

Sublimation von Cyclododecan

Mémoire présenté par :

Bruhin Stefanie

Pour l'obtention du Diplôme

des Hautes écoles spécialisées de Suisse Occidentale

29.08.2008

Sublimation von Cyclododecan

Mémoire présenté par :

Bruhin Stefanie

Pour l'obtention du Diplôme

des Hautes écoles spécialisées de Suisse Occidentale

29.08.2008

Danksagung

Diese Diplomarbeit konnte nur dank der Hilfe verschiedener Personen so ausgeführt werden, wie sie jetzt vorliegt. Mein spezieller Dank geht an:

Meine Mentorin Martina Nicca, Dipl. Konservatorin-Restauratorin FH am Rätischen Museum in Chur, für die Betreuung der Diplomarbeit und die professionelle und moralische Unterstützung.

Christoph Rogalla von Bieberstein, Ressortleiter Konservierung am Archäologischen Dienst des Kantons Bern, für das gelungene Diplompraktikum, die professionelle Unterstützung und den innovativen Ansporn.

Die Mitarbeiter der Abteilung Konservierung und Fundverwaltung, insbesondere Frédérique-Sophie Tissier, *restauratrice d'objets archéologiques (Master Paris1)*, und Johanna Klügl, Diplomrestauratorin FH, für Rat und tatkräftige Unterstützung.

Den Archäologischen Dienst des Kantons Bern, unter der Leitung von Dr. Cynthia Dunning, Kantonsarchäologin des Kantons Bern, für die Infrastruktur und die Finanzierung der Radiokarbondatierungen und für die Ermöglichung mehrerer Grabungseinsätze.

Den Fachbereich Konservierung-Restauration der Hochschule der Künste Bern (HKB), unter der Leitung von Prof. Dr. Stefan Wülfert, Fachbereichleiter, für die zur Verfügungsstellung der Infrastruktur und die Ermöglichung der gravimetrischen Untersuchungen und der Thermoanalytik im Kunsttechnologischen Labor.

Fabian Käser, wissenschaftlicher Mitarbeiter für Forschung im Bereich Konservierung-Restauration an der HKB, für die Betreuung bei der Durchführung und Auswertung der gravimetrischen Untersuchungen und der Thermoanalytik.

Erwin Hildbrand, Chemielaborant im Laboratorium für Konservierungsforschung der Schweizerischen Landesmuseen, für die Ermöglichung und Betreuung der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, der Gaschromatographie und der Gaschromatographie mit Massenspektrometer.

Andreas Dutly vom Institut für Chemie- / Bioingenieurwissenschaften der ETH Zürich, und den Chemielaborantinnen in Ausbildung, für die Ausführung der Gaschromatographie und der Gaschromatographie mit Massenspektrometer.

Das Radiocarbonlabor des Physikalischen Instituts der Universität Bern unter der Leitung von Prof. Thomas Stocker, insbesondere René Fischer, Laborassistent, für die Durchführung der Datierungen und die Beratung.

Dr. Pierre-Olivier Droz, Abteilungsleiter, Dr. Cong Khanh Huynh, Abteilungsleiter, Catherine Tomicic, Doktorandin und Nicole Charrière Monney, technische Assistentin, am Institut für Arbeit und Gesundheit (IST) für die Beratung und Untersuchung der Arbeitsrisiken im Zusammenhang mit dem Umgang mit Cyclododecan.

Meine Professoren an der HEAA Arc, insbesondere Valentin Boissonnas und Christian Binet, sowie Nathalie Ducatel, Rektorin der Abteilung Konservierung-Restauration, und Aurelie Rogalla von Bieberstein, wissenschaftliche Mitarbeiterin, für die Vorbereitung und Begleitung während des Diplomjahres.

Die Bernische Denkmalpflege-Stiftung für die finanzielle Unterstützung der Diplomarbeit.

Pascal Walser für die Geduld und Zeit bei der Deutschkorrektur der Diplomarbeit.

Salomé Guggenheimer, Dipl. Konservatorin-Restauratorin FH, für aufmerksames Durchlesen und konstruktive Kritik.

Meine Mitbewohnerinnen Samira Lütcher, für die Englischkorrekturen, und Anna Mund, für die Hilfe bei Computerproblemen, sowie für die entspannenden Stunden auf dem Balkon und am Küchentisch.

Meine Mitschüler Fanny Bettex, Vinciane Bruttin, Heloisa Munoz, Aude-Laurence Pfister, Elsa Sangouard und Martin Bader für den Erfahrungsaustausch, die motivierenden Gespräche und die aufmunternden Abenden, Wochenenden und Arbeitswochen.

