹⁸⁹ NEWEY, 1996, S53.

¹⁹⁰ HORIE, 1996, S170.

¹⁹¹ Dito.

¹⁹² SELWITZ, 1992, S13.

¹⁹³ NEWEY, 1996, S53.

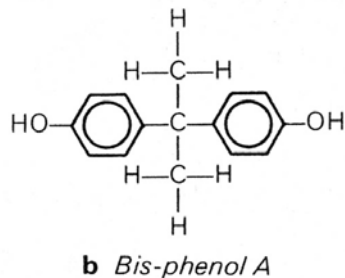
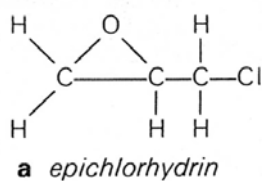


Abbildung 14: Typische Monomere für die Herstellung von Epoxydharzen.

Aus: NEWHEY, 1996, S53.

Bei der Kondensationspolymerisation öffnet sich der „dreieckige“ Ring von Epichlorhydrin, um eine offene Kette mit einer Hydroxylgruppe zu bilden. Das neue Makromolekül entsteht ohne die Bildung von Nebenprodukten oder Gasen und hat normalerweise weniger als 5% Schwund (siehe Abb. 15).¹⁹⁴

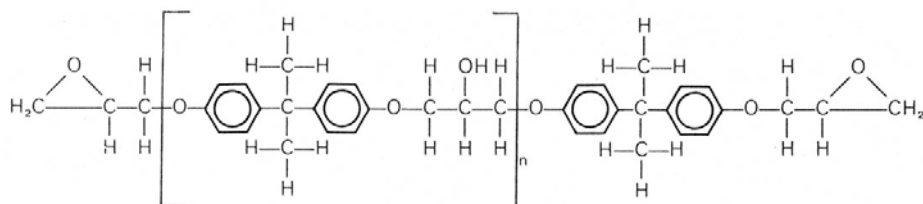


Abbildung 15: Produkt von Epichlorhydrin und Bis-phenol A.

Aus: NEWHEY, 1996, S54.

Das durch die Kondensationspolymerisation entstandene Makromolekül ist der sogenannte Harzkomponent des Zweikomponentensystems.¹⁹⁵

Nun kann in einem zweiten Schritt dieses lineare Molekül mit Hilfe der Additionspolymerisation quervernetzt werden. Für die Initiation der Quervernetzung wird das Monomer des Härter unter das Makromolekül (Harz) gemischt. Der Härter besteht normalerweise aus einem Molekül welches zwei oder mehrere Aminogruppen (-NH₂) enthält. Ein Beispiel für einen Härter ist Diethylentriamin.¹⁹⁶

Die Quervernetzung produziert sich, wenn die Aminogruppe mit zwei Epoxygruppen reagiert. Die Reaktion ist in folgender Darstellung ersichtlich:

¹⁹⁴ NEWHEY, 1996, S54.

¹⁹⁵ *Dito.*

¹⁹⁶ *Dito.*

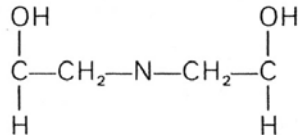
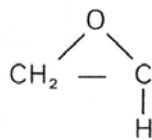
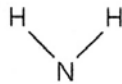
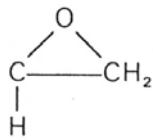


Abbildung 16: Quervernetzungsreaktion zwischen zwei Epoxygruppen von je einem Makromolekül des Harzes und einer Aminogruppe des Härters.

Aus: NEWHEY, 1996, S54.

Die Abbildung 16 zeigt wie zwei Epoxyendgruppen von zwei verschiedenen Makromolekülen des Harzes mit einer Aminogruppe des Härters reagieren. Die restlichen Aminogruppen des Härters reagieren auf ähnliche Weise mit dem Harz und verursachen den Aufbau eines Netzwerkes. So entsteht ein neues quervernetztes Makromolekül.¹⁹⁷

Das quervernetzte Polymer ist nicht löslich. Es quillt jedoch unter Einfluss von gewissen Lösungsmitteln (z.B. Dichloromethan). Das daraus entstehende Gel kann mechanisch entfernt werden. Epoxydharze neigen im allgemeinen unter dem Einfluss der Photodegradation zu Vergilben. Zu diesem Prozess können jedoch auch Verunreinigungen und Zusatzstoffe beitragen. Das Vergilben findet auch unter Lichtabschluss durch langsam verlaufende Oxydationsprozesse statt.¹⁹⁸

¹⁹⁷ NEWHEY, 1996, S54.

¹⁹⁸ HORIE, 1996, S173.

D.

D.1. Farbspektroskopie

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Messmethoden zur objektiven Farbbestimmung vorgeschlagen. Dabei wurde unter anderem im Jahre 1976 ein Messsystem entwickelt welches sich $L^*a^*b^*$ -Farbsystem nennt. Dieses Messsystem erlaubt als eines von mehreren Systemen die Farbmessung von Objekten und Lichtquellen mit Hilfe von Zahlenwerten und ist in der Industrie mittlerweile weit verbreitet.¹⁹⁹

Das $L^*a^*b^*$ -Farbsystem (auch CIELAB-System genannt) ist heute das gebräuchlichste System für die Farbmessung. Der Farbraum ist in dieser Messungsart gekennzeichnet durch die Helligkeit L^* und die Farbkoordinaten a^* und b^* . Die a^* und b^* Werte geben gleichzeitig den Farbton und die Buntheit einer Farbe an. Die Vorzeichen lassen die Farbrichtung erkennen. $+a^*$ deutet auf einen Rotanteil hin, $-a^*$ zeigt in Richtung Grün. Dementsprechend steht $+b^*$ für Gelb, und $-b^*$ für Blau. Im Koordinatenursprung (Achsenmittelpunkt) befindet sich ein neutrales Grau ohne jede Buntheit. Mit wachsenden a^*b^* -Werten, je weiter also der Farbort von der Mitte entfernt liegt, wird die Buntheit grösser.²⁰⁰ Der Helligkeitsgrad erstreckt sich von 0 (dunkel) bis 100 (hell). Die einzelnen Farbwerte verlaufen von -60 bis +60.

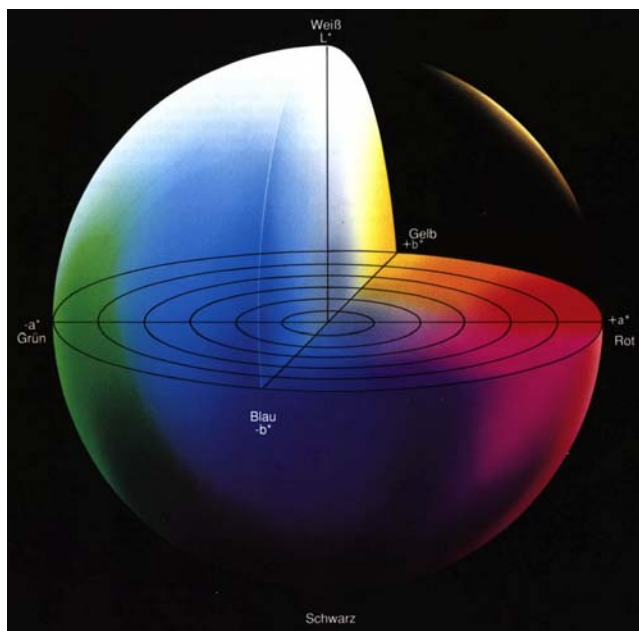


Abbildung 17: Dreidimensionale Darstellung des $L^*a^*b^*$ -Farbraums.

Aus: MINOLTA Co. Ltd., 2002, S18.

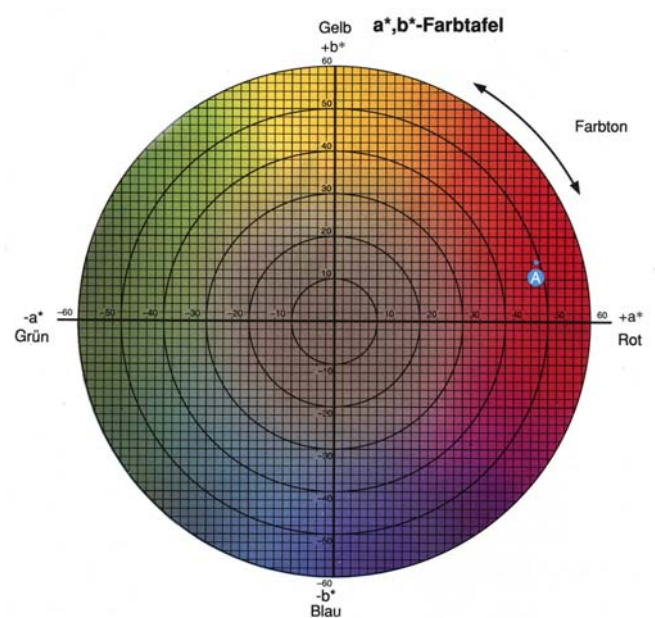


Abbildung 18: Diese Abbildung zeigt, wie die a^*b^* -Werte gleichzeitig den Farbton und die Buntheit einer angeben.

Aus: MINOLTA Co. Ltd., 2002, S18.

¹⁹⁹ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S14.

²⁰⁰ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S18.

Zwischen Vergleichsproben können kleinste Farbunterschiede festgestellt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines einzigen Wertes ΔE^*_{ab} . Dieser beinhaltet aber nur den Betrag der Farbdifferenz und nicht deren Richtung. ΔE^*_{ab} errechnet sich folgendermassen:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{“}\Delta\text{“ (delta) kennzeichnet Differenzwerte.}$$

Abbildung 19: Messung der Farbunterschiede zwischen zwei Proben.

Aus: MINOLTA Co. Ltd., 2002, S22.

Farbsystem L*a*b*

Das L*a*b*-Farbsystem (auch CIELAB-Farbsystem genannt) stellt einen der gleichabständigen Farbräume dar, die 1976 von der CIE definiert wurden. Für die Werte L*, a* und b* gelten folgende Formeln:

Helligkeitswert L*:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

Farbkoordinaten a* und b*:

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

dabei bedeuten ...

X, Y, Z: Normfarbwerte der Probe
(Normfarbwerte XYZ für 2°-Normalbeobachter oder $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ für 10°-Normalbeobachter)

X_n, Y_n, Z_n : Normfarbwerte eines vollkommen mattweißen Körpers (Normfarbwerte XYZ für 2°-Normalbeobachter oder $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ für 10°-Normalbeobachter)

Ist der Quotient X/X_n , Y/Y_n oder Z/Z_n kleiner als 0,008856, gelten statt den obigen Formeln die folgenden Gleichungen:

$$\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} \text{ wird ersetzt durch } 7.787 \left(\frac{X}{X_n} \right) + \frac{16}{116}$$

$$\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \text{ wird ersetzt durch } 7.787 \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + \frac{16}{116}$$

$$\left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \text{ wird ersetzt durch } 7.787 \left(\frac{Z}{Z_n} \right) + \frac{16}{116}$$

Der Farbabstand ΔE^*_{ab} im L*a*b*-Farbraum gibt nur den Betrag der Farbabweichung an, nicht aber die Richtung:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

dabei bedeuten ...

$\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$: Differenzen der L*a*b*-Werte zwischen Probenfarbe und Bezugsfarbe

Abbildung 20: L*a*b* Farbsystem.

Aus: MINOLTA Co. Ltd., 2002, S55.

D.1.2. Spectrophotometer

Ein Objekt absorbiert Teile des von der Lichtquelle kommenden Lichtes, andere Teile werden reflektiert. Dieses zurückgeworfene Licht tritt in das Auge und erzeugt Reize auf der Netzhaut, die das

Gehirn als Farbe des Objektes erkennt. Jedes Objekt absorbiert und reflektiert verschiedene Teile des Spektrums unterschiedlich stark. Diese Unterschiede machen die Farbe eines Objektes aus.

Wenn die Farbe eines Apfels mit einem Spectrophotometer gemessen wird erhält man einen $L^*a^*b^*$ -Wert und eine Spektralkurve. An dieser Kurve kann man zum Beispiel erkennen, dass der Reflexionsgrad (das Verhältnis des zurückgeworfenen zum einfallenden Licht) im roten Wellenlängenbereich hoch und in den restlichen Wellenlängenbereichen niedrig ist. Der Apfel reflektiert also hauptsächlich Licht im orangen und roten Spektralbereich. Der Rest des sichtbaren Spektrums wird absorbiert. Zu sehen ist für das menschliche Auge demnach ein leuchtend roter Apfel.²⁰¹

Zur Messung wird das sichtbare Spektrum in kleine, eng begrenzte Wellenlängenbereiche zerlegt, welche vom Sensor des Messgerätes bewertet werden. Mit dem Spectrophotometer lassen sich so kleinste Farbunterschiede feststellen, die dem menschlichen Auge verborgen bleiben. Die hochgenaue Analyse der spektralen Zusammensetzung einer Objektfarbe ist nur mit dem Spektralphotometer möglich.²⁰²

Da die Art der Beleuchtung den Farbeindruck beeinflusst, ist in einem Spektralphotometer eine genormte Lichtquelle eingebaut, welche zur Messung der Farbe verwendet wird.²⁰³ Wie schon erläutert ist die Farbe eines Objektes nicht nur abhängig von der Lichtquelle sondern auch vom Betrachtungs- und dem Beleuchtungswinkel. Der Winkel (oder Winkelbereich) unter dem die Probe beleuchtet und der Winkel unter dem die Probe betrachtet wird, findet bei einem Farbmessgerät seine Beschreibung in dem Begriff „Messgeometrie“.

Bei dem für die Messungen verwendeten Gerät handelt es sich um ein Spectrophotometer CM-3500d von Konica-Minolta. Dieses Gerät besitzt eine Messgeometrie mit diffuser Beleuchtung (Kugelgeometrie). Dabei wird eine Ulbrichtische Kugel zur gleichmässigen Beleuchtung oder Betrachtung der Probe aus allen Raumrichtungen verwendet. Eine Ulbrichtische Kugel ist ein kugelförmiges Gebilde, dessen innere Oberfläche mit einem weissen Material (z.B. Bariumsulfat) beschichtet ist und dadurch für eine gleichmässig diffuse Streuung des Lichtes sorgt. Dieses Gerät hat unter anderem eine d/8 SCI Geometrie, welche das Objekt mit diffusem Licht beleuchtet und das Licht zur Messung unter einem Winkel von 8° empfängt.²⁰⁴ SCI bedeutet Specular Component Included. Für die Messung der Proben wurde dieses Verfahren verwendet da die Farbmessung unter Einschluss der gerichteten Reflexion stattfindet. Im SCI Modus werden diffuse und gerichtete Reflexion gleichzeitig gemessen was es erlaubt, die Farbe unabhängig vom Oberflächenzustand des Materials zu beurteilen.²⁰⁵ Gemessen wurden die Proben in Transmission und nicht in Reflexion. Zur Messung wurde normiertes Tageslicht D 65 (Daylight 6500 Kelvin) verwendet.²⁰⁶ Der Spectrophotometer CM-3500d misst mit Abständen von 20 nm von 400 bis 700 nm.

²⁰¹ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S34-35.

²⁰² MINOLTA Co. Ltd., 2002, S35.

²⁰³ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S40.

²⁰⁴ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S47.

²⁰⁵ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S49.

²⁰⁶ MÜLLER S., Information mündlich mitgeteilt am 30.05.2006.

Specifications (CM-3500d)

Measuring geometry	Reflectance: d/8 (diffuse illumination/8° viewing angle); SCI (specular component included)/SCE (specular component excluded) switchable; meets ISO and DIN standards for d/8 geometry; also meets CIE and ASTM standards for d/0 geometry Transmittance: d/0 (diffuse illumination/0° viewing angle)
Detector	Dual 18-element silicon photodiode array with wedge-shape continuous interference filter
Wavelength range	400 to 700nm
Wavelength pitch	20nm
Half bandwidth	Approx. 20nm average
Photometric range	0 to 175%; Resolution: 0.01%
Light source	Pulsed xenon arc lamp
Measurement time	Approximately 2.5 sec. (to start of data output)
Minimum interval between measurements	3 sec.
Illumination/ measurement areas	Reflectance: Changeable; ø36mm illumination/ø30mm measurement or ø11mm illumination/ø8mm measurement Transmittance: Approx. ø22mm
Specimen conditions for transmittance measurements	Sheet, plate, or liquid (in container) form up to a maximum thickness of approximately 50mm
Repeatability	When white calibration plate is measured 30 times at 10-sec. intervals after white calibration has been performed: Spectral reflectance: Standard deviation within 0.20% Chromaticity: Standard deviation within ΔE^*ab 0.05
Inter-instrument agreement (LAV)	mean ΔE^*ab 0.15 (typical) based on 12 BCRA Series II color tiles compared to values measured with master body.
Temperature drift	Spectral reflectance: Within $\pm 0.30\%/^{\circ}C$ Color difference: Within ΔE^*ab 0.05/ $^{\circ}C$
Interface	RS-232C standard
Power	AC 100V/120V/230V 50/60Hz (using included AC adapter)
Operating temperature/ humidity range	0 to 40°C, relative humidity 85% or less (at 35°C) with no condensation
Storage temperature/ humidity range	-20 to 45°C, relative humidity 85% or less (at 35°C) with no condensation
Dimensions (W×H×D)	413 × 190 × 240mm (16-15/16 × 7-1/2 × 9-7/16 in.)
Weight	10kg (22 lb.)
Standard accessories	White Calibration Plate CM-A120; Target Mask (ø8mm) CM-A122; Target Mask (ø30mm) CM-A123; Zero Calibration Box CM-A124; Carrying Case CM-A67; AC Adapter AC-A12; RS-232C Cable (2m/6.6 ft., 9-pin, for IBM PC) IF-A12

Specifications are subject to change without notice.

Abbildung 21: Spectrophotometer CM-3500d.

Aus: Konica Minolta Spectrophotometer CM-3500d. Konica Minolta Sensing, INC., 2003.

D.2. Farben

Im täglichen Leben werden wir ständig von Farben umgeben. Wo man auch hinblickt umgibt uns eine ungeheure Vielfalt von Farbvarianten. Wollen wir diese jedoch beschreiben, stoßen wir schnell an Grenzen da es für die Bestimmung der Farbe keine einfachen Messgrößen wie Länge oder Gewicht gibt. Der Farbeindruck wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Kunst- oder Tageslicht, lässt ein Objekt anders erscheinen. Hinzu kommt das individuelle Farbempfinden jedes Betrachters. Weitere wichtige Faktoren sind der Objekthintergrund und der Betrachtungswinkel. Daher müssen Farben immer unter den gleichen Betrachtungsbedingungen beurteilt werden, da ansonsten eine objektive Aussage nicht möglich ist. Dunkle oder helle Hintergründe beeinflussen den Farbeindruck und der Betrachtungswinkel lässt eine Farbe verschieden hell und intensiv erscheinen.²⁰⁷

Für eine exakte Farbtonbenennung werden die Eigenschaften einer Farbe in drei Gruppen eingeteilt. Den Farbton, die Helligkeit und die Sättigung.

Farbton:

Beim Farbton unterscheidet man zwischen rot, blau, grün, braun usw. Durch Mischen der einzelnen Farben entstehen neue Farbtöne.

Helligkeit:

Die Farbtöne können vergleichsweise hell oder dunkel sein. Die Helligkeit kann unabhängig vom Farbton bestimmt werden.

Sättigung:

Bei der Sättigung wird zwischen leuchtenden und stumpfen Farben unterschieden. Auch diese Eigenschaft ist völlig unabhängig vom Farbton und der Helligkeit.²⁰⁸

Im Folgenden soll das Wesen der Farbe kurz erläutert werden.

Wird Sonnenlicht durch ein Prisma geschickt, teilt sich dieses auf wie bei einem Regenbogen. Die Farbverteilung welche so entsteht, wird als Spektrum bezeichnet und die Lichtbrechung nennt man Dispersion. Das Licht der verschiedenen Wellenlängen, auch Spektralfarben genannt treten in immer gleicher Reihenfolge auf (Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett). Wie bereits angedeutet besitzt das Licht Wellenlängencharakter. Die Wellenlänge ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Schwingungsmaxima. Die am meisten benützte Masseinheit für das Licht ist Nanometer nm. $1 \text{ nm} = 1^{-6} \text{ mm}$.²⁰⁹

Begrenzt wird das für das menschliche Auge sichtbare Spektrum auf der einen Seite durch das langwellige Rot (ca. 780 nm) und durch das kurzwellige Violett (ca. 380 nm) auf der anderen Seite.

²⁰⁷ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S1-7.

²⁰⁸ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S11.

²⁰⁹ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S31.

Verlässt man den sichtbaren Bereich auf der Seite des Rot, gelangt man in die langwellige Infrarotstrahlung (IR). Umgekehrt schliesst an das kurzwellige Licht der Ultraviolettbereich (UV) an.²¹⁰

Das für den Menschen sichtbare Licht ist nur ein kleiner Teil der elektromagnetischen Wellen, die sich durch den Raum bewegen. Dies beinhaltet Radiowellen mit Wellenlängen im Kilometerbereich genauso wie Gammastrahlen mit Wellenlängen um 10^{-13} m und kürzer. Das von seinem Körper zurückgeworfene Licht, das wir als seine Farbe wahrnehmen, ist eine Mischung aus Licht verschiedener Wellenlängen innerhalb des sichtbaren Spektrums. Eine Ausnahme bildet lediglich künstlich erzeugtes monochromatisches Licht.²¹¹

Die Farbe eines Objektes wird durch die Penetration des Lichtes in dessen oberen Schichten bestimmt. Es gibt zwei Möglichkeiten für die Farbentstehung. Im einen Fall reflektiert das Objekt eine bestimmte Farbe stark. So wird diese reflektierte Farbe wahrgenommen und das restliche Spektrum des Lichtes wird vom Objekt absorbiert. Es kann aber auch sein, dass das Objekt eine bestimmte Farbe absorbiert und das restliche Spektrum reflektiert. Die Farbe welche gesehen wird ist die Komplementärfarbe derer, welche absorbiert wird. Absorbiert ein Objekt stark im gelben Bereich, ist die für uns sichtbare Objektfarbe blau.²¹²

D.3. Glanz

Glanz beschreibt die optischen Eigenschaften einer Oberfläche eines Materials. Eine sehr glänzende Oberfläche verhält sich fast wie ein Spiegel und ist sehr flach. Im Gegensatz dazu ist eine matte Oberfläche eher rau und das Licht wird durch deren Unebenheiten und Unregelmässigkeiten gestreut. Es findet somit weniger Reflexion des Lichtes statt.²¹³

Auch wenn ein Objekt aus dem gleichen Material besteht, wird die Farbe in Abhängigkeit vom Glanz der Oberflächen unterschiedlich wahrgenommen.

„Wird eine Billardkugel gegen eine Bande des Tischrandes gespielt, sind Einfalls- und Reflexionswinkel jeweils gleich. In gleicher Weise wird das an einer glänzenden Oberfläche im Gegenwinkel reflektierte Licht als gerichtete Reflexion bezeichnet. Diese Komponente wird wie an einem Spiegel reflektiert. Der ungerichtete Anteil der Reflexion wird in alle Richtungen gestreut und als diffuse Reflexion bezeichnet. Die Summe aus gerichteter und diffuser Reflexion nennt man Totalreflexion.“²¹⁴

²¹⁰ Dito.

²¹¹ Dito.

²¹² TORRACA, 1985, S45.

²¹³ NEWHEY, 1996, S114.

²¹⁴ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S48.

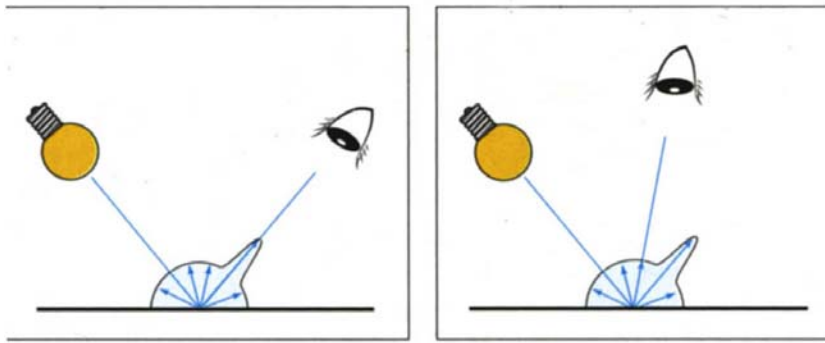


Abbildung 22: Will man die Farbe eines Gegenstandes erkennen, muss man ihn ausserhalb der gerichteten Reflexion betrachten.

Aus: MINOLTA Co. Ltd., 2002, S48.

Bei Objekten mit einer glänzenden Oberfläche ist der gerichtete Anteil der Reflexion relativ hoch, dafür aber der diffuse Anteil umso geringer. Raue Oberflächen mit geringem Glanz bewirken einen hohen Anteil an diffuser Reflexion und wenig gerichteter Reflexion.²¹⁵ Wenn ein Betrachter eine blau glänzende Kunststoffoberfläche im Reflexionswinkel (gerichtete Reflexion) anschaut, erscheint die Farbe nicht als Blau sondern als ein Gemisch von verschiedenen farbigen Spiegelungen. Daher muss der Betrachter einen Beobachtungswinkel ausserhalb des Glanzwinkels im Bereich der diffusen Reflexion wählen, um die Farbe korrekt wahrnehmen zu können (siehe Abbildung xy). Bei der Farbmessung muss die gerichtete Reflexion ausgeschlossen und nur die diffuse Reflexion zur Beurteilung herangezogen werden.²¹⁶

Eine Farbe wird unterschiedlich wahrgenommen wenn sich die Oberflächeneigenschaften des Objektes ändern. Das Auge kann nur den diffusen Lichtanteil als Farbe sehen. Das Verhältnis der gerichteten Reflexion zu der diffusen Reflexion ist abhängig von der Oberfläche des Objektes. Die Gesamtmenge des reflektierten Lichtes ist jedoch immer gleich solange Material und Pigmentierung des Objektes gleich bleiben. Daher steigt der diffuse Anteil und sinkt der gerichtete Anteil der Reflexion, wenn ein vorher glänzendes blaues Kunststoffteil geschmirgelt wird.²¹⁷

Ist die Oberfläche eines Objektes rau und unregelmässig, wird auf der Oberfläche einfallendes Licht gestreut. In diesem Fall spricht man auch von einer physikalischen Dispersion. Im englischen Sprachraum wird der Ausdruck light-scattering verwendet. Wird das Licht auf der Oberfläche gestreut, kann es nur zu einem geringen Teil in das Objekt eindringen. Die Farbe des Objektes entsteht aber nur durch Licht welches in das Objekt eindringt und reflektiert wird. Das an der Oberfläche gestreute Licht ist so nicht als Farbe sondern als Weiss zu erkennen und mischt sich mit der eigentlichen Objektfarbe. Ist das Objekt blau, sieht man so blau und weiss. Die Sättigung der Farbe ist somit geschwächt. Das Blau ist in diesem Fall weniger kräftig.

²¹⁵ Dito.

²¹⁶ Dito.

²¹⁷ MINOLTA Co. Ltd., 2002, S49.

Wird nun die unregelmässige und raue Oberfläche mit Wasser benetzt, entsteht eine glatte ausgeglichene Oberfläche. Das eintreffende Licht wird so weniger gestreut und kann besser von der Oberfläche aufgenommen werden. Der Farbeindruck wird somit satter und intensiver.²¹⁸

Der gleiche Effekt kann mit einem Harz erreicht werden. Wenn der gebildete Film flach auf der Oberfläche aufliegt, kann eine glänzende, fast schon verspiegelte Oberfläche mit einem satten Farbton entstehen. Für eine Konsolidierung ist dies nur in den wenigsten Fällen erwünscht, da das Erscheinungsbild des Objektes stark verändert wird. Gerade bei Steinobjekten kann so ein speckiger oder plastifizierter und wenig schöner Glanz an der Oberfläche entstehen.²¹⁹

Ein nasses Erscheinungsbild mit einer Farbveränderung ist bei einer Konsolidierung nur schwierig zu verhindern.²²⁰

²¹⁸ TORRACA, 1985, S46.

²¹⁹ *Dito.*

²²⁰ *Dito.*

E.

E.1. Kalkgesteine

Bei der Beschreibung von Kalken unterscheidet man zwischen erkennbaren einzelnen Partikeln (oder Körnern) den sogenannten Komponenten, deren Ursprung häufig noch erkennbar ist und dem fein zerriebenen Detritus, der Matrix, die häufig die Grundmasse von Kalkgestein ausmacht. Diese bimodale Korngrößenverteilung ist ein Charakteristikum von Kalken. In der Karbonatsedimentologie werden alle Partikel mit einer Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ der Matrix zugeschlagen, gröbere Korngrößen den Komponenten. Zusätzlich zu Matrix und Partikeln gibt es noch den später diagenetisch ausgefallenen kristallinen Zement.²²¹

In der Nomenklatur von Kalken lassen sich zwei Grundtypen unterscheiden.

1. Partikelkalke, bestehend aus Biogenen²²² oder Rundkörpern deren Zwischenräume entweder leer oder mit feinerem Sediment (Matrix) oder mit diagenetischen²²³ Ausscheidungen (Zement) gefüllt sind.
2. Kalke ohne sichtbare Partikel welche als Kalklutite oder als feinkristalline bzw. grobkristalline Kalksteine bezeichnet werden. Dies ist abhängig davon ob man die Kristalle mit bloßem Auge sehen kann oder nicht. Zu den Kalken ohne sichtbare Partikel gehören die Mikrite.²²⁴

E.1.1. Mikrite

Mikrite bezeichnen verfestigten Kalkschlamm, das heißt Karbonat-Körner mit Korngrößen $< 63 \mu\text{m}$, die oft die Matrix eines Kalksteins bilden. Die Kristallflächen der Mikrit-Körner sind nicht ausgebildet oder mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen. Mikrit glänzt oder glitzert daher im Handstück nicht.

Auf Grundlage der Kalksteinklassifikation von 1962 sind Kalksteine als mikritisch zu bezeichnen, wenn ihre Grundmasse zum überwiegenden Anteil aus Mikrit-Matrix (und nicht aus dem oft größeren Sparit-Zement) besteht. Nach der Art der größeren Karbonat-Komponenten, die von der Matrix aus Mikrit umgeben sind, richtet sich die Gesteinsbezeichnung eines mikritischen Kalksteins: Solche, die überwiegend Intraklasten²²⁵ enthalten, bezeichnet man als Intramikrite. Oomikrite, Pelmikrite und

²²¹ http://userpage.fu-berlin.de/~voelker/Vorlesung_Chemische/karbokomponenten.html, konsultiert am, 14.08.2006.

²²² Das Adjektiv biogen bedeutet "biologischen oder organischen Ursprungs", d.h. nicht durch chemische Synthese gewonnen, kann aber auch darauf hinweisen, dass etwas organische Stoffe herstellt. Aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/Biogen>, konsultiert am 14.06.2006.

²²³ Diagenetisch : Umwandlung lockerer Sedimente in feste Gesteine und deren weitere Veränderung durch mechanische oder chemische Vorgänge unter Einwirkung von Druck, Temperatur und/oder Porenwasser. Aus : <http://www.umweltbundesamt.de/fwbs/publikat/reisef/glossar.htm>, konsultiert am 14.06.2006.

²²⁴ FÜCHTBAUER, 1988, S338.

²²⁵ Intraklasten sind unregelmäßig geformte, stark mikritisierte Aggregatkörner, welche auch als "lumps" bezeichnet werden. Aus : ZOSEDER Kai, <http://www.hydroteam.de/diplk.html>, konsultiert am 14.06.2006.

Onkomikrite enthalten neben Mikrit überwiegend Ooide, Pelloide bzw. Onkoide²²⁶. Bei Biomikriten dominieren biogene Komponenten wie z.B. Muschelschalen.²²⁷

Sehr reine Mikrite finden sich vor allem in küstenfernen Gebieten in der Tiefsee.²²⁸

Strukturlose Kalke, zu welchen die Mikrite gehören, entstehen im Allgemeinen aus Kalkschlamm, der sich in ruhigen Flachmeerbereichen und in Teilen der Tiefsee ansammelt. Die festen Kalke bestehen überwiegend aus Calcit. Die aus Flachwassersedimenten hervorgegangenen Kalke sind im Allgemeinen dicht und fast porenfrei.²²⁹

Es gibt vier verschiedene Entstehungsmöglichkeiten für Kalkschlamm:

1. Durch Fällung aus übersättigter Lösung.

Auf eine vermutlich temperaturbedingte Ausfällung wurden die „whittings“ zurückgeführt. Dies sind plötzlich erscheinende, weisse Wolken feinsten Aragonitnadeln, welche vor allem im Wasser der Bahamabank der Florida Bay und des Persischen Golfes entstehen.²³⁰

2. Durch Anreicherung von Nannofossilien.

Solche „Biomikrite“ sind in den heutigen Weltmeeren weit verbreitet.²³¹

3. Durch Zerkleinerung und Zerfall grösserer Biogene.

Foraminiferen, Muscheln, Schnecken, Brachiopoden, Korallen und andere biogene Partikel werden in der Brandung zerschlagen oder fallen der Bioerosion zum Opfer. Letztere geht vor allem auf bohrende Schwämme, Muscheln, Würmer, Seeigel, Algen, Pilze und Bakterien zurück.²³²

4. Durch Zufuhr von kalkigem Feindetritus vom Lande.

Unter den reinen Kalksteinen spielen detritisch-terrigen Kalke wahrscheinlich nur eine geringe Rolle. Tonfreie Kalke werden bei der Abtragung in Schutt zerlegt, dessen feiner Abrieb sich mit anderen Materialien mischt. Ein Beispiel hierfür sind nichtkarbonatische Gerölle, Sande und Tone.²³³

²²⁶ Als Onkoide bezeichnet man Produkte biogener Karbonatfällung. Sie bilden den Hauptbestandteil von Onkolithen. Onkoide sind rundliche Knollen mit Größen von weniger als 1 mm bis zu mehreren Dezimetern. Sie können im Gestein in sehr unterschiedlichen Größen vorkommen und riechen nach dem Aufschlagen des Gesteins bituminös. Aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/Onkoid>, konsultiert am 14.06.2006.

²²⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Mikrit>, konsultiert am 13.06.2006.

²²⁸ FÜCHTBAUER, 1988, S341.

²²⁹ FÜCHTBAUER, 1988, S339.

²³⁰ Dito.

²³¹ FÜCHTBAUER, 1988, S340.

²³² Dito.

²³³ Dito.

E.1.2. Oolithe

Oolith (aus griech. *oon*, Ei und *lithos*, Stein; auch Erbsenstein oder Rogenstein genannt) ist ein Sedimentgestein, das aus kleinen Mineralkügelchen (Ooiden) besteht, die durch ein kalkiges oder toniges Bindemittel verkittet sind. Ooide sind radialstrahlig aufgebaute, nahezu perfekt runde, kalkige Partikel, welche vorwiegend aus Kalk (Calcit oder Aragonit) oder auch aus Eisenhydroxid oder Kieselsäure bestehen. Sie haben in der Regel einen Durchmesser von 0,5 bis 2 Millimetern.²³⁴ Ooide mit Durchmessern über 2 mm werden häufig PISOIDE genannt.²³⁵

Ooide entstehen in warmem, flachstem Wasser tropischer und subtropischer Meere mit starker Wellenbewegung sowie in manchen Seen und Flüssen.²³⁶ Ausgangspunkt für Ooide sind kleine Partikel wie z. B. Sandkörner oder Biogenbruchstücke (z.B. Fragmente von Muschelschalen), die durch die Wellenbewegung in der Schwebelage gehalten werden und Kristallisationskerne bilden, an denen sich Kalk in konzentrischen Schalen oder in Form von radial-faserigen Kalzitkristallen ablagert. Sind diese Ooide zu schwer geworden, so sinken sie auf den Meeresgrund ab und bilden eine Sedimentschicht, in der sie durch Wasserbewegung gerollt werden. Oolithe entstehen durch die Verfestigung dieser Sedimentschicht zu Gestein (Diagenese).²³⁷

Oolithe gehören zu den Partikelkalken. Die Ooide werden oftmals mit Mikrit als Matrix zusammengehalten. Oolithe sind demnach häufig in Verbindung mit Mikrit anzutreffen.²³⁸

Ein Kalk mit 30% Biogenen und 20% Ooiden in einer mikritischen Matrix wäre als biogenreicher, oolithischer Mikrit zu bezeichnen.²³⁹

E.1.2.1. La pierre du Bois des Lens

La pierre du Bois des Lens oder Pierre des Lens ist ein fast weisser, feiner, oolithischer Kalkstein aus der Zeit des Urgonien.²⁴⁰ Dieser gilt als fester Stein, welcher stellenweise etwas härter oder weicher sein kann. Die isotrope Struktur des Steines erlaubt seine problemlose Bearbeitung. Abgebaut wurde dieser Kalkstein schon in der Antike im französischen Département Gard in der Nähe von Saint-Mamert im Gebiet von Moulézan. Noch heute wird er stellenweise abgebaut.²⁴¹

Je nach dem wo la pierre des Lens abgebaut wird, unterscheidet sich dieser leicht in seiner Zusammensetzung.

Die Ooide sind im Durchmesser 0.2 bis 0.6 mm gross und lassen zum Teil im Kern die Form von Foraminiferen oder Bruchstücken von Echinodermen erkennen. Zusammengehalten werden die

²³⁴ <http://de.wikipedia.org/wiki/Oolith>, konsultiert am 13.06.2006.

²³⁵ FÜCHTBAUER, 1988, S327.

²³⁶ FÜCHTBAUER, 1988, S336.

²³⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Oolith>, konsultiert am 13.06.2006.

²³⁸ FÜCHTBAUER, 1988, S338.

²³⁹ Dito.

²⁴⁰ Urgonien ist weniger eine stratigraphische als vielmehr eine fazielle Bezeichnung. Stratigraphisch gehört das Urgonien in das Barrem (Unterkreide vor 140-95 Millionen Jahren). Aus: <http://www.fossilien.svloga.de/orgon.htm>, konsultiert am 13.06.2006.

²⁴¹ BESSAC, 1991, S399-400.

Ooide von einem Sparitzement welcher je nach Abbauort in seinem prozentualen Anteil im Stein variiert.²⁴²

²⁴² BESSAC, 1991, S405-406.