Meine Familie für ein offenes Ohr, die Unterstützung und den Rat in verschiedensten Situationen, sowohl moralisch, als auch professionell und finanziell.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	10
Résumé	12
Abstract	14
EINLEITUNG	16
1. CYCLODODECAN, EIN FLÜCHTIGES BINDEMittel	18
1.1. Stoffeigenschaften	18
1.1.1. Klassifizierung und Ursprung	18
1.1.2. Physikalische und chemische Eigenschaften	18
1.2. Cyclododecan in der Konservierung-Restauration	21
1.2.1. Die Anfänge in der Konservierung-Restauration	21
1.2.2. Cyclododecan in der Gemälderestauration	22
1.2.3. Cyclododecan in der Stein-, Wandmalerei- und Gebäuderestauration	23
1.2.4. Flüchtige Bindemittel in der Papierrestauration	24
1.2.5. Flüchtige Bindemittel in der Textilrestauration	24
1.2.6. Cyclododecan für archäologische Funde	24
1.2.6.1. Archäologische Metallfunde	25
1.2.6.2. Archäologische Organik	25
1.2.6.3. Archäologische Steinfunde	25
1.2.6.4. Archäologische Keramik und Glas	26
1.2.6.5. Blockbergungen	26
1.2.7. Andere Anwendungsbereiche	28
1.3. Zusammenfassung : Eigenschaften und Einsatz von Cyclododecan	29
2. BLOCKBERGUNGEN IN DER ARCHÄOLOGIE	30
2.1. Traditionelle Bergungstechniken	30
2.1.1. Blockbergungen	30
2.1.1.1. Idee und Ziel einer Blockbergung	30
2.1.1.2. Die „Konservendosentechnik“	31

2.1.1.3.	Einbandagieren	31
2.1.1.4.	Das komplette Eingiessen eines Fundes	32
2.1.1.5.	Verstärkende Wände	32
2.1.2.	Direkt anhaftende Verstärkungen (<i>Cartonnage/Facing</i>)	33
2.1.3.	Festigen	33
2.2.	Cyclododecan am Archäologischen Dienst des Kantons Bern	34
2.2.1.	Vorgeschichte	34
2.2.2.	Projekte und Forschung	35
2.2.3.	Methoden der Anwendung von Cyclododecan	36
2.3.	Zusammenfassung: Cyclododecan-Einsatz bei Bergungen	37
3.	SUBLIMATIONSVERHALTEN VON CYCLODODECAN	38
3.1.	Theorie und Forschungsstand	38
3.1.1.	Wieso sublimiert Cyclododecan ?	38
3.1.2.	Welche Faktoren beeinflussen die Sublimation ?	40
3.1.3.	Resultate bisheriger Untersuchungen zur Sublimation von CDAN	41
3.2.	Fragestellung	45
3.3.	Methodik	45
3.4.	Gravimetrische Untersuchung	46
3.4.1.	Prinzip : Massenbestimmung durch Wägen	46
3.4.2.	Probekörper	46
3.4.2.1.	Glas	48
3.4.2.2.	Keramik	48
3.4.2.3.	Holz	48
3.4.2.4.	Knochen	49
3.4.2.5.	Eisen	49
3.4.2.6.	Baumwollgaze	50
3.4.3.	Testserien	50
3.4.3.1.	Substrate	52
3.4.3.2.	Ventilation	53
3.4.3.3.	Unterdruck	53
3.4.3.4.	Wärme	53

3.4.3.5.	Kühlen	54
3.4.3.6.	Gefrieren	54
3.4.3.7.	Sättigen	54
3.4.3.8.	Feuchte	55
3.4.4.	Verrechnung der Werte und statistische Auswertung	57
3.4.5.	Resultate	58
3.4.6.	Interpretation	58
3.4.6.1.	Interpretation Einfluss der Temperatur	58
3.4.6.2.	Einfluss der Feuchte	61
3.4.6.3.	Beschleunigende Faktoren	63
3.4.6.4.	Verzögernde Faktoren	65
3.4.6.5.	Einfluss der Substrate	67
3.4.7.	Diskussion	69
3.4.7.1.	Art und Material der Probekörper	69
3.4.7.2.	Behandlung und Lagerung der Probekörper	70
3.4.7.3.	Limiten der gravimetrischen Methode	72
3.4.7.4.	Statistische Auswertung	74
3.4.8.	Schlussfolgerung zu den gravimetrischen Untersuchungen	75
3.5.	Thermoanalytik	76
3.5.1.	Prinzip	76
3.5.2.	Beprobung	77
3.5.3.	Testreihen	78
3.5.3.1.	Vorversuche	78
3.5.3.2.	Erste Testserie TGA	81
3.5.3.3.	Zweite Testserie TGA	81
3.5.4.	Auswertung	82
3.5.4.1.	Isokonversionelle kinetische Analyse	82
3.5.4.2.	Statistische Überprüfung	83
3.5.4.3.	Überprüfung der Simulationen anhand der Messwerte	86
3.5.5.	Simulation verschiedener Temperatur-Situationen	87
3.5.5.1.	Temperaturen von -10 bis 50°C	87
3.5.5.2.	Geographische Klimazonen	89
3.5.5.3.	Labor- und Lagerklimadaten	91
3.5.6.	Schlussfolgerung zu der Thermoanalytik	92