F

F.1. Theoretische Grundlagen zur Photooxydation und thermischen Oxydation

Die primäre Reaktion, welche in der sogenannten Autooxidation stattfindet wird in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Autooxydation beinhaltet unter anderem die Formation von Radikalen und Hydroperoxiden (ROOH). Der Prozess startet mit dem Aufbrechen einer kovalenten Verbindung zwischen zwei Atomen eines Moleküls. Dabei entstehen zwei freie Radikale.²⁴³ Carbonylgruppen (R-CO-R') zum Beispiel, spalten sich unter dem Einfluss von UV Strahlen und sind daher eine wichtige Quelle für Radikale. Selbstverständlich gilt dies nur für Moleküle, welche solche Gruppen in ihrer molekularen Struktur beinhalten. Hydroperoxyde (ROOH) sind die Hauptquelle von freien Radikalen in vielen Polymeren. Hydroperoxyde zerfallen wiederum zu Peroxy (ROO[•]) Alkoxy (RO[•]) und Hydroxyradikalen (OH[•]).²⁴⁴

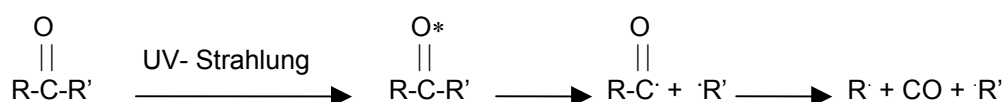


Abbildung 23: Autooxidation einer Carbonylgruppe und die Entstehung freier Radikale. R[•] = Alkylradikal. * = erregter Zustand. R = Rest, sinnbildlich für den verbleibenden Teil eines organischen Moleküles.
Nach: RENE DE LA RIE, 1988, S10.

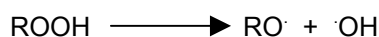
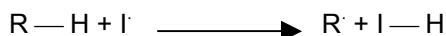


Abbildung 24: Die Bildung von Radikalen aus einem oder zwei Hydroperoxyden.
Nach : RENE DE LA RIE, 1988, S10.

²⁴³ RENE DE LA RIE, 1988, S10.

²⁴⁴ Dito.

Initiation:



Propagation:



Termination:

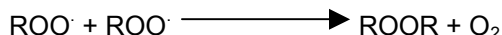


Abbildung 25: Die Autooxidation wird durch einen Initiator (I), einem freien Radikal ausgelöst. Beim Initiator kann es sich um ein beliebiges Radikal, so zum Beispiel ROO^{\cdot} , RO^{\cdot} oder OH^{\cdot} handeln.
Nach: RENE DE LA RIE, 1988, S10.

Der Auslösemechanismus für die schädliche Kettenreaktion der Autooxidation ist ein Initiator, bei welchem es sich um ein beliebiges Radikal handeln kann. Der Initiator spaltet ein Wasserstoffatom von einem organischen Molekül ab (RH) um ein Alkylradikal (R^{\cdot}) zu produzieren.²⁴⁵

Während der so genannten Propagation reagieren hoch reaktive Alkylradikale sehr schnell mit Sauerstoff, um Peroxyradikale (ROO^{\cdot}) zu formen. Diese neu entstandenen Peroxyradikale können weitere Wasserstoffatome abspalten und formen dabei Hydroperoxyde (ROOH) und neue Alkylradikale (R^{\cdot}).²⁴⁶

Peroxyradikale (ROO^{\cdot}) sind die am häufigsten vorhandenen Radikale, da die Alkylradikale (R^{\cdot}) sich sehr schnell mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen umwandeln. Wenn nichts gegen die Kettenreaktion unternommen wird, endet diese erst, wenn zwei freie Radikale miteinander reagieren. Dies wird als Termination bezeichnet und geschieht aufgrund der vorhin beschriebenen Häufigkeit der Radikale zumeist zwischen zwei freien Peroxyradikalen.²⁴⁷

Gewisse funktionelle Gruppen sind anfälliger auf Autooxidation als andere. Carbonylgruppen ($\text{C}=\text{O}$) und andere funktionelle Gruppen, welche ultraviolette Strahlung absorbieren, könnten verantwortlich für die Produktion von freien Radikalen durch Abspaltungsreaktionen sein.²⁴⁸

Wasserstoffatome in α -Positionen zu funktionellen Gruppen können leichter abgespalten werden als andere. Als Alpha C-Atom bezeichnet man üblicherweise das C Atom direkt neben dem C Atom, an dem die funktionelle Gruppe hängt.²⁴⁹ Im Falle der Carbonylgruppe handelt es sich beim Alpha C-Atom um die beiden C Atome links und rechts des C Atoms, welches eine Doppelbindung mit dem Sauerstoffatom eingegangen ist (C Atom der Carbonylgruppe $\text{C}=\text{O}$).²⁵⁰ Mit den Wasserstoffatomen in

²⁴⁵ RENE DE LA RIE, 1988, S10.

²⁴⁶ Dito.

²⁴⁷ Dito.

²⁴⁸ Dito.

²⁴⁹ <http://science-portal.com/forum/showthread.php?t=43813>, konsultiert am 04.02.2006

²⁵⁰ <http://www.chemikerboard.de/ptopic.20570.html>, konsultiert am 04.02.2006.

Alpha- Position verhält es sich bei der Carbonylgruppe wie folgt: Die Wasserstoffatome in Position Alpha schliessen nicht direkt an die funktionelle Gruppe an, sondern befinden sich auf den C- Atomen in Position Alpha. So sind bei der Carbonylgruppe die Alpha Wasserstoffatome die vier Wasserstoffatome, welche an die zwei Alpha C-Atome angegliedert sind.²⁵¹ Wasserstoffatome in Alpha- Position zu funktionellen Gruppen, welche Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, sind besonders anfällig auf freie Radikale.²⁵²

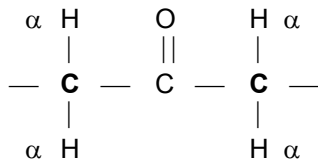


Abbildung 26: Die vier Wasserstoffatome in Alpha- Position im Zusammenhang mit der funktionellen Carbonylgruppe (C=O). Die beiden fett gedruckten C Atome sind die beiden C Atome in Alpha- Position an welche die vier Wasserstoffatome angegliedert sind. Diese Wasserstoffatome sind besonders empfänglich für freie Radikale und demnach empfindlich für eine Autooxidation.

Nach : Beck Wolfgang, Information mündlich mitgeteilt, 04.01.2006.

F.2. Theoretische Grundlagen zu Dispersionen, Emulsionen und Suspensionen

F.2.1. Dispersion

(von latein.: dispersio = Zerteilung)

„Unter einer Dispersion versteht man eine Mischung zweier oder mehr nicht miteinander mischbarer Phasen. Dabei unterscheidet man zwischen Aerosolen, Emulsionen und Suspensionen.

Nach DIN 53900 (07/1972) Bezeichnung für ein System (disperses System) aus mehreren Phasen, von denen eine kontinuierlich (Dispersionsmittel) und mindestens eine weitere fein verteilt ist (dispergierte Phase, Dispersens). Beispiele für Dispersionen sind Emulsionen (flüssige ineinander unlösliche Phasen), Aerosole und Suspensionen. Eine molekulare Dispersion ist die molekular-disperse Verteilung eines Stoffes in einem anderen, d.h. hier liegt eine echte Lösung vor. Die Energie zur Herstellung einer Dispersion kann z.B. chemisch, elektrochemisch, elektrisch oder mechanisch (durch Mahlen mittels Ultraschall etc.) zugeführt werden. In vielen Fällen benutzt man grenzflächenaktive Stoffe als Dispergiermittel zur Herstellung oder Stabilisierung der Dispersionen.“²⁵³

²⁵¹ BECK W., Information mündlich mitgeteilt am 04.01.2006.

²⁵² FROMAGEOT, 1991, S3.

²⁵³ FALBE, Römpp Lexikon Chemie, 1997, S1014.

F.2.1.1. Dispersionsklebstoffe

„Bezeichnung für meistens wässrige Dispersionen von organischen Polymeren, z.B. Poly(meth)acrylate, die geeignet sind zum Verkleben von verschiedensten Materialien. Dispersionsklebstoffe enthalten gegebenenfalls noch Zusatzstoffe wie Weichmacher, Lösungsmittel, Harze oder Füllstoffe. Sie binden durch Verdunsten des Dispersionsmittels (Wasser) unter Bildung eines Klebstofffilms ab.“²⁵⁴

F.2.2. Emulsion

„Unter einer Emulsion versteht man zwei od. mehrere miteinander nicht mischbare Flüssigkeiten. Eine Phase stellt die Grundflüssigkeit dar, in der die andere(n) Phase(n) als Tröpfchen verteilt sind.

In Abhängigkeit von der Größe der dispergierten Teilchen nennt man die Emulsionen Makroemulsion (oder auch grobdisperse Emulsion) und Mikroemulsion (auch kolloiddisperse oder feindisperse Emulsion).

Der Teilchendurchmesser schwankt dabei zwischen grobdispersen (2-5 μ .), mitteldispersen (0.8-3 μ) und feindispersen (< 0.1-0.8 μ) Emulsionen. Je nach Größe der dispergierten Teilchen sind Emulsionen milchig trüb (Makroemulsion) bis klar (Mikroemulsion). Mikroemulsionen und kolloidale Lösungen zeigen den Tyndall-Effekt.

Im täglichen Leben sind Emulsionen von großer Bedeutung. Sie ermöglichen die Verwertung von Ölen und Fetten in der Nahrung. Je nachdem, welche Flüssigkeit die kontinuierliche Flüssigkeit (Grundflüssigkeit) darstellt, unterscheidet man

- * die Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsion)
- * Mayonnaise
- * Milch
- * Speiseeis

- * die Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion)
- * Butter
- * Margarine
- * Salben.

²⁵⁴ FALBE, Römpf Lexikon Chemie, 1997, S1015.

Stoffe, die es ermöglichen, Emulsionen herzustellen, die sich längere Zeit nicht trennen, nennt man Emulgatoren. Die Moleküle von Emulgatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie räumlich getrennt zwei Bereiche besitzen, die sich jeweils nur in einem von beiden Lösemitteln gut lösen. Daher spricht man auch von "Lösevermittlern".²⁵⁵

F.2.3. Suspension

„Suspensionen von latein.: suspendere = aufhängen, schwebend halten abgeleitete Bezeichnung für Dispersionen von unlöslichen Feststoffteilchen mit Teilchengrösse bis hinunter zu kolloiden Dimensionen (<10⁻⁵ cm) in Flüssigkeiten, plastischen Massen oder erstarrten Schmelzen. Bei größeren Suspensionen (die zum Beispiel beim Umrühren von Ton in Wasser entstehen) setzen sich die suspendierten Teilchen früher oder später am Boden ab (Sedimentation). Dagegen bleiben sie in der Flüssigkeit schweben, wenn sie die Grösse von Kolloidteilchen erreichen (Schwebestoffe). Die Stabilität von Suspensionen lässt sich durch Zugabe von so genannten Suspendierhilfen erhöhen. Dies sind im allgemeinen ionische (meist anionaktive) grenzflächenaktive Stoffe, die als Dispergiermittel und Absetzverhinderungsmittel wirken, indem sie die Benetzung der suspendierten Partikel mit dem Dispersionsmittel erhöhen“.²⁵⁶

F.3. Theoretische Grundlagen zur Klebekraft, Konsolidierung und Porosität

F.3.1. Klebekraft

In diesem Kapitel soll kurz erläutert werden was die Klebekraft einer Klebung ausmacht.

Normalerweise zerfällt ein Objekt nicht in sich selbst und bleibt als ein Stück erhalten, da das Material durch starke Kohäsionskräfte zusammengehalten wird. Kohäsionskräfte entstehen durch ionische, kovalente oder metallische primäre Verbindungen zwischen Atomen und oder durch sekundäre Verbindungen zwischen Molekülen.²⁵⁷

Ein zerbrochenes Objekt wie zum Beispiel ein Keramikkrug kann nicht einfach wieder ohne Hinzugabe eines Klebstoffes zusammengesetzt werden. Die Kohäsionskräfte sind an den Bruchstellen unwiederbringlich zerstört. Ein Grund hierfür ist, dass zwei zueinander gehörende Fragmente an der Bruchstelle nicht mehr exakt aufeinander passen und zwischen den Bruchstücken befindet sich so sehr viel Raum.²⁵⁸ Hinzu kommt, dass der neu entstandene Bruch sehr schnell durch Sauerstoff,

²⁵⁵ HÄUSLER, <http://www.muenster.org/uiw/fach/chemie/lexikon/inhalt/dispers.htm>, konsultiert am 08.05.2006.

²⁵⁶ FALBE, Römpp Lexikon Chemie, 1997, S4337.

²⁵⁷ NEWAY, 1996, S13.

²⁵⁸ NEWAY, 1996, S13.

Wasser und anderen Chemikalien kontaminiert wird. Dies verhindert zusätzlich, dass die Kohäsionskräfte wieder hergestellt werden können.²⁵⁹

Da die Bruchstelle nicht wieder von alleine hält, muss ein Klebstoff eingebracht werden, welcher die Lücke der Bruchstelle auffüllt und die beiden Fragmente wieder miteinander verbindet. Auf eine mechanische Verbindung der Fragmente mit Hilfe von Klammern soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Klebstoffe wurden und werden wissenschaftlich intensiv untersucht, doch ist es auch heute noch nicht vollständig gelungen ihre Wirkungsweise zu verstehen. Die Adhäsion zwischen dem Klebstoff und einem Festkörper ist vermutlich auf sekundäre Verbindungen zwischen den Molekülen des Klebstoffes und den Atomen oder Molekülen der zu klebenden Substanz zurückzuführen. Die Stärke dieser Kräfte bestimmt zu einem Grossteil die Klebekraft eines Klebstoffes.²⁶⁰

Es soll nun diskutiert werden, was eine gute Klebung ausmacht. Diese ist je nach Situation von verschiedenen Kriterien abhängig und beinhaltet technische, ästhetische und ethische Aspekte. Eine gute Klebung ist demnach relativ und Situationsabhängig. In der Restaurierung gelten meist andere Kriterien als in der Industrie, für welche die Klebstoffe entwickelt wurden. Für die Industrie zählen oftmals sehr resistente Klebstoffe welche chemikalienbeständig sind. Dies geht sehr oft auf die Kosten der Reversibilität, welche für die Klebung in der Konservierung-Restaurierung in den meisten Fällen sehr wichtig ist. Oftmals sind Klebstoffe in ihrer Klebkraft für die Bedürfnisse in der Konservierung-Restaurierung eher zu stark als zu schwach. Selbstverständlich ist auch dies Abhängig von den Bedürfnissen einer bestimmten Situation. Die Wahl eines Klebstoffes wird beeinflusst durch dessen Viskosität, Oberflächenspannung, Abbindezeit, Klebekraft, Reversibilität, Aussehen und Alterungsverhalten. Es sollte darauf geachtet werden, dass der Klebstoff beim Trocknen keine Spannungen verursacht und mit dem Objekt keine chemischen Reaktionen eingeht. Die häufig beim Aushärten von Reaktionsklebstoffen (z.B. Epoxydharze) entstehende Wärme kann das Objekt unter Umständen beschädigen. Die Klebung sollte nicht zu stark sein, da sonst bei einer Überbelastung der Klebung das Objekt nachgibt und nicht die Klebung. Eine zu schwache Klebung bewirkt hingegen, dass das Objekt erneut auseinander fällt. Auf lange Sicht sollte ein Klebstoff reversibel bleiben, nicht an Klebekraft einbüßen, keine schädlichen Zerfallsprodukte freisetzen und nicht vergilben. Je nach Verwendungsart kann ein Vergilben des Klebstoffes vernachlässigt werden, solange die Klebung optisch nicht in Erscheinung tritt.²⁶¹

Um eine zuverlässige Klebung zu erhalten sind einige Faktoren zu berücksichtigen. Das banalste Kriterium ist, dass mit Zunahme der Klebefläche die Stärke der Klebung zunimmt, da eine grössere Kontaktfläche auch eine grössere Interaktion zwischen dem Klebstoff und dem zu klebenden Material zulässt.

²⁵⁹ NEWHEY, 1996, S14.

²⁶⁰ NEWHEY, 1996, S15.

²⁶¹ NEWHEY, 1996, S17.

Es ist wichtig darauf zu achten, dass die zu klebenden Flächen so sauber wie möglich sind und somit die Klebung durch auf der Oberfläche aufliegende Fremdstoffe wie z.B. Staub nicht beeinträchtigt wird.

Je rauer die zu klebende Oberfläche ist, umso besser ist dies für die Haftung da sich der Klebstoff und die Oberfläche auch mechanisch ineinander verzahnen können, was die Klebkraft erhöht.

Um eine zufriedenstellende Klebung zu erhalten, muss die zu klebende Oberfläche so gut wie möglich mit dem Klebstoff benetzt sein. Je grösser der Kontakt zwischen Klebstoff und Untergrund ist, desto besser ist dies für die Klebung.²⁶²

Eine Oberfläche wird umso besser benetzt, je geringer die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist. Bestehen starke Anziehungskräfte zwischen Molekülen in der Flüssigkeit und Molekülen des Feststoffes, wird sich die Flüssigkeit auf der Oberfläche verteilen. Sind die sekundären Bindungen in der Flüssigkeit jedoch höher als zwischen Flüssigkeit und Feststoff, bilden sich Tröpfchen welche die Oberfläche nur sehr schlecht benetzen.

Die Klebkraft eines Klebstoffes hängt stark von sekundären Bindungen zwischen Oberfläche und Klebstoff ab. Die meisten Klebstoffe besitzen stark polare Gruppen in ihren Molekülen. Ist die zu klebende Oberfläche mit stark unpolaren Substanzen verunreinigt (z.B. Fett) verringert dies die Klebkraft und der Klebstoff lässt sich nur schlecht auf der Oberfläche verteilen.²⁶³

Wie stark eine Flüssigkeit in einen Feststoff eindringt, hängt stark von den vorhandenen Kapillarkräften ab. Kapillaren sind sehr dünne Röhrchen, welche Flüssigkeit mit Hilfe der sogenannten Kapillarkräfte ansaugen können. Poren, Risse und kleine Krater in einer Oberfläche können wie Kapillaren funktionieren.

Damit Kapillarkräfte eintreten können, muss die Flüssigkeit den Feststoff ausreichend benetzen. In diesem Falle ist die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Feststoff grösser als in der Flüssigkeit selbst. Die Kapillare kann so das Wasser ansaugen und im Übergang zwischen Luft und Flüssigkeit in der Kapillare entsteht eine Krümmung gegen unten. Dies wird als Meniscus bezeichnet (siehe Abbildung xy). Die sekundären Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und der Röhrchenwand ziehen die Flüssigkeit im Röhrchen hoch. Die Flüssigkeit steigt so lange in der Kapillare hoch, bis die Gravitation die Aufwärtsbewegung ausgleicht. Je dicker die Kapillare ist, desto kleiner sind deren Kapillarkräfte.²⁶⁴

²⁶² NEWHEY, 1996, S18.

²⁶³ NEWHEY, 1996, S19.

²⁶⁴ Dito.