3.6. Schlussfolgerung : Der Sublimationsprozess und dessen Beeinflussbarkeit	92
4. REINHEIT UND RÜCKSTÄNDE VON CYCLODODECAN	94
4.1. Forschungsstand	94
4.2. Fragestellung	95
4.3. Methodik	95
4.4. Prinzip	96
4.4.1. GC und GC / MS	96
4.4.2. FTIR	96
4.5. Beprobung	97
4.5.1. Herstellung der Cyclododecan-Lösungen	97
4.5.2. Extraktion der Cyclododecan-Rückstände aus den Probekörpern	97
4.5.3. Beprobung der Rückstände auf Glas	99
4.6. Untersuchungen	100
4.6.1. Überprüfung der Reinheit von Cyclododecan	100
4.6.2. Überprüfung verschiedener archäologischer Materialien auf Cyclododecan-Rückständen	100
4.6.3. Identifikation von Rückständen auf Glas	102
4.7. Schlussfolgerung: Das Risiko von CDAN-Rückständen	102
5. RISIKO DER VERFÄLSCHUNG DER RADIOKARBON-DATIERUNG	104
5.1. Rolle der Radiokarbon-Datierung in der Archäologie	104
5.2. Forschungsstand	104
5.3. Fragestellung	105
5.4. Methodik	105
5.5. Untersuchung der Verfälschung der Radiokarbondatierung durch Cyclododecan	105
5.5.1. Prinzip	105
5.5.2. Beprobung	107
5.5.3. Datierung der Proben	109

5.6. Resultate	110
5.7. Diskussion	111
5.8. Schlussfolgerung : Das Risiko der Verfälschung der Radiokarbondatierung	113
6. FALLBEISPIELE	114
6.1. Zielsetzung	114
6.2. Wahl der Fallbeispiele	114
6.3. Ausrüstung und Materialien	114
6.4. Selektive Sublimation : Jegenstorf, Solothurnstrasse	115
6.4.1. Befund	115
6.4.2. Auftrag	116
6.4.3. Bergung	116
6.4.4. Konservatorische Massnahmen im Atelier	118
6.4.4.1. Freilegung und Reinigung	118
6.4.4.2. Drehen des Blockes	118
6.4.5. Selektive Beeinflussung der Sublimation im Atelier	120
6.4.5.1. Entfernung der Gaze-CDAN-Schichten.	120
6.4.5.2. Freilegen der einzelnen Fragmente	121
6.4.6. Abschluss der Behandlung	122
6.5. Beschleunigte Sublimation : Kallnach, Hinterfeld	123
6.5.1. Befund	123
6.5.2. Auftrag	123
6.5.3. Bergung	124
6.5.4. Konservatorische Massnahmen im Atelier	126
6.5.4.1. Freilegung und Reinigung der Rückseite	126
6.5.4.2. Drehen mit Hilfe eines provisorischen Trägers	127
6.5.5. Beschleunigte Sublimation im Atelier	129
6.5.5.1. Entfernung der Cyclododecan-Gaze-Schichten	129
6.5.5.2. Elimination der direkt anhaftenden Cyclododecan-Schicht	130
6.5.6. Weiterführung der Behandlung	131