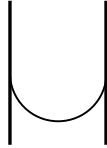


Abbildung 27: Wasser in einer Kapillare mit gut sichtbarem Meniscus. Flüssigkeit unten im Bild, darüber Gasgemisch (Luft).

Nach: NEWHEY, 1996, S19

Bis zu welcher Höhe eine Flüssigkeit in einer Kapillare ansteigt ist abhängig von der Oberflächenspannung der gewählten Flüssigkeit. Ist die Oberflächenspannung in der Flüssigkeit tief, steigt die Flüssigkeit in der Kapillare höher als wenn diese hoch ist. Die Geschwindigkeit mit welcher die Flüssigkeit bis auf die maximale Höhe ansteigt und in welchem Masse dies geschieht, ist abhängig von der Viskosität. Auch hier gilt, dass wenn die Viskosität tief ist, die Flüssigkeit schneller in der Kapillare hochsteigt.²⁶⁵

Damit eine Flüssigkeit über eine Oberfläche fließen kann, muss deren Viskosität tief sein. Generell kann gesagt werden, dass mit Zunahme der Molekülgrösse in einer Flüssigkeit auch die sekundären Anziehungskräfte zwischen diesen zunehmen. Somit steigt die Viskosität an.²⁶⁶

Für eine zuverlässige Klebung muss ein Klebstoff eine zu klebende Fläche ausreichend benetzen und eine tiefe Viskosität besitzen. Der Klebstoff kann so in die Oberfläche eindringen wobei dies selbstverständlich von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist. Je flüssiger der Klebstoff ist, umso mehr kann er in den Feststoff eindringen. Mit der Veränderung der Viskosität kann dieses Verhalten massgebend beeinflusst werden. Denn nicht immer ist eine tiefe Penetration des Klebstoffes in das Objekt erwünscht.

F.3.2. Konsolidierung

Die Konsolidierung von fragilen Objekten wird in der Konservierung-Restaurierung oft verwendet. Dabei wird die degradierte Struktur des Objektes gefestigt und so Stabilität zurückgegeben. Fragile abbröselnde Gesteinsoberflächen sind hierfür ein gutes Beispiel. In einem Material welches Konsolidierung benötigt, sind viele der primären und sekundären Bindungen, welche es zusammenhalten, verloren gegangen. Dies führt dazu, dass die Struktur des Objektes sein eigenes Gewicht nicht mehr halten kann, und auseinander zu fallen droht. Jede zusätzliche Manipulation des Objektes kann zu weiteren Beschädigungen führen.²⁶⁷

Ein Konsolidierungsmittel sollte als erstes gut in die Struktur des Objektes eindringen um diese ausreichend festigen zu können. Eine Festigung wird abgesehen von anorganischen

²⁶⁵ NEWHEY, 1996, S125.

²⁶⁶ NEWHEY, 1996, S19.

²⁶⁷ NEWHEY, 1996, S123.

Konsolidierungsmitteln wie z.B. Kieselsäureethylestern mit organischen Produkten durchgeführt, welche auch als Klebstoffe verwendet werden können.²⁶⁸

Um in die Kapillaren des zu konsolidierenden Objektes eindringen zu können, sollte das Konsolidierungsmittel möglichst niedrigviskos sein.

Für einen Klebstoff welcher als Konsolidierungsmittel verwendet wird, gelten grundsätzlich die gleichen Kriterien wie für eine Klebung. Einige sehr wichtigen Faktoren kommen für eine Konsolidierung jedoch noch hinzu. Die Farblosigkeit des Produktes ist hier von besonderer Bedeutung. Mit der Alterung sollte das Konsolidierungsmittel keinesfalls vergilben und beim Auftrag sollte es keinen Oberflächenglanz verursachen.²⁶⁹

Damit das Konsolidierungsmittel ausreichend in den Stein eindringen kann, um die fragilen Bereiche zu festigen, sollten kleine Moleküle verwendet werden. Grosse Moleküle erhöhen die Viskosität des Produktes und erschweren die Penetration in den Stein.²⁷⁰

F.3.3. Porosität

Die Porosität einer Substanz ist der Prozentsatz an Porenräumen im gesamten Volumen. Dies ist einfach gesagt der Raum, welcher im totalen Volumen nicht von Masse ausgefüllt wird. Es ist möglich und sehr wahrscheinlich, dass nicht alle Poren miteinander und/oder mit der Oberfläche verbunden sind. Die effektive Porosität ist die Porosität bei welcher die Poren direkten oder indirekten Kontakt mit der Oberfläche haben und somit für ein Konsolidierungsmittel zugänglich sind. Für eine effektive Konsolidierung sollte die effektive Porosität so hoch wie möglich sein.²⁷¹ Die effektive Porosität eines Kalksteines beträgt in etwa 5-15%.²⁷² Wie stark ein Produkt in die Poren eindringen kann hängt selbstverständlich auch massgeblich von der Grösse der Poren ab und davon, ob das Konsolidierungsmittel unter Druck aufgetragen wird.²⁷³

Abhängig von der Porengrösse und der effektiven Porosität eines Objektes wird die Permeabilität eines Materials festgelegt. Sind keine oder nur wenige und sehr kleine Poren vorhanden gilt ein Material als undurchlässig für jegliche Arten von Flüssigkeiten.²⁷⁴

²⁶⁸ NEWHEY, 1996, S123.

²⁶⁹ NEWHEY, 1996, S114.

²⁷⁰ *Dito.*

²⁷¹ NEWHEY, 1996, S126.

²⁷² *Dito.*

²⁷³ *Dito.*

²⁷⁴ NEWHEY, 1996, S127.

F.4. Theoretische Grundlagen der Eigenschaften von Kunststoffen

Die folgenden Grundlagen zum besseren Verständnis von Kunststoffen stammen weitgehend wortwörtlich aus folgender Quelle:

Didaktik der Chemie, FU Berlin, Institut für Chemie, Eigenschaften von Kunststoffen, <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/konzepte.htm>, FU Berlin 2000, konsultiert am 09.01.2006.

F.4.1. Duroplaste

Duroplaste (auch Duromere genannt) sind in mancher Hinsicht das Gegenteil von Thermoplasten. Sie werden beim Erhitzen nicht weich und schmelzen nicht, sondern zersetzen sich, da ihre Schmelztemperatur über der Zersetzungstemperatur liegt.

Weiterhin verformen sie sich nicht, wenn man Zug auf sie ausübt, eher brechen sie. Insgesamt sind sie deutlich härter und spröder als Thermoplaste, will man sie bearbeiten, so muss man dies mechanisch tun.

Chemisch betrachtet sind Duroplaste stark quervernetzte Kunststoffe.



Abbildung 28 : Vernetzter Duroplast.

Aus : <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/konzepte.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

Duroplaste entstehen, wenn trifunktionelle Monomere (mit drei reagierenden funktionellen Gruppen) miteinander reagieren, also z.B. Glycerin (Trihydroxypropan) und eine Dicarbonsäure zu einem Polyester oder Glycerin und ein Diisocyanat zu einem Polyurethan.

Duroplaste entstehen aber auch, wenn man z.B. unter Verwendung einer ungesättigten Dicarbonsäure (z.B. Malein- oder Fumarsäure = cis- oder trans-Butendisäure) einen ungesättigten Polyester herstellt und diesen anschließend an den ungesättigten Bindungen in einer Polymerisationsreaktion vernetzt.²⁷⁵

²⁷⁵ <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/duropl.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

F.4.2. Elastomere

Das wesentliche Merkmal von Elastomeren ist, dass sie sich auf mindestens das Doppelte ihrer Länge dehnen lassen und beim Loslassen in ihren Ausgangszustand zurückkehren (Fachwort dafür: Gummielastizität).

Wieso dies funktioniert, lässt sich mit dem Wirken der Entropie beantworten. Die Entropie ist (vereinfacht gesagt) ein Maß für die Unordnung. Alle Dinge streben nach Entropiezunahme, also nach mehr Unordnung, so verteilen sich z.B. Gasmoleküle gleichmäßig in einem Raum, obwohl sie sich eigentlich auch einer Ecke sammeln könnten.

Für Makromoleküle wie z.B. Kunststoffe bedeutet das, dass sie am liebsten in einem ungeordneten, verknäulten Zustand vorliegen, weil das, was die Entropie angeht, besonders günstig ist.

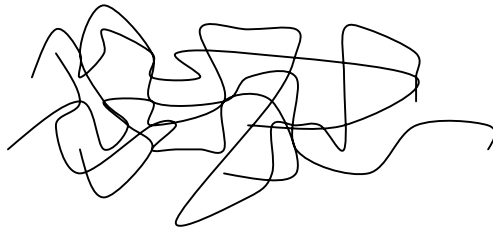


Abbildung 29 : Verknäuelte Molekülketten.

Aus : <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/konzepte.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

Wenn man nun an dem Elastomer zieht, werden die Molekülketten gezwungen, ihren entropiereichen Zustand aufzugeben, sie müssen sich in Richtung des Zuges anordnen, wodurch die Entropie abnimmt. Zieht man lange genug, können sich unter Umständen sogar Kristalle bilden, was einen sehr geordneten, entropiearmen Zustand darstellt.

Beim Loslassen haben die Molekülketten wieder die Möglichkeit, in ihren früheren Zustand zurückzugehen, und weil dieser Zustand soviel entropiereicher ist und sie nach möglichst viel Entropie streben, nehmen sie ihren Ausgangszustand wieder ein.

Dies kann man Kunststoffen noch erleichtern, indem man sie locker quervernetzt, denn auf diese Weise sind sie zwar schwerer dehnbar, aber sie ziehen sich beim Loslassen umso besser wieder zusammen. Der Trick dabei ist die lose, weitmaschige Quervernetzung, wird sie zu fest und zu engmaschig, erhält man einen Duroplasten, der sich nicht mehr bewegt. Quervernetzte Elastomere sind - genau wie Duroplaste - nicht schmelzbar, auch sie bestehen praktisch aus einem einzigen riesigen Molekül.

Laut DIN-Norm sind übrigens nur die quervernetzten Elastomere wirkliche Elastomere, andere Elastomere, die nicht kovalent vernetzt sind, sondern nur über zwischenmolekulare Kräfte, und die

daher schmelzbar und leichter verarbeitbar sind, werden als "thermoplastische Elastomere" oder "Thermoelaste" bezeichnet und haben viele Eigenschaften mit den Thermoplasten gemein.²⁷⁶

F.4.3. Erweichungspunkt

Temperatur bzw. Temperaturbereich, der den Übergang vom festen in den teigigen und später flüssigen Zustand bei amorphen Stoffen, wie z.B. Gläsern, und nicht vernetzten Polymeren, wie z.B. Thermoplasten kennzeichnet. Mit Beginn des Fließens setzt ein sprunghafter Festigkeitsabfall ein. Siehe auch Glasübergangstemperatur.²⁷⁷

F.4.4. Glasübergangstemperatur (Kurzform)

Für hochpolymere Stoffe kennzeichnender Temperaturbereich, bei dem diese Stoffe mit steigender Temperatur aus dem glasartig, starren Zustand in den weichen, u.U. elastischen Zustand übergehen. Die Glasübergangstemperatur bestimmt den praktischen Einsatzbereich von Kunststoffen und Klebstoffen hinsichtlich der Verarbeitungs- und Gebrauchstemperatur.²⁷⁸

F.4.4.1. Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur (T_g) ist die Temperatur, bei der Polymere (allerdings nur ganz oder teilweise amorphe Polymere) vom flüssigen oder gummielastischen, flexiblen Zustand in den glasigen oder hartelastischen, spröden Zustand übergehen. Sie wird daher auch Erweichungstemperatur genannt. Sie ist für jeden Kunststoff spezifisch, das heisst, dass man Kunststoffe anhand ihrer Glasübergangstemperatur unterscheiden kann.

Manche Kunststoffe werden unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur verwendet, z.B. Polysyrol, Polymethylmethacrylat (daraus besteht z.B. Plexiglas) oder Polyethylenterephthalat, d.h. dann, wenn sie hart und spröde sind, andere Kunststoffe werden oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur verwendet, wenn sie elastisch und flexibel sind, z.B. Polyisopren und Polybutadien (zwei Arten von Synthesekautschuk) oder Polyethen.

Der Übergang vom Glaszustand in den flüssigen Zustand ist nicht dasselbe wie Schmelzen. Dies scheint im ersten Moment verwirrend, da der Kunststoff wie bei einem Schmelzvorgang weich und

²⁷⁶ <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/elastomer.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

²⁷⁷ <http://www.chemdat.info>, konsultiert am 08.01.2006.

²⁷⁸ Dito.

flüssig wird. In Wirklichkeit handelt es sich jedoch um zwei unterschiedliche Vorgänge. Schmelzen geschieht mit Stoffen (auch Kunststoffen), die kristallin sind. Durch die Wärmezufuhr löst sich das geordnete Kristallgitter auf, man erhält eine ungeordnete Flüssigkeit. Bei Stoffen, deren Moleküle im festen Zustand schon ungeordnet vorliegen, in sogenannten amorphen Feststoffen, muss nicht erst unter Energiezufuhr das Kristallgitter aufgelöst werden, der Stoff wird "nur" flüssig.

Der Unterschied wird deutlich, wenn man sich den Temperaturverlauf beim Erwärmen eines Kristalls und eines amorphen Festkörpers ansieht. Beginnt ein Kristall zu schmelzen, bleibt seine Temperatur konstant, bis er ganz geschmolzen ist, d.h. die zugeführte Wärme wird ausschließlich dafür verwendet, das Kristallgitter zu zerstören, nicht, um die Temperatur des schmelzenden Stoffes zu erhöhen (diese Wärme wird als latente Schmelzwärme bezeichnet, von lat. latens = verborgen). Bei amorphen Festkörpern hingegen wird sämtliche zugeführte Wärme verwendet, die Temperatur des Stoffes zu erhöhen, es gibt kein Kristallgitter, das zerstört werden muss.

In den untenstehenden Diagrammen wird dieser Sachverhalt veranschaulicht:

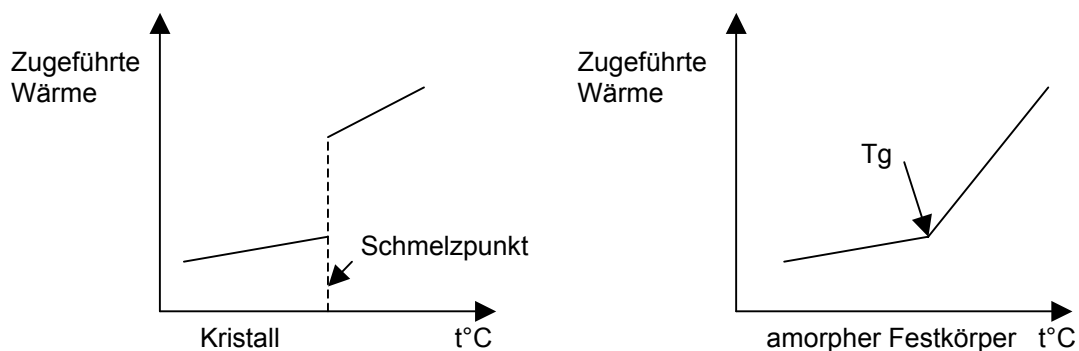


Abbildung 30: Schmelzpunkt und Tg.

Aus: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/konzepte.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

Die meisten Kunststoffe bestehen aus kristallinen und amorphen Bereichen, d.h. sie haben sowohl eine Schmelztemperatur (für die kristallinen Bereiche) als auch eine Glasübergangstemperatur (für die amorphen Bereiche).

Um dies alles noch besser zu verstehen, hilft folgender Vergleich:

Wärme = Bewegung

Dies will heißen: Je wärmer es ist, desto mehr und desto schneller bewegen sich Teilchen wie z.B. Kunststoffmoleküle, je kälter es ist, desto weniger bewegen sie sich (physikalisch betrachtet ist Wärme nichts anderes als kinetische Energie, d.h. Bewegungsenergie).

Für einen amorphen Kunststoff bedeutet dies: Ist er kalt, d.h. unterhalb der Glasübergangstemperatur im glasigen, hartelastischen Zustand, so bewegen sich die Molekülketten kaum (ein bisschen Bewegung ist immer vorhanden, solange sich ein Stoff nicht am absoluten Nullpunkt von 0 K (-273°C) befindet). Wird der Kunststoff nun langsam erwärmt, bewegen sich die Ketten immer mehr, halten aber noch zusammen, bis schließlich mit der Glasübergangstemperatur der Punkt erreicht ist, an dem sich längere Abschnitte der Molekülketten frei bewegen können und der Kunststoff weich, elastisch und schließlich flüssig wird.

Damit wird auch die leichtere Brüchigkeit von Kunststoffen unterhalb der Glasübergangstemperatur erklärt: Im elastischen Zustand ist es für die Molekülketten kein Problem, aneinander vorbeizugleiten, um einem Druck oder einer anderen äußeren Kraft auszuweichen. Befinden sich die Moleküle jedoch, wie im hartelastischen Glaszustand, an Ort und Stelle, gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder sie halten dem Druck stand und bleiben in der Position, in der sie sind, oder sie werden durch den Druck getrennt, und der Kunststoff bricht auseinander.

Die Glasübergangstemperatur hängt im wesentlichen von der Struktur der Polymere ab, wobei sich hier verschiedene Faktoren unterscheiden lassen.

Einer der wichtigsten Faktoren für die Höhe der Glasübergangstemperatur ist die Flexibilität der Hauptkette. Ein Kunststoff hat eine niedrige Glasübergangstemperatur, wenn sich die Molekülketten schon bei geringen Temperaturen so gut bewegen können, dass der Kunststoff flexibel und elastisch ist. Das funktioniert umso besser, je flexibler die Ketten an sich schon sind.

Ein gutes Beispiel ist Silikon. Hier ist die Hauptkette, die abwechselnd aus Sauerstoff- und Siliciumatomen besteht, so flexibel, dass die Glasübergangstemperatur bei -127°C liegt, Polydimethylsiloxan ist also bei Raumtemperatur flüssig und wird z.B. als Verdickungsmitteln in manchen Shampoos verwendet.

Ein Kunststoff, der keinen Übergang zum elastischen Zustand hat, sondern sich bei Erhitzen zersetzt, ohne weich zu werden, ist Polyphenylsulfon.

Hier sind die Ketten so steif, dass der Kunststoff nie weich wird. Weil das für die Verarbeitung äußerst unpraktisch ist, baut man normalerweise zwischen die Sulfongruppen (-SO₂-) andere Gruppen ein, z.B. Etherbindungen (-C-O-C-), die bewirken, dass der Kunststoff eine Glasübergangstemperatur bekommt, die unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt.

Auch die Seitenketten, die an der Hauptkette hängen, beeinflussen die Glasübergangstemperatur. Sind die Ketten glatt und ohne Seitengruppen, können sie leichter aneinander vorbeigleiten und sich besser bewegen, die Glasübergangstemperatur ist also niedrig. Hängen Seitenketten an der Hauptkette, so verhaken sich die einzelnen Molekülketten leichter, außerdem ist es für die Hauptkette schwieriger, sich zu bewegen, wenn das Gewicht der Seitengruppen mitbewegt werden muss, die Glasübergangstemperatur liegt also höher.

Natürlich hängt es von der Art und Anzahl der Seitenketten ab, wie groß der Einfluss auf die Glasübergangstemperatur ist.

Seitengruppen können die Glasübergangstemperatur jedoch auch senken. Das funktioniert folgendermaßen: Je weiter die Molekülketten auseinander sind, desto mehr leeren Raum gibt es im Kunststoff, und desto leichter können sich die Ketten bewegen, die Glasübergangstemperatur wird also erniedrigt. Mehr Abstand zwischen den einzelnen Ketten kann man durch Zugabe von Weichmachern erhalten, das sind kleine Moleküle, die sich zwischen die Ketten lagern und sie so auf Abstand halten, ähnlichen Effekt können aber auch die Seitenketten der Kunststoffmoleküle haben. Ein Beispiel hierfür sind die verschiedenen Polymethacrylate. Je länger die Seitenketten werden, desto niedriger wird die Glasübergangstemperatur, und während Polymethylmethacrylat (kurz PMMA) als "Plexiglas" allgemein als harter Kunststoff bekannt ist, ist Polybutylmethacrylat bei Raumtemperatur bereits weich.²⁷⁹

F.4.5. Kristallinität

Als Kristalle werden in der Chemie alle Stoffe bezeichnet, deren Moleküle bzw. Atome oder Ionen in einer gleichmäßigen, sich wiederholenden Struktur angeordnet sind.

Das Gegenteil von Kristallen sind, chemisch betrachtet, amorphe Festkörper (griech. amorph = ohne Gestalt). Hier gibt es keine erkennbare, sich wiederholende Ordnung, in der die einzelnen Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen) angeordnet sind. Der kristalline Zustand ist allerdings thermodynamisch stabiler, d.h. Festkörper liegen im Idealfall als Kristalle vor.

Die langen, wenig verzweigten Molekülketten von Thermoplasten, die nicht vernetzt sind und sich gegeneinander verschieben können, können sowohl geordnet als auch ungeordnet vorliegen und somit Kristalle oder amorphe Festkörper bilden.

Die schönsten Kristalle erhielte man, wenn sich die Molekülketten ausgestreckt stapeln würden, ähnlich wie die Stapel von Holzbrettern in einem Sägewerk.

Diese durchweg kristalline Ordnung kommt jedoch äußerst selten vor, weil die meisten Molekülketten sich nicht ganz ausstrecken, sondern sich nach einer kurzen Strecke falten.

Allerdings gibt es tatsächlich Kunststoffe, die die Fähigkeit besitzen, sich mit langgestreckten Ketten parallel zueinander anzuordnen, nämlich Aramide wie Nomex und Kevlar, und "Ultra-high molecular weight polyethylene", ein Polyethen, dessen Ketten unverzweigt und besonders lang sind.

²⁷⁹ <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/glas.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

Bei den meisten Kunststoffen liegen die Ketten jedoch - wie gesagt - teilweise gefaltet und teilweise ohne besondere Struktur vor, und dementsprechend ordnet sich beim Feststoff nur ein Teil der Molekülketten und bildet Kristallstrukturen aus, der Rest liegt amorph vor.

Je kristalliner ein Stoff ist, desto härter ist er, allerdings wird er mit zunehmender Kristallinität auch spröder. Bei Kunststoffen, die zur Herstellung von Plastikgegenständen dienen, ist also eine gewisse Kristallinität durchaus erwünscht, weil diese für die Stabilität des Kunststoffs verantwortlich ist, allerdings sind auch amorphe Regionen nötig, die für eine gewisse Elastizität sorgen, weil Plastikgegenstände schließlich nicht kaputtgehen sollen, wenn sie auf den Boden fallen.

Im Bereich der Kunstfasern jedoch ist eine besonders hohe Kristallinität erwünscht.

Die Fähigkeit zur Kristallbildung hängt von der Struktur der Moleküle ab: Je gleichmäßiger ihre Struktur ist und je ähnlicher sich die Moleküle sind, desto besser funktioniert die Kristallbildung. Ein wichtiges Stichwort dazu ist bei den Kunststoffen die "Taktizität".²⁸⁰

F.4.6. Thermoplaste

Die meisten Kunststoffe, die wir im täglichen Leben benutzen, sind Thermoplaste. Ihr wesentliches Merkmal ist, dass sie formbar (= plastisch) sind, je besser, desto mehr man sie erwärmt, allerdings schmelzen sie bei zu großer Hitze, wie z.B. eine Plastikschüssel auf einer heißen Herdplatte. Dieses Verhalten unterscheidet sie wesentlich von den Duroplasten, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern sich zersetzen.

Chemisch betrachtet fehlt den Thermoplasten im Gegensatz zu den Duroplasten die Quervernetzung, die einzelnen Molekülketten sind also nicht durch chemische Bindungen, sondern nur durch zwischenmolekulare Kräfte miteinander verbunden.



Unvernetzter Kunststoff



Quervernetzter Kunststoff

Abbildung 31: Unvernetzte und quervernetzte Kunststoffe

Aus: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/konzepte.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

²⁸⁰ <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/kristall.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

Wird genug Energie zugeführt, z.B. Wärme, so können sich bei einem unvernetzten Thermoplasten die einzelnen Ketten leicht gegeneinander verschieben, wodurch der Kunststoff leichter verformbar wird und schließlich schmilzt.

Auch wenn man Zug auf einen Thermoplasten, z.B. auf eine Plastiktüte, ausübt, gleiten die einzelnen Ketten aneinander entlang, die Plastiktüte wird gedehnt, bis das Plastik irgendwann reißt, wenn die zwischenmolekularen Kräfte nicht mehr ausreichen, um die Plastikfolie zusammenzuhalten.

An dem letzten Beispiel mit dem Zug an der (thermoplastischen) Plastiktüte wird auch der Unterschied zwischen einem Thermoplasten und einem Elastomeren deutlich: Ein Thermoplast lässt sich durch Ziehen recht schwer verformen und bleibt, wenn man aufhört zu ziehen im verformten Zustand. Ein Elastomer hingegen, z.B. ein Gummiband, lässt sich mit deutlich geringerem Widerstand dehnen und kehrt außerdem beim Loslassen in den Ausgangszustand zurück.

Aber nicht alle Thermoplaste lassen sich so leicht verformen wie eine Plastiktüte, und es gibt auch ziemlich harte Thermoplaste. So bestehen z.B. Computer- und Monitorgehäuse aus Thermoplasten.

Ob ein Thermoplast bei Raumtemperatur hart oder weich ist, hängt von seiner Glasübergangstemperatur ab. Oberhalb dieser Temperatur ist er weich und verformbar, unterhalb fest und unformbar.

Abgesehen davon fügt man manchen Kunststoffen auch Weichmacher zu, die sie, wie der Name sagt, weich und formbar machen.²⁸¹

F.4.7. Quervernetzung

Die Quervernetzung ist (vorhanden oder nicht vorhanden) ein wesentliches Strukturmerkmal von Kunststoffen, sie bestimmt grundlegende Eigenschaften und macht Kunststoffe zu Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren.

Die meisten Kunststoffe bestehen aus langen, relativ glatten Molekülketten, die aneinander vorbeigleiten können. Bei Wärmezufuhr nimmt die Bewegung der Ketten zu, die Ketten verlieren ihren Zusammenhalt und der Kunststoff wird weich und schmilzt schließlich. Aufgrund dieses Verhaltens bei Wärme werden solche Kunststoffe Thermoplaste genannt (von griech. *thermos* = warm und griech. *platto* = formen).

Was kann man also tun, wenn man einen Kunststoff herstellen möchte, der beim Erwärmen nicht schmilzt? Man muss die Molekülketten irgendwie an Ort und Stelle festhalten, damit sie nicht aneinander vorbei- und auseinandergleiten können, und das ist genau das, was bei der Quervernetzung geschieht.

Im Prinzip lässt sich dies, wie die Bezeichnung "Vernetzung" andeutet, mit einem Fischernetz vergleichen (mit dem wesentlichen Unterschied, dass Fischernetze zweidimensional sind, Kunststoffe

²⁸¹ <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/thermopl.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

in der Regel aber dreidimensional). Ein Haufen loser Fäden bringt einem Fischer überhaupt nichts, weil sie einzeln und unverbunden sehr beweglich sind und sich so leicht auseinanderdrücken lassen, dass sich kein Fisch damit fangen ließe. Verknüpft man die Fäden aber zu einem Netz, können sie nicht mehr auseinandergedrückt werden, die gefangenen Fische können nicht mehr hinaus.

Der chemische Trick bei den Kunststoffen ist nun also, Verknüpfungen zwischen den einzelnen, losen Ketten zu schaffen, sodass sich die Ketten nicht mehr so gut bewegen können.²⁸²

²⁸² <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/quer.htm>, konsultiert am 09.01.2006.

G.

G.1. Zusätzliche FTIR-Spektren zu Kapitel 4.2.

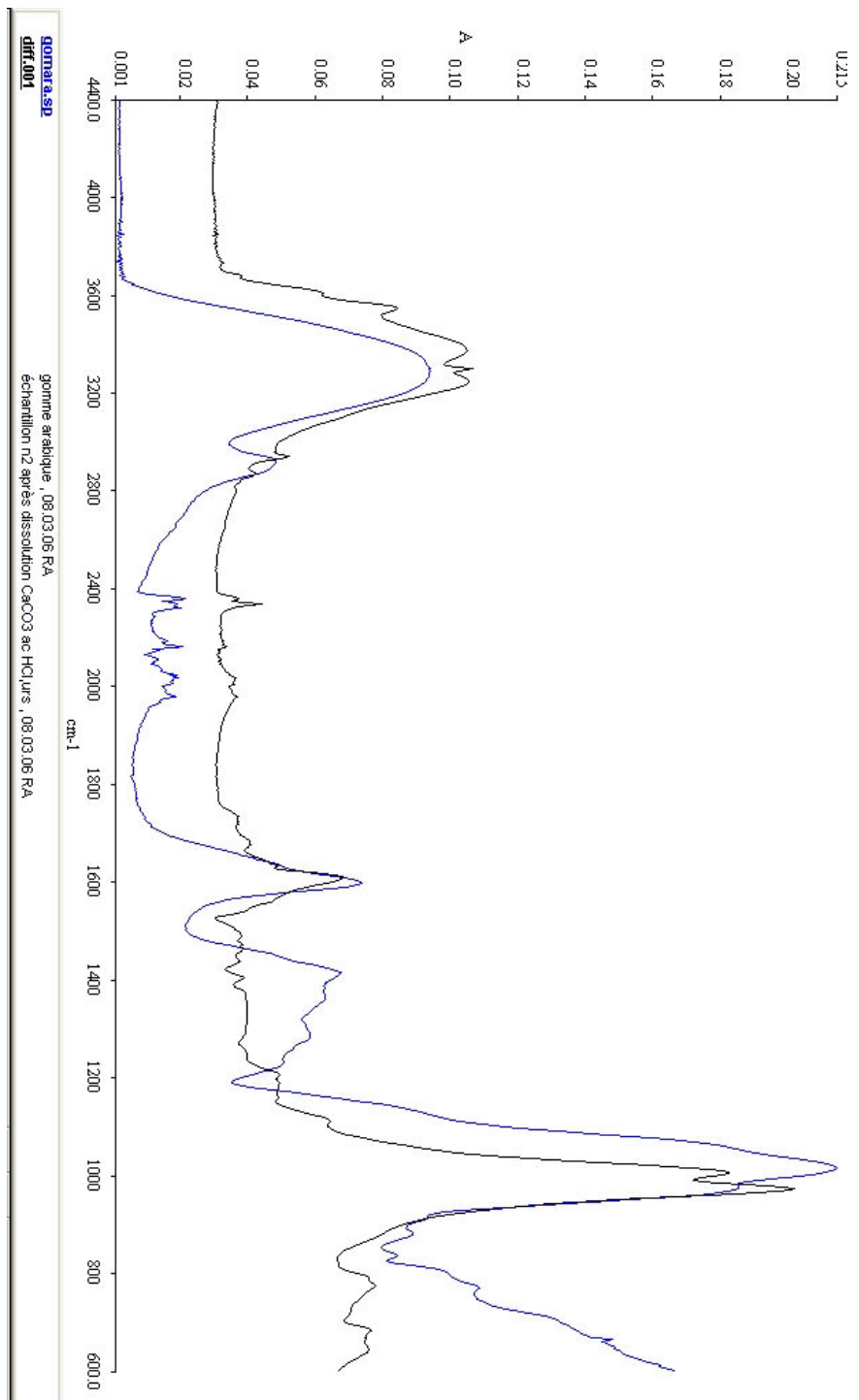
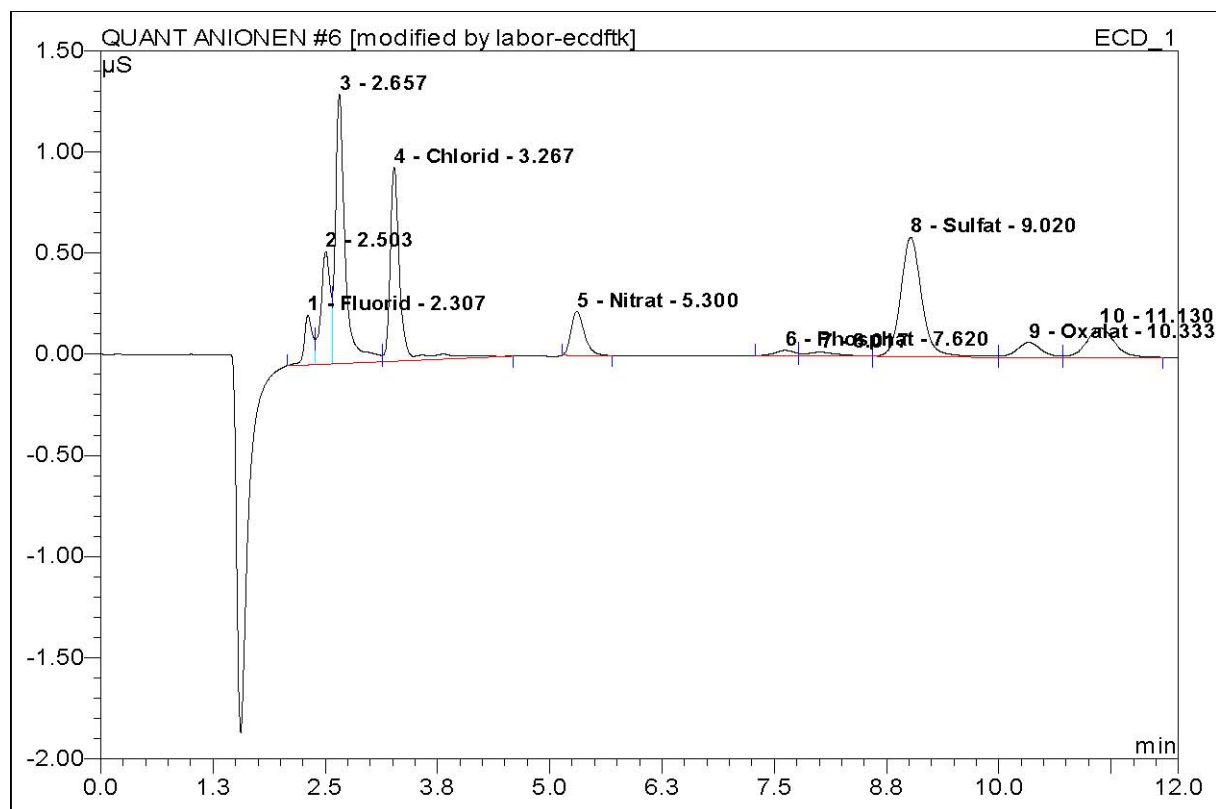


Abbildung 32: Probe 2 im Vergleich mit Gummi Arabicum.

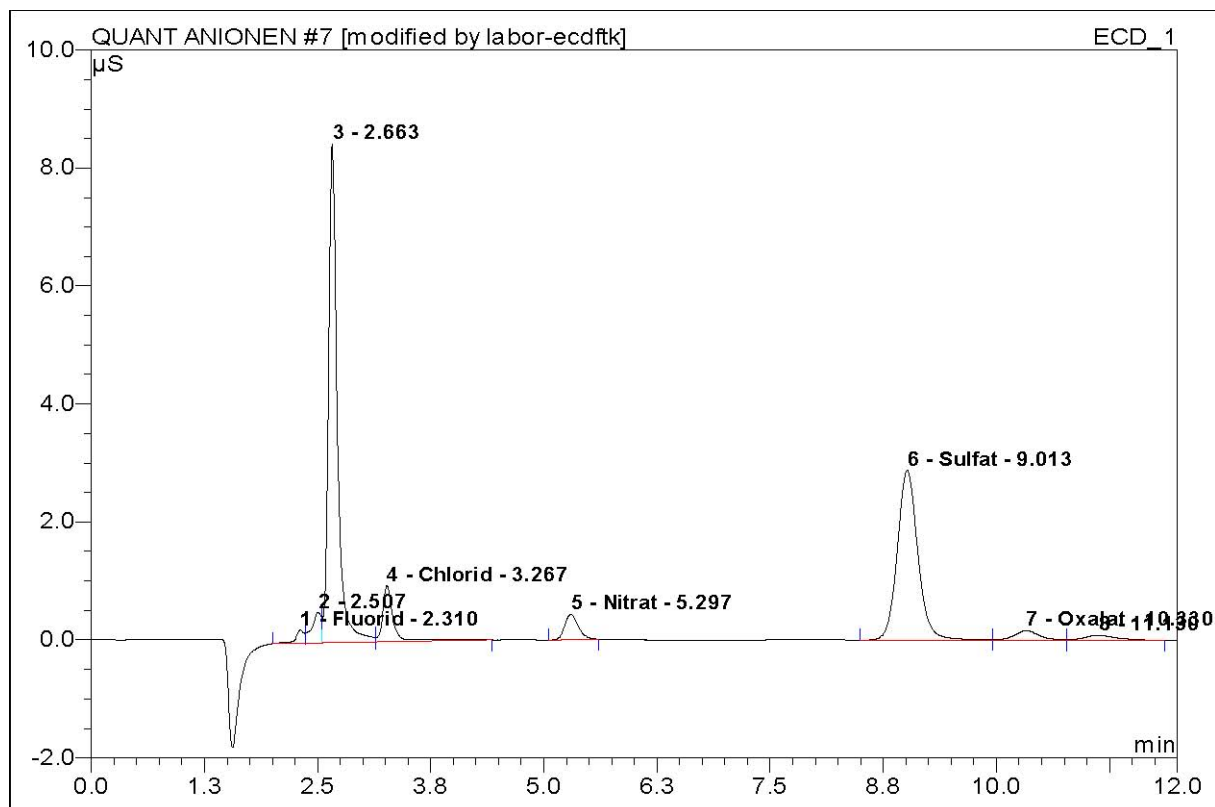
G.2. Zusätzliche Ionenchromatographie-Spektren und Tabellen zu Kapitel 4.3.