6.6. Mittelfristig verzögerte Sublimation : Spiez, Einigen	131
6.6.1. Befund	131
6.6.2. Auftrag	132
6.6.3. Bergung	133
6.6.4. Verzögerung der Sublimation zur mittelfristigen Lagerung	136
6.7. Langfristig verzögerte Sublimation : Finsterhennen, Uf der Höchi	136
6.7.1. Befund	136
6.7.2. Auftrag	137
6.7.3. Bergung	137
6.7.4. Verzögerung der Sublimation zur langfristigen Lagerung	138
6.8. Diskussion der Fallbeispiele	138
6.8.1. Diskussion der Bergungstechniken	138
6.8.2. Diskussion der Bearbeitung und Beeinflussung der Sublimation im Atelier	139
6.9. Schlussfolgerung der Fallbeispiele	140
SCHLUSSFOLGERUNG	141
BIBLIOGRAFIE	143
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	153
TABELLENVERZEICHNIS	157
ABKÜRZUNGEN	158
ANHANG	
ANHANG I. UMFRAGE ZUM THEMA „ARBEITEN MIT CYCLODODECAN“	
ANHANG II. GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN	
ANHANG III. THERMOANALYTIK	

ANHANG IV. FTIR SPEKTREN

**ANHANG V. GASCHROMATOGRAPHIE UND GASCHROMATOGRAPHIE MIT
MASSENSPEKTRUM**

ANHANG VI. RESULTATE DER RADIOKARBONDATIERUNG

ANHANG VII. KONSERVIERUNGS-RESTAURIERUNGSBERICHTE

ANHANG VIII. AUSZUG AUS DEM HANDBUCH DES ADB

ANHANG IX. GESUNDHEITSRISIKEN

ANHANG X. MATERIAL- UND GERÄTELISTE

ANHANG XI. PRODUKTDATENBLÄTTER

ANHANG XII. THEMATISCHE BIBLIOGRAPHIE ZU CYCLODODECAN

Zusammenfassung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem flüchtigen Bindemittel Cyclododecan und seinem Einsatz in der Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten. Die Arbeit baut auf vorhergehende Forschungs- und Facharbeiten auf und beschäftigt sich im Besonderen mit der charakteristischen Eigenschaft des Produktes: der Fähigkeit zu Sublimieren.

Das Cyclododecan stammt aus der Industrie und fand in der Mitte der Neunzigerjahre des zwanzigsten Jahrhunderts Einzug in die Konservierung-Restauration. Dies dank seiner Eigenschaft, sich bei Raumtemperatur nach einiger Zeit zu verflüchtigen. Dadurch bietet es sich zur temporären Festigung, zur Verstärkung und zum Schutz von Oberflächen an. Zusätzlich wird es als Trenn-, Füll- und Klebemittel verwendet. Nach und nach wurde das Produkt in den verschiedenen Spezialisierungsgebieten eingeführt und findet schlussendlich auch Verwendung in die archäologische Konservierung-Restauration.

Im Gegensatz zu den üblichen Festigungsmitteln muss Cyclododecan nicht mit Lösungsmitteln entfernt werden und kann bei Bergungen zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden. Durch das direkte Auftragen auf die Oberfläche dient es als Festigungsmittel. Wird es mit einem Träger (z.B. Baumwollgaze) verstärkt, übernimmt es die Rolle einer direkt anhaftenden Verstärkung. Ausserdem dient es zur Verstärkung bei Blockbergungen verschiedener Grösse und Komplexität.

Das Ziel der Arbeit ist das Verständnis des Sublimationsablaufes und das Einschätzen der Entfernbarkeit des Produktes und der damit verbundenen Risiken. Anhand des gewonnenen Wissens sollen die Weiterbearbeitung der mit Cyclododecan behandelten Objekte im Atelier und spätere Interventionen und Analysen besser geplant werden können.

Um den Sublimationsablauf und die beeinflussenden Faktoren zu verstehen, wurden gravimetrische und thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die gravimetrische Methode beinhaltete das Wägen von mit Cyclododecan behandelten Probekörpern aus unterschiedlichen Materialien. Diese wurden verschiedenen sublimationsbeeinflussenden Faktoren ausgesetzt. Die Messwerte wurden statistisch ausgewertet.

Die Thermoanalytik dient zur präzisen Untersuchung der Sublimationskinetik. Dabei wird der Phasenwechsel anhand von Abgabe oder Absorption von Energie, oder durch Gewichtszunahme und -Abnahme aufgezeichnet. Aufbauend auf diese Messungen bietet die Thermoanalytik interessante Optionen zur Simulation des Sublimationsverhaltens bei bestimmten Temperaturbedingungen. Diese können auch aus den in Labor und Lagern gemessenen Klimawerten gewonnen werden.

Beide Untersuchungen führen zum Schluss, dass die Sublimation durch Beeinflussung der Faktoren Temperatur, Raumvolumen und Druck stark verzögert oder beschleunigt werden kann. Theoretisch ist es also möglich, die Cyclododecan-Schicht auf einem Objekt in wenigen Stunden bis