G.2.1. Spektren und Tabellen der Proben 9-13



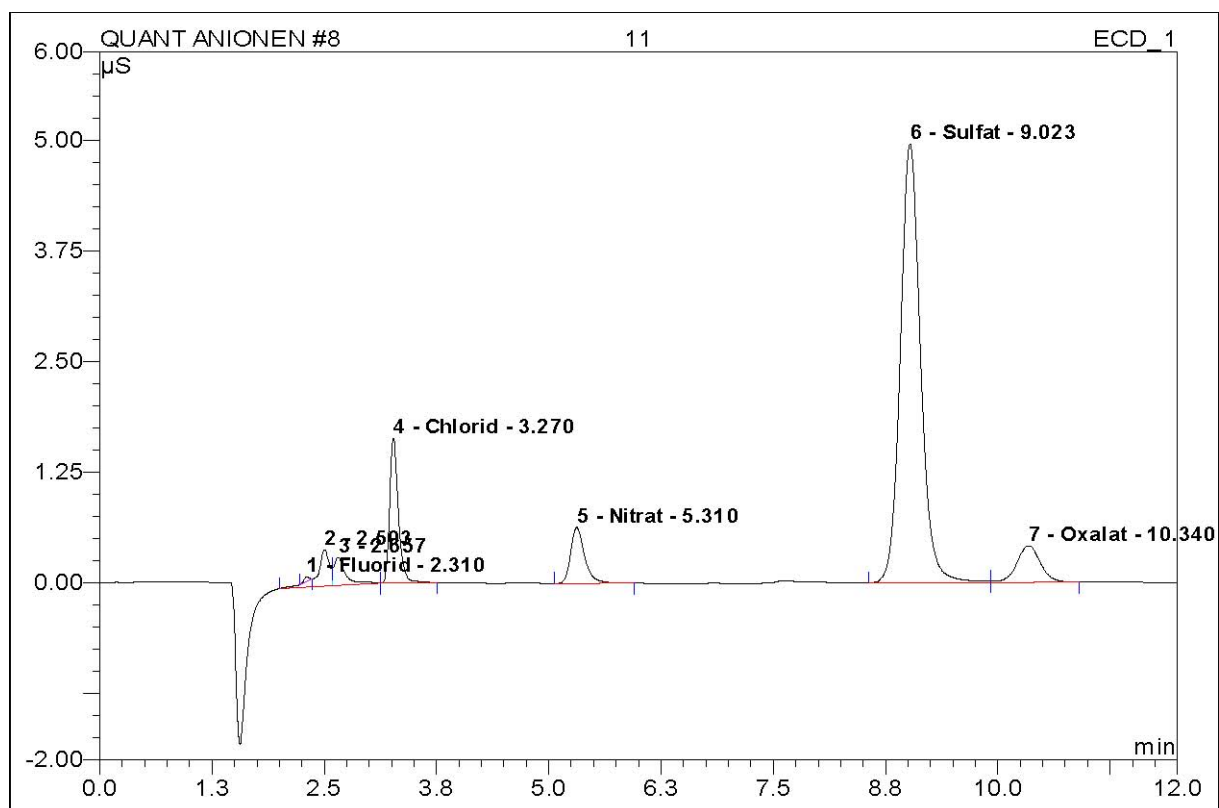
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μ S	Area μ S*min	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.31	Fluorid	0.247	0.026	3.92	0.076	BM *
2	2.50	n.a.	0.557	0.065	9.65	n.a.	M *
3	2.66	n.a.	1.331	0.169	25.30	n.a.	M *
4	3.27	Chlorid	0.959	0.125	18.62	0.611	MB*
5	5.30	Nitrat	0.217	0.037	5.53	0.340	BMB*
6	7.62	Phosphat	0.027	0.007	0.99	0.097	BM *
7	8.02	n.a.	0.019	0.007	1.09	n.a.	Mb*
8	9.02	Sulfat	0.588	0.159	23.74	1.097	bM *
9	10.33	Oxalat	0.073	0.023	3.46	0.291	M *
10	11.13	n.a.	0.146	0.052	7.70	n.a.	MB*
Total:			4.164	0.670	100.00	2.512	

Abbildung 33: Anionen in Probe 9, Fragment 2, untere Seitenwand. Auch bei dieser Probe liegt anhand des Peaks bei 2.66 flüssiges Nylon vor.



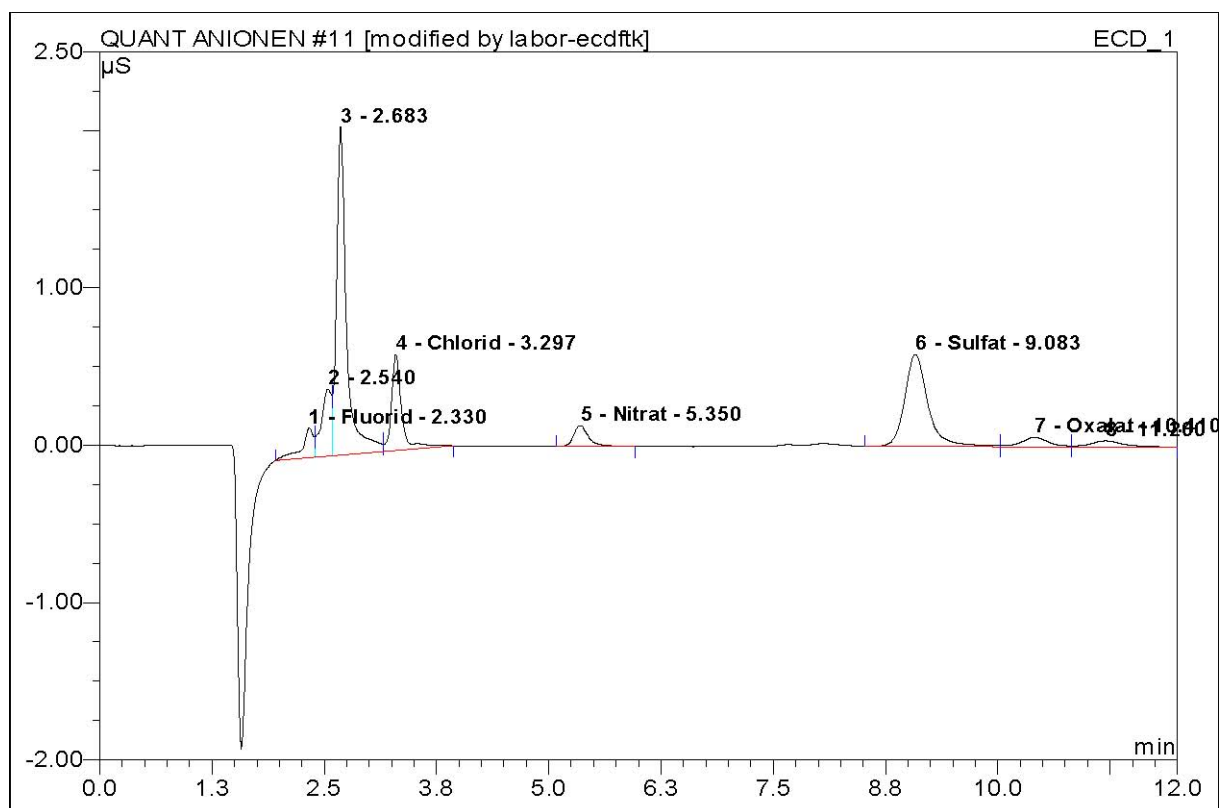
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.31	Fluorid	0.224	0.024	1.15	0.070	BM *
2	2.51	n.a.	0.515	0.063	3.01	n.a.	M *
3	2.66	n.a.	8.455	0.963	45.81	n.a.	M *
4	3.27	Chlorid	0.954	0.132	6.26	0.644	MB*
5	5.30	Nitrat	0.431	0.073	3.49	0.672	BMB*
6	9.01	Sulfat	2.877	0.756	36.00	5.138	BM *
7	10.33	Oxalat	0.163	0.054	2.55	0.656	M *
8	11.13	n.a.	0.087	0.037	1.74	n.a.	MB*
Total:			13.707	2.101	100.00	7.179	

Abbildung 34: Anionen in Probe 10, Fragment 3, obere Seitenwand. Auch bei der Probe 10 ist der Peak bei 2.66 gut erkennbar und so flüssiges Nylon nachweisbar.



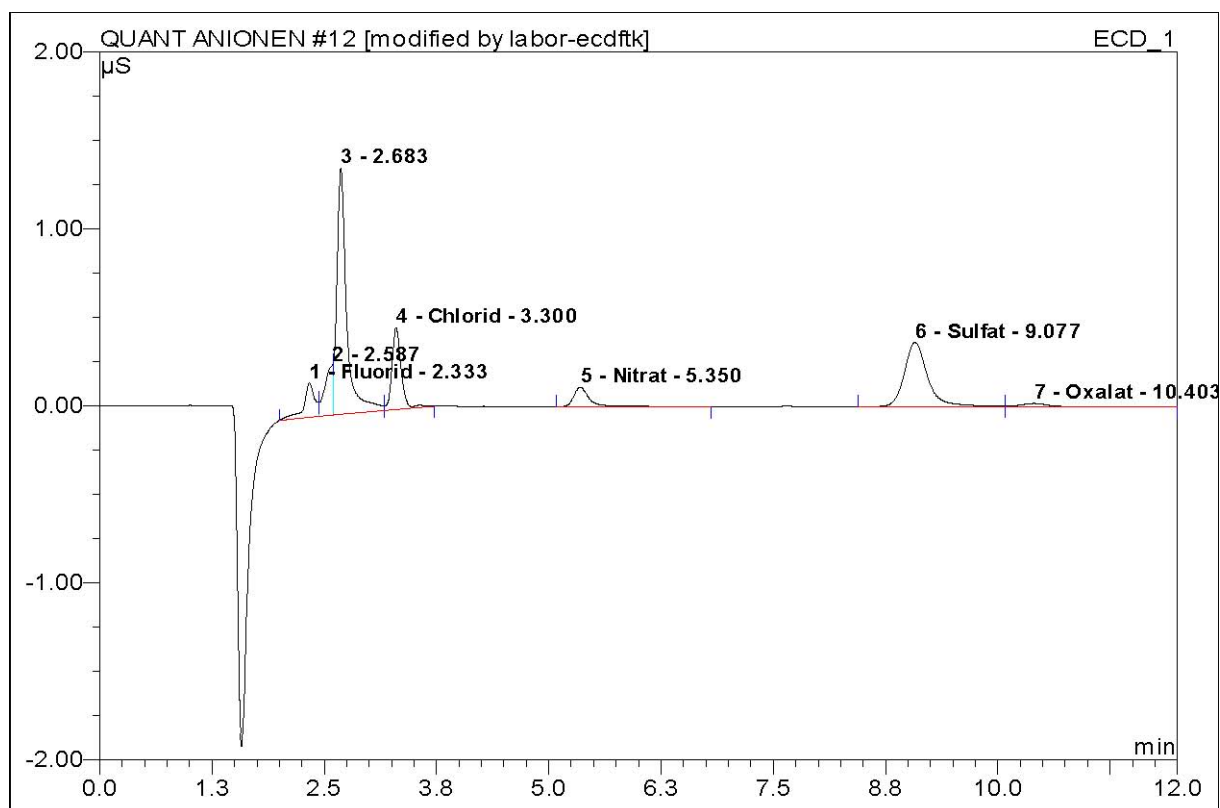
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.31	Fluorid	0.051	0.004	0.19	0.010	Ru
2	2.50	n.a.	0.410	0.063	3.45	n.a.	BM
3	2.66	n.a.	0.317	0.047	2.55	n.a.	Mb
4	3.27	Chlorid	1.637	0.183	10.01	0.893	bMB
5	5.31	Nitrat	0.633	0.113	6.19	1.032	BMB
6	9.02	Sulfat	4.961	1.291	70.75	8.651	BM
7	10.34	Oxalat	0.412	0.125	6.85	1.447	MB
Total:			8.420	1.825	100.00	12.034	

Abbildung 35: Anionen in Probe 11, Fragment 2, untere Seitenwand. Erneut kann bei der Probe 11 die Präsenz von flüssigem Nylon festgestellt werden.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.33	Fluorid	0.189	0.028	4.25	0.070	BM*
2	2.54	n.a.	0.426	0.055	8.16	n.a.	M*
3	2.68	n.a.	2.086	0.269	40.14	n.a.	M*
4	3.30	Chlorid	0.609	0.081	12.13	0.383	MB*
5	5.35	Nitrat	0.132	0.025	3.73	0.214	BMB
6	9.08	Sulfat	0.583	0.174	26.00	1.224	BM*
7	10.41	Oxalat	0.061	0.021	3.21	n.a.	M*
8	11.20	n.a.	0.039	0.016	2.38	n.a.	MB*
Total:			4.125	0.670	100.00	1.890	

Abbildung 36: Anionen in Probe 12, Fragment 3, obere Seitenwand. Flüssiges Nylon ist bei der Probe 12 ebenfalls vorhanden.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.33	Fluorid	0.195	0.027	6.36	0.067	BM*
2	2.59	n.a.	0.277	0.029	6.81	n.a.	M*
3	2.68	n.a.	1.393	0.177	41.42	n.a.	M*
4	3.30	Chlorid	0.464	0.055	12.80	0.258	MB*
5	5.35	Nitrat	0.110	0.023	5.31	0.194	BMB*
6	9.08	Sulfat	0.363	0.109	25.56	0.769	BM*
7	10.40	Oxalat	0.019	0.007	1.74	n.a.	MB*
Total:			2.820	0.428	100.00	1.289	

Abbildung 37: Anionen in Probe 13, Fragment 3, im Ausbruch auf der Rückseite. Die Probe 13 enthält ebenfalls flüssiges Nylon.

**Summen
in % der
gemessenen
Ionen**

#9	#10	#11	Gummi Arabi- cum	Cala- ton	#4	#12	#13
----	-----	-----	------------------------	--------------	----	-----	-----

Kationen	Na+	[%]	2.38	1.51	2.38	n.b.	62.59	n.b.	1.77	3.11
	NH4+	[%]	n.b.	0.97	0.98	4.40	n.b.	n.b.	4.32	1.85
	K+	[%]	1.54	1.41	1.26	26.68	n.b.	n.b.	2.38	2.38
	Mg++	[%]	7.48	7.58	5.71	21.04	n.b.	n.b.	5.92	8.26
	Ca++	[%]	80.15	74.41	57.01	47.89	n.b.	69.31	75.89	78.15
Anionen	F-	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cl-	[%]	2.79	1.70	3.23	n.b.	37.41	n.b.	2.34	1.72
	NO2-	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Br-	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	NO3-	[%]	0.89	1.01	2.13	n.b.	n.b.	n.b.	0.75	0.74
	PO4---	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	SO4--	[%]	3.70	10.02	23.09	n.b.	n.b.	20.35	5.51	3.78
	Oxalat	[%]	1.07	1.40	4.22	n.b.	n.b.	10.34	1.13	n.b.

Summen	Kationen									
	summe	[µmoleq]	91.55	85.87	67.34	100.00	62.59	69.31	90.28	93.76
	Anionen-									
	summe	[µmoleq]	8.45	14.13	32.66	0.00	37.41	30.69	9.72	6.24
	Ionen-									
	⁴ summe	[µmoleq]	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Summen in % aller Ionen (inkl. Σ CO3-- + OH und evtl. andere, unbekannte Ionen!)

Kationen	Na+	[%]	1.30	0.88	1.76	n.b.	50.00	n.b.	0.98	1.66
	NH4+	[%]	n.b.	0.56	0.73	2.20	n.b.	n.b.	2.39	0.99
	K+	[%]	0.84	0.82	0.94	13.34	n.b.	n.b.	1.32	1.27
	Mg++	[%]	4.09	4.41	4.24	10.52	n.b.	n.b.	3.28	4.41
	Ca++	[%]	43.77	43.33	42.33	23.94	n.b.	50.00	42.03	41.68
Anionen	F-	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cl-	[%]	1.52	0.99	2.40	n.b.	29.89	n.b.	1.29	0.92
	NO2-	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Br-	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	NO3-	[%]	0.49	0.59	1.58	n.b.	n.b.	n.b.	0.41	0.39

	PO4---	[%]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	SO4--	[%]	2.02	5.83	17.14	n.b.	n.b.	14.68	3.05	2.02
	Oxalat	[%]	0.59	0.81	3.13	n.b.	n.b.	7.46	0.62	n.b.
	ΣCO3-- / unspez.l									
	¹ onen	[%]	44.54	41.66	25.59	49.99	19.59	27.76	44.16	45.19
	² OH-	[%]	0.85	0.11	0.16	0.01	0.52	0.11	0.46	1.48

	Σ (CO3-- + OH- + evt.unsp ³ ez.Ionen)	[%]	45.39	41.77	25.75	50	20.11	27.87	44.62	46.67
--	---	-----	-------	-------	-------	----	-------	-------	-------	-------

Summen inkl. Σ CO3--	Kationen									
	summe	[%]	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	Anionens									
	umme	[%]	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	Ionensu mme									
	⁵ Total	[%]	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Σ CO3-- = Gesamt-Karbonat-Anteil, berechnet aus den restlichen, nicht erfassten Ionen (Σ CO3-- + OH-) und
¹ der Ionenladungsbilanz..... Bzw. andere, unbekannte Ionen!

² OH- = Hydroxid-Anteil, berechnet aus dem pH-Wert der Elutionslösung

Σ (CO3-- + OH- + evt.unspez.Ionen) = restliche, nicht erfasste Anionen, wie, HCO3-, CO3--, OH- oder
andere, unbekannte Ionen, berechnet aus der Ionenladungsbilanz (Differenz der Kationen- und
³ Anionensummen)

⁴ Ionensumme = Summen der gemessenen Ionen (Kationen- und Anionensummen)

⁵ Ionensumme Total = Summe aller Ionen (inkl. Σ CO3-- und/oder andere, unbekannte Ionen!)

n.b. = nicht bestimmbar (< 0.1mg/L Bestimmungsgrenze)

Tabelle 3 : Summen in % aller gemessenen Ionen der Proben 9-13.

Ionengehalt in µg/g	NW	#9	#10	#11	Gummi Arabi- cum	Cala- ton	#12	#13
---------------------	----	----	-----	-----	------------------------	--------------	-----	-----

Kationen	Na+	10	33	36	45	n.b.	13	18	29
	NH4+	10	n.b.	18	15	29	n.b.	35	13
	K+	10	36	57	41	378	n.b.	42	37
	Mg++	10	55	95	58	93	n.b.	33	40
	Ca++	10	972	1539	948	348	n.b.	688	627
Anionen	F-	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cl-	10	60	62	95	n.b.	12	37	24
	NO2-	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Br-	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	NO3-	10	33	65	110	n.b.	n.b.	21	18
	PO4---	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	SO4--	10	108	496	920	n.b.	n.b.	120	73
	Oxalat	10	29	63	154	n.b.	n.b.	22	n.b.
	ΣCO3-- /								
	¹ unspez. Ionen	0	1480	2214	858	?	?	1081	1017
	² OH-	0	16	3	3	0	0	6	19

³ Ionensumme		2821	4649	3247	848	25	2104	1897
		0.28	0.46	0.32	0.08	0.00	0.21	0.19

ΣCO3-- = Gesamt-Karbonatgehalt, berechnet aus der Ionenladungsbilanz und

¹ dem pH-Wert, bzw. andere, unbekannte Ionen! bzw. andere, unbekannte Ionen!

² OH- = Hydroxid-Anteil, berechnet aus dem pH-Wert der Elutionslösung

Ionensumme = Summe aller gemessenen Ionen (inkl. berechneten Karbonat- und

³ Hydroxid-Anteil, jedoch exkl. Unbekannte Ionen!)

n.b. = nicht bestimmbar (< 0.1mg/L Bestimmungsgrenze)

Tabelle 4 : Ionengehalt in µg/g der Proben 9-13.

Ionenverhältnisse in µmol/g		NW	#9	#10	#11	Gummi Arabicum	Calaton	#12	#13
Kationen	Na+	0.43	1.44	1.56	1.97	n.b.	0.56	0.80	1.24
	NH4+	0.55	n.b.	1.00	0.81	1.60	n.b.	1.96	0.74
	K+	0.26	0.93	1.45	1.05	9.68	n.b.	1.08	0.95
	Mg++	0.41	2.26	3.91	2.37	3.82	n.b.	1.34	1.65
	Ca++	0.25	24.24	38.39	23.66	8.69	n.b.	17.16	15.63
Anionen	F-	0.53	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cl-	0.28	1.69	1.76	2.68	n.b.	0.33	1.06	0.69
	NO2-	0.22	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Br-	0.13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	NO3-	0.16	0.54	1.05	1.77	n.b.	n.b.	0.34	0.30
	PO4---	0.11	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	SO4--	0.10	1.12	5.17	9.58	n.b.	n.b.	1.25	0.76
	Oxalat	0.11	0.32	0.72	1.75	n.b.	n.b.	0.25	n.b.
	¹ ΣCO3-- / unspez.Ionen	0.00	24.67	36.91	14.30	18.14	0.11	18.02	16.95
	² OH-	0.00	0.94	0.20	0.18	0.01	0.01	0.37	1.11

ΣCO3-- = Gesamt-Karbonatgehalt, berechnet aus der Ionenladungsbilanz und dem pH-

¹ Wert, bzw. andere, unbekannte Ionen!

² OH- = Hydroxid-Anteil, berechnet aus dem pH-Wert der Elutionslösung

Ionensumme = Gesamtgehalt aller Ionen (inkl. berechneten Karbonat- und Hydroxid-Anteil,

³ jedoch exkl. Unbekannte Ionen!)

n.b. = nicht bestimmbar (< 0.1mg/L Bestimmungsgrenze)

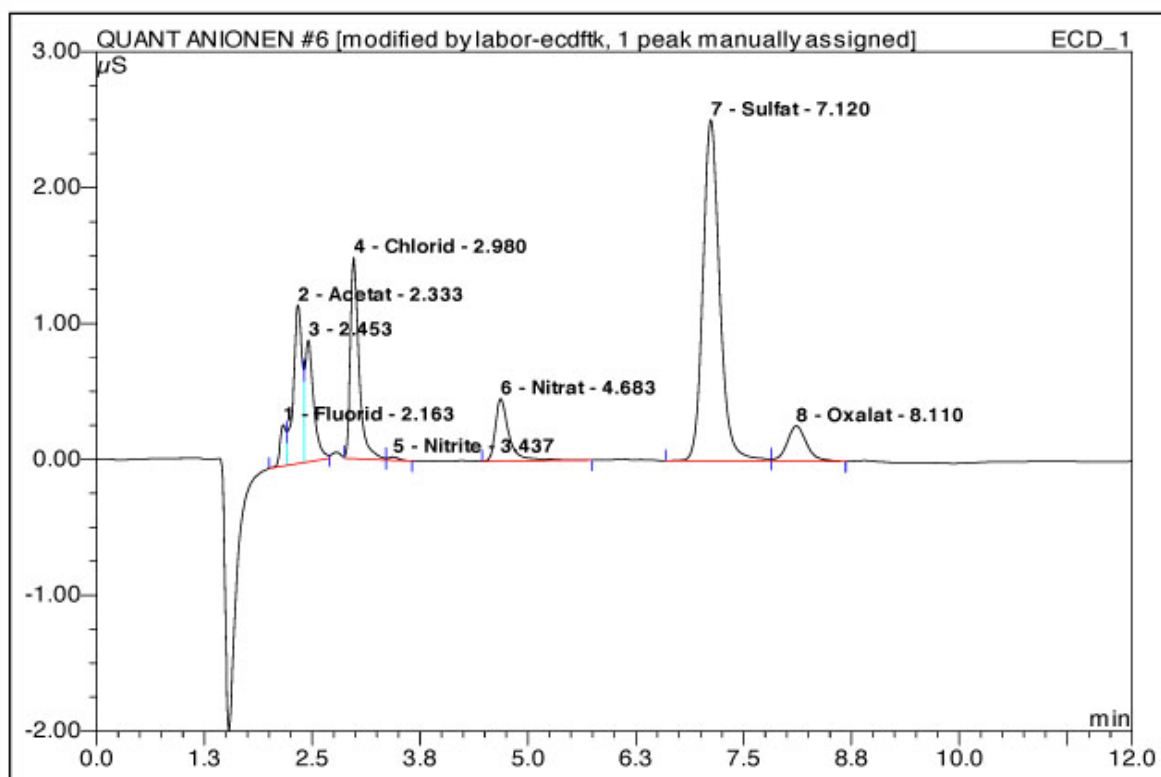
quant. Ausgabe (Total), Teil 1

Tabelle 5 : Ionenverhältnisse in µmol/g der Proben 9-13.

	#	Einwaage, Rückstand, LF und pH		NW	#9	#10	#11	Gum mi Arabi cum	Cala ton	#4	#12	#13
Eluti ons- date n	0	Proben ein waage	[g]	0.100 0	0.102 0	0.103 5	0.037 6	0.100 0	0.110 6	--	0.102 2	0.105 9
	0	Elutions- Vol. (Wasser)	[ml]	10.00	10.00	10.00	4.00	10.00	10.00	5.00	10.00	10.00
Leit Fähi g keit und pH		norm. LF	[µS/cm *100ml/ g]		48.5	75.2	68.2	14.8	4.3	n.b.	45.1	41.7
		LF	[µS/cm]		49.5	77.8	64.1	14.8	4.8	18.9	46.1	44.2
		pH	--		8.98	8.32	8.23	6.97	6.81	6.93	8.58	9.07
		OH-	[µmol]		0.10	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.12

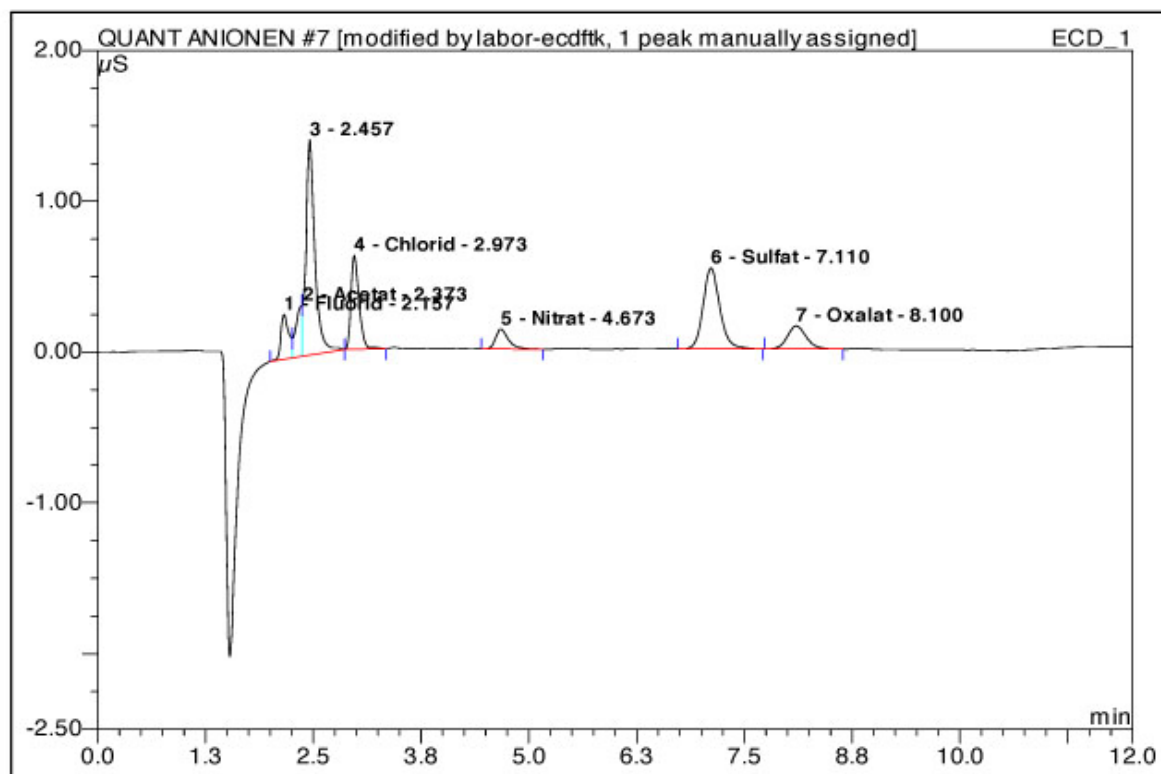
Tabelle 6 : pH- und Leitfähigkeitswerte der Proben 9-13.

G.2.2. Spektren und Tabellen der Proben 14.1-5



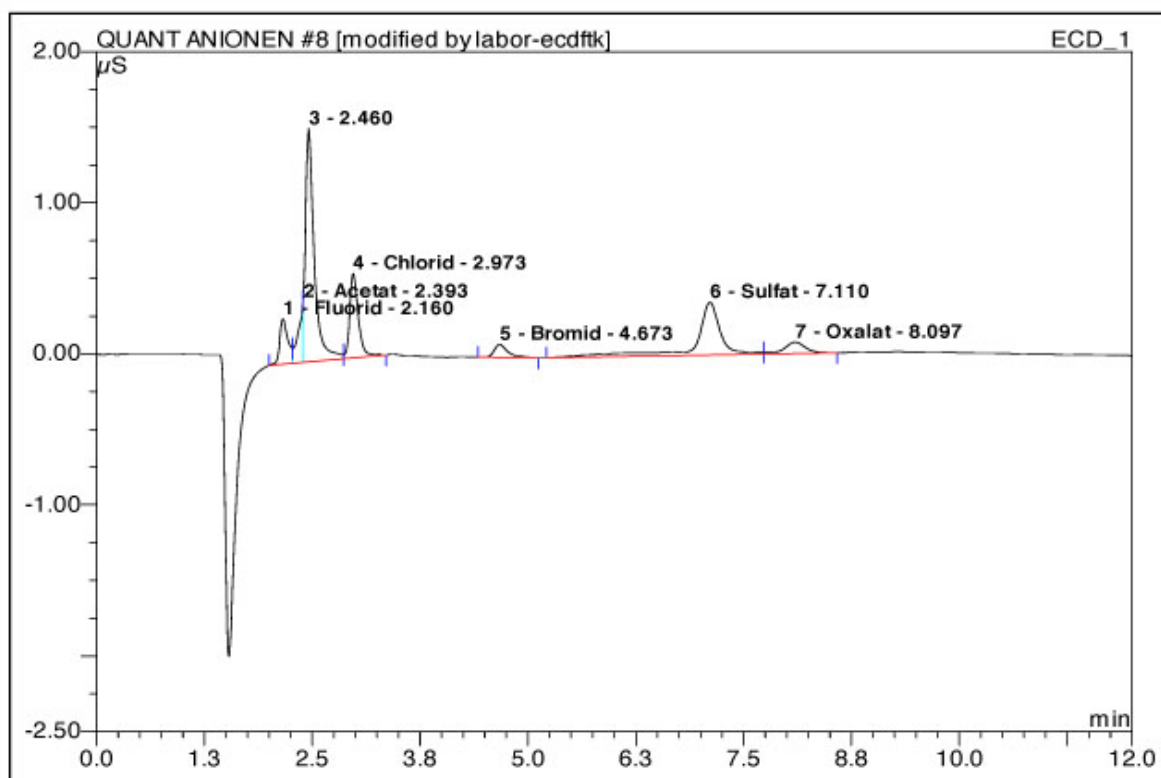
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.16	Fluorid	0.304	0.025	2.12	0.095	BM *
2	2.33	Acetat	1.167	0.138	11.89	4.483	M *
3	2.45	n.a.	0.898	0.105	8.99	n.a.	M *
4	2.98	Chlorid	1.481	0.173	14.91	0.843	M *
5	3.44	Nitrite	0.025	0.003	0.28	0.023	MB*
6	4.68	Nitrat	0.458	0.084	7.22	0.758	BMB^
7	7.12	Sulfat	2.512	0.567	48.75	3.837	BM *
8	8.11	Oxalat	0.259	0.068	5.83	0.761	MB*
Total:			7.104	1.162	100.00	10.799	

Abbildung 38: Anionen in Probe 14.1. Man beachte den Peak bei 2.45 welcher für die löslichen Komponenten des flüssigen Nylons steht. Der Peak bei 2.45 hat sich gegenüber vorher verschoben, da der Eluent (Laufmittel) ausgewechselt wurde und sich somit die Retentionszeiten leicht änderten. Acetat ist in keiner der Proben vorhanden. Dieser Peak ist auch auf wasserlösliche Anteile des flüssigen Nylons zurückzuführen und fällt mit dem Peak von Acetat zusammen welches bei der Messung mitkalibriert wurde.



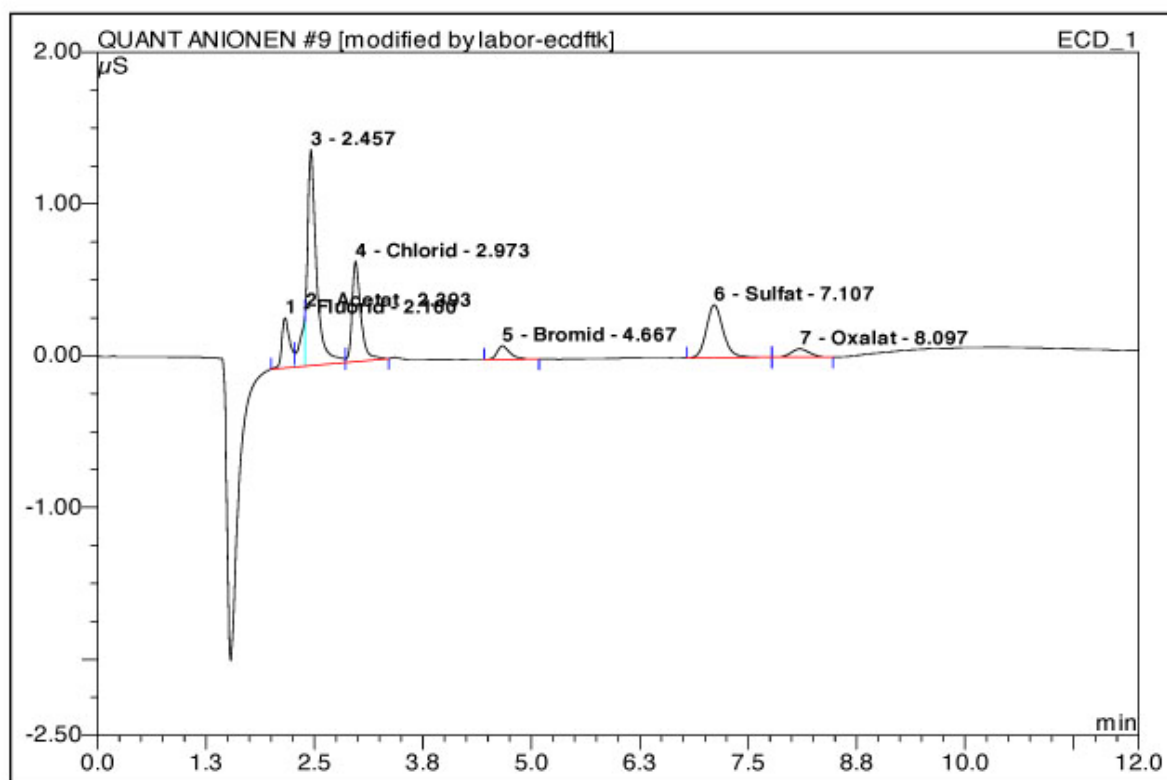
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.16	Fluorid	0.297	0.031	6.52	0.121	BM *
2	2.37	Acetat	0.339	0.029	5.96	0.814	M *
3	2.46	n.a.	1.428	0.171	35.64	n.a.	MB*
4	2.97	Chlorid	0.622	0.067	14.00	0.328	BMB
5	4.67	Nitrat	0.131	0.023	4.73	0.206	BMB^
6	7.11	Sulfat	0.536	0.121	25.12	0.828	BMB
7	8.10	Oxalat	0.152	0.039	8.03	0.444	BMB
Total:			3.506	0.481	100.00	2.741	

Abbildung 39: Anionen in Probe 14.2. Man betrachte den Peak bei 2.46 für die wasserlöslichen Anteile des flüssigen Nylons.



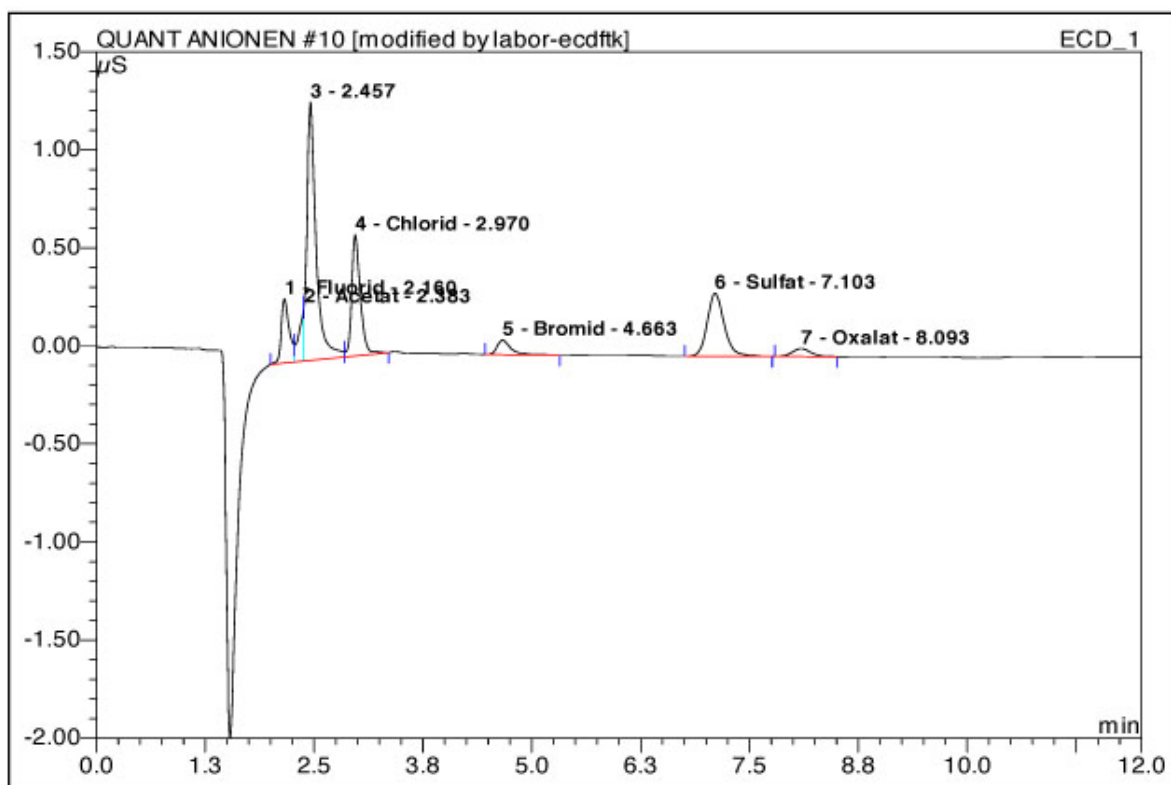
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.16	Fluorid	0.300	0.033	7.17	0.127	BM *
2	2.39	Acetat	0.401	0.024	5.23	0.679	M *
3	2.46	n.a.	1.543	0.186	40.37	n.a.	M *
4	2.97	Chlorid	0.560	0.065	14.19	0.318	MB
5	4.67	Bromid	0.086	0.016	3.40	0.184	BMB
6	7.11	Sulfat	0.348	0.115	25.01	0.788	BM *
7	8.10	Oxalat	0.075	0.021	4.62	0.248	MB*
Total:			3.311	0.460	100.00	2.345	

Abbildung 40: Anionen in Probe 14.3. Man betrachte den Peak bei 2.46 für die wasserlöslichen Anteile des flüssigen Nylons.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.16	Fluorid	0.329	0.035	8.58	0.136	BM *
2	2.39	Acetat	0.363	0.021	5.15	0.596	M *
3	2.46	n.a.	1.422	0.171	41.49	n.a.	M *
4	2.97	Chlorid	0.660	0.077	18.82	0.377	MB
5	4.67	Bromid	0.089	0.015	3.69	0.179	BMB
6	7.11	Sulfat	0.347	0.078	18.96	0.534	BMb*
7	8.10	Oxalat	0.055	0.014	3.31	0.160	bMB
Total:			3.265	0.411	100.00	1.982	

Abbildung 41: Anionen in Probe 14.4. Man betrachte den Peak bei 2.46 für die wasserlöslichen Anteile des flüssigen Nylons.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	2.16	Fluorid	0.326	0.035	9.19	0.134	BM *
2	2.38	Acetat	0.274	0.017	4.41	0.470	M *
3	2.46	n.a.	1.317	0.162	42.60	n.a.	M *
4	2.97	Chlorid	0.618	0.071	18.66	0.346	MB*
5	4.66	Bromid	0.074	0.014	3.60	0.161	BMB
6	7.10	Sulfat	0.320	0.072	19.01	0.496	BMB
7	8.09	Oxalat	0.040	0.010	2.54	0.114	BMB
Total:			2.969	0.380	100.00	1.721	

Abbildung 42: Anionen in Probe 14.5. Man betrachte den Peak bei 2.46 für die wasserlöslichen Anteile des flüssigen Nylons.

Ionengehalt in µg/g		NW	14.1 (Oberfläche)	14.2 (1-2 mm)	14.3 (2-4 mm)	14.4 (4-6 mm)	14.5 (6-10 mm)
Kationen	Na+	10	56	20	18	23	19
	NH4+	10	10	13	17	15	20
	K+	10	49	24	24	27	25
	Mg++	10	56	37	38	46	45
	Ca++	10	1284	906	872	888	831
Anionen	F-	10	n.b.	12	13	13	13
	Cl-	10	85	33	32	37	34
	NO2-	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Br-	10	n.b.	n.b.	18	18	16
	NO3-	10	76	21	n.b.	n.b.	n.b.
	PO4---	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	SO4--	10	387	82	79	53	49
	Oxalat	10	77	44	25	16	11
	ΣCO3-- /						
	¹ unspez.Ionen	0	-	1353	1332	1393	1316
² OH-	0	-	13	10	12	13	
	³ Ionensumme		-	2557	2477	2541	2395
			-	0.26	0.25	0.25	0.24

Ionenverhältnisse in µmol/g		NW	14.1 (Oberfläche)	14.2 (1-2 mm)	14.3 (2-4 mm)	14.4 (4-6 mm)	14.5 (6-10 mm)
Kationen	Na+	0.43	2.45	0.85	0.80	0.98	0.85
	NH4+	0.55	0.57	0.72	0.92	0.86	1.13
	K+	0.26	1.26	0.61	0.62	0.68	0.63
	Mg++	0.41	2.30	1.53	1.56	1.89	1.86
	Ca++	0.25	32.04	22.60	21.76	22.15	20.74
Anionen	F-	0.53	n.b.	0.63	0.67	0.71	0.70
	Cl-	0.28	2.40	0.92	0.89	1.06	0.97
	NO2-	0.22	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Br-	0.13	n.b.	n.b.	0.23	0.22	0.20
	NO3-	0.16	1.23	0.33	n.b.	n.b.	n.b.
	PO4---	0.11	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	SO4--	0.10	4.03	0.86	0.82	0.55	0.51
	Oxalat	0.11	0.87	0.50	0.28	0.18	0.13
	¹ ΣCO3-- / unspez. Ionen	0.00	-	22.55	22.20	23.22	21.94
	² OH-	0.00	-	0.74	0.59	0.72	0.77

ΣCO3-- = Gesamt-Karbonatgehalt, berechnet aus der Ionenladungsbilanz und dem pH-Wert, bzw.

¹ andere, unbekannte Ionen! bzw. andere, unbekannte Ionen!

² OH- = Hydroxid-Anteil, berechnet aus dem pH-Wert der Elutionslösung

Ionensumme = Gesamtgehalt aller Ionen (inkl. berechneten Karbonat- und Hydroxid-Anteil, jedoch

³ exkl. Unbekannte Ionen!)

n.b. = nicht bestimmbar (< 0.1mg/L Bestimmungsgrenze)

quant. Ausgabe (Total), Teil 1

Tabelle 8 : Ionenverhältnisse in µmol/g für die Proben 14.1-14.5.

		Einwaage, Rückstand, LF und # pH		NW	14.1 (Oberfläche)	14.2 (1-2 mm)	14.3 (2-4 mm)	14.4 (4-6 mm)	14.5 (6-10 mm)
Elutions- daten	0	Probenein waage [g]		0.100 0	0.0248	0.1004	0.0682	0.0564	0.0956
	0	Elutions- Vol. (Wasser) [ml]		10.00	2.50	10.00	6.80	5.60	9.50
Leitfähig keit und pH									
		norm. LF	[µS/cm *100ml/ g]		--	53.7	50.9	53.3	52.0
		LF	[µS/cm]		--	53.9	51.0	53.7	52.3
		pH	--		--	8.87	8.77	8.86	8.89
		OH-	[µmol]		--	0.07	0.04	0.04	0.07

Tabelle 9 : pH- und Leitfähigkeitswerte der Proben 14.1-14.5.

G.3. Zusätzliche Tabellen zu Kapitel 6.3.5.

G.3.1. Messresultate des Spectrophotometers CM-3500d

Probennummer	Auftrag	Konzentration in %	Bemerkungen	Hergestellt am
1	Calaton® CA	5	0 Probe	20.04.06
2	Calaton® CA	5	0 Probe	20.04.06
3	Primal® AC 33	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
4	Primal® AC 33	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
5	Lascaux® 498 HV	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
6	Lascaux® 498 HV	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
7	Acronal® 500 D	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
8	Acronal® 500 D	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
9	Paraloid® B72	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
10	Paraloid® B72	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
11	Klucel® E	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
12	Klucel® E	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
13	Hasenleim	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
14	Störleim	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
15	Störleim	10	Auf Calaton CA 5%	22.04.06
16	Paraloid® B72	10		22.04.06
17	Paraloid® B72	10		22.04.06
18	Primal® AC 33	10		22.04.06
19	Primal® AC 33	10		22.04.06
20	Acronal® 500D	10		22.04.06
21	Acronal® 500D	10		22.04.06

22	Lascaux® 498 HV	10		22.04.06
23	Lascaux® 498 HV	10		22.04.06
24	Klucel® E	10		22.04.06
25	Klucel® E	10		22.04.06
26	Hasenleim	10		22.04.06
27	Störleim	10		22.04.06
28	Störleim	10		22.04.06
29	Paraloid® B72	10	Blindprobe ohne Lichtzufuhr. (oL)	22.04.06
30	Paraloid® B72	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
31	Primal® AC 33	10	Blindprobe (oL)	22.04.06
32	Primal® AC 33	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
33	Acronal® 500D	10	Blindprobe (oL)	22.04.06
34	Acronal® 500D	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
35	Lascaux® 498 HV	10	Blindprobe (oL)	22.04.06
36	Lascaux® 498 HV	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
37	Klucel® E	10	Blindprobe (oL)	22.04.06
38	Klucel® E	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
39	Hasenleim	10	Blindprobe (oL)	22.04.06
40	Hasenleim	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
41	Störleim	10	Blindprobe (oL)	22.04.06
42	Störleim	2	Blindprobe (oL)	22.04.06
43	Calaton CA	5	Blindprobe (oL)	22.04.06
44	Hasenleim	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06
45	Acronal® 500D	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06
46	Paraloid® B72	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06
47	Primal® AC 33	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06
48	Lascaux® 498 HV	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06
49	Klucel® E	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06
50	Störleim	10	Blindprobe (oL) auf Calaton 5%	22.04.06

Tabelle 10: Probenbeschriftungen der Proben 1-50.

Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Leicht								
1 (27.04.2006)	gelblicher Film	94.18	0.1	1.32	-----	-----	-----	-----
Leicht dunkler								
1 (30.05.2006)	und gelber	93.96	0.11	2.33	-0.23	0.01	1.01	1.04
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Leicht								
2 (27.04.2006)	gelblicher Film	93.27	0.21	1.94	-----	-----	-----	-----
Fast konstant								
2 (30.05.2006)	leicht gelber	93.27	0.21	2.31	0	0.01	0.38	0.38
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Heller, klarer								
3 (27.04.2006)	Film	96.49	-0.06	0.33	-----	-----	-----	-----
Dunkler und								
3 (30.05.2006)	gelber	91.38	0	1.58	-5.11	0.06	1.25	5.26
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Heller, klarer								
4 (27.04.2006)	Film	96.08	0.03	0.57	-----	-----	-----	-----
Dunkler und								
4 (30.05.2006)	gelber	91.38	0.1	1.47	-4.7	0.07	0.89	4.79
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Heller, klarer								
5 (27.04.2006)	Film	95.85	-0.06	0.51	-----	-----	-----	-----
5 (30.05.2006)	Fast konstant	94.98	-0.1	0.9	-0.87	-0.04	0.39	0.96
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Heller, klarer								
6 (27.04.2006)	Film	95.98	-0.03	0.67	-----	-----	-----	-----
Fast konstant,								
6 (30.05.2006)	leicht gelber	94.71	-0.09	1.03	-1.27	-0.06	0.36	1.32
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Heller, klarer								
7 (27.04.2006)	Film	95.85	0.01	0.57	-----	-----	-----	-----
Dunkler und								
7 (30.05.2006)	gelber	91.5	0.15	1.59	-4.35	0.14	1.02	4.47
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
Heller, klarer								
8 (27.04.2006)	Film	96.04	0	0.47	-----	-----	-----	-----
Dunkler und								
8 (30.05.2006)	leicht gelber	92.49	0	1.23	-3.55	-0.01	0.76	3.63

Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
	Heller, klarer							
9 (27.04.2006)	Film	96.73	-0.05	0.22	-----	-----	-----	-----
9 (30.05.2006)	Leicht gelber	96.27	-0.01	1.38	-0.46	0.03	1.16	1.25
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
10	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.65	-0.02	0.3	-----	-----	-----	-----
10								
(30.05.2006)	Leicht gelber	96.19	-0.03	1.17	-0.47	-0.01	0.87	0.99
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
11	Relativ heller,							
(27.04.2006)	gelblicher Film	93.32	0.19	1.82	-----	-----	-----	-----
11	Heller und							
(30.05.2006)	weniger gelb	95.1	-0.02	1.01	1.78	-0.21	-0.81	1.96
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
12	Relativ heller,							
(27.04.2006)	gelblicher Film	92.66	0.18	2.44	-----	-----	-----	-----
12	Film wurde							
(30.05.2006)	heller und weniger gelb	94.38	-0.06	1.53	1.72	-0.23	-0.91	1.96
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
13	Heller leicht							
(27.04.2006)	gelblicher Film	95.06	0.05	1.56	-----	-----	-----	-----
13	Dunkler und							
(30.05.2006)	gelber	92.93	0.01	4.8	-2.13	-0.05	3.23	3.87
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
14	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.39	-0.06	0.37	-----	-----	-----	-----
14								
(30.05.2006)	gelber	95.38	-0.13	2.17	-1.01	-0.07	1.8	2.07
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
15	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	95.75	-0.04	0.52	-----	-----	-----	-----
15								
(30.05.2006)	gelber	94.95	-0.3	2.7	-0.8	-0.26	2.18	2.34
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
16	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.8	-0.04	0.11	-----	-----	-----	-----
16	Fast konstant	96.89	-0.01	0.46	0.09	0.02	0.35	0.36

(30.05.2006)								
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
17	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.84	-0.05	0.1	-----	-----	-----	-----
17								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.7	-0.02	0.45	-0.14	0.03	0.35	0.38
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
18	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.75	-0.04	0.25	-----	-----	-----	-----
18	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelblicher	96.64	-0.04	0.7	-0.11	0.01	0.45	0.46
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
19	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.67	-0.04	0.23	-----	-----	-----	-----
19								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.68	-0.07	0.54	0.02	-0.03	0.31	0.31
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
20	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.63	0	0.52	-----	-----	-----	-----
20	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelblicher	96.36	-0.02	0.77	-0.28	-0.02	0.25	0.37
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
21	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	95.87	0.01	0.78	-----	-----	-----	-----
21	Fast konstat,							
(30.05.2006)	leicht heller	96.24	-0.03	0.73	0.37	-0.03	-0.05	0.38
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
22	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.5	-0.03	0.28	-----	-----	-----	-----
22								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.59	-0.04	0.54	0.09	-0.01	0.26	0.28
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
23	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.02	0.04	0.57	-----	-----	-----	-----
23								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.29	-0.02	0.66	0.27	-0.06	0.09	0.29
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
24	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.46	-0.01	0.38	-----	-----	-----	-----

24	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelber	96.45	-0.03	0.83	-0.01	-0.02	0.45	0.45
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
25	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.49	-0.02	0.38	-----	-----	-----	-----
25	Leicht gelber							
(30.05.2006)	Leicht gelber	95.98	-0.02	1.12	-0.51	0	0.74	0.9
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
26	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	95.96	-0.06	0.68	-----	-----	-----	-----
26	Leicht dunkler,							
(30.05.2006)	stark gelber	94.5	-0.16	2.95	-1.47	-0.1	2.27	2.7
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
27	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.3	-0.04	0.29	-----	-----	-----	-----
27	Leicht gelber							
(30.05.2006)	Leicht gelber	96.18	-0.19	1	-0.12	-0.15	0.71	0.73
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
28	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.44	-0.07	0.32	-----	-----	-----	-----
28	Fast konstant							
(30.05.2006)	Fast konstant	96.37	-0.1	0.66	-0.07	-0.03	0.34	0.35
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
29	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.73	-0.02	0.1	-----	-----	-----	-----
29	unverändert							
(30.05.2006)	unverändert	96.72	-0.05	0.2	-0.02	-0.02	0.1	0.1
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
30	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.76	-0.06	-0.02	-----	-----	-----	-----
30	Fast konstant							
(30.05.2006)	Fast konstant	96.72	-0.03	0.15	-0.04	0.03	0.17	0.17
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
31	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.62	-0.02	0.38	-----	-----	-----	-----
31	Fast konstant							
(30.05.2006)	Fast konstant	96.36	-0.03	0.47	-0.26	-0.02	0.09	0.28
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
32	Heller, klarer							
		96.72	-0.03	0.2	-----	-----	-----	-----

(27.04.2006)	Film							
32								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.61	-0.03	0.32	-0.11	0.01	0.11	0.16
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
33	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	95.96	0.1	0.82	-----	-----	-----	-----
33								
(30.05.2006)	Fast konstant	96	0.05	0.68	0.04	-0.05	-0.14	0.15
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
34	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.74	-0.04	0.22	-----	-----	-----	-----
34								
(30.05.2006)	unverändert	96.68	-0.03	0.22	-0.06	0	0	0.06
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
35	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.54	-0.03	0.23	-----	-----	-----	-----
35								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.39	-0.01	0.31	-0.16	0.02	0.08	0.18
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
36	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.23	-0.04	0.4	-----	-----	-----	-----
36								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.14	-0.02	0.35	-0.09	0.02	-0.05	0.11
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
37	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.54	-0.03	0.29	-----	-----	-----	-----
37								
(30.05.2006)	unverändert	96.51	-0.05	0.34	-0.03	-0.02	0.06	0.07
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
38	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.8	-0.07	0.11	-----	-----	-----	-----
38								
(30.05.2006)	unverändert	96.74	-0.09	0.14	-0.06	-0.02	0.03	0.08
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
39	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.02	-0.08	0.65	-----	-----	-----	-----
39								
(30.05.2006)	Fast konstant	95.91	-0.04	0.74	-0.12	0.03	0.08	0.15
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)

40	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.19	-0.05	0.32	-----	-----	-----	-----
40								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.09	-0.03	0.39	-0.1	0.02	0.07	0.13
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
41	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.38	-0.07	0.32	-----	-----	-----	-----
41								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.23	-0.07	0.38	-0.15	0	0.06	0.16
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
42	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.41	-0.05	0.18	-----	-----	-----	-----
42								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.38	-0.03	0.32	-0.03	0.02	0.14	0.14
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
43	Heller, leicht							
(27.04.2006)	gelblicher Film	94.65	0.09	1.24	-----	-----	-----	-----
43	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelber	94.49	0.1	1.42	-0.16	0.01	0.18	0.24
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
44	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	95.74	-0.05	0.7	-----	-----	-----	-----
44								
(30.05.2006)	unverändert	95.66	-0.06	0.73	-0.08	0	0.03	0.09
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
45	Heller, leicht							
(27.04.2006)	gelblicher Film	95.4	0.06	1.27	-----	-----	-----	-----
45	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelber	95.29	0.08	1.43	-0.11	0.02	0.17	0.2
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
46	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.7	-0.04	0.21	-----	-----	-----	-----
46								
(30.05.2006)	Fast konstant	96.55	-0.04	0.28	-0.14	0.01	0.07	0.16
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
47	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.46	-0.04	0.36	-----	-----	-----	-----
47	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelber	96.27	-0.03	0.54	-0.19	0	0.18	0.26

Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
48	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.31	-0.06	0.32	-----	-----	-----	-----
48	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelber	96.27	-0.01	0.43	-0.04	0.04	0.1	0.12
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
49	Relativ heller,							
(27.04.2006)	gelber Film	93.12	0.16	2.11	-----	-----	-----	-----
49	Fast konstant,							
(30.05.2006)	leicht gelber	93.04	0.18	2.29	-0.08	0.02	0.18	0.2
Dateiname	Bewertung	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dE*ab(D65)
50	Heller, klarer							
(27.04.2006)	Film	96.29	-0.05	0.37	-----	-----	-----	-----
50								
(30.05.2006)	unverändert	96.2	-0.04	0.37	-0.1	0.01	0	0.1
Tabelle 11 : Auswertung des Alterungsverhaltens der Proben 1-50.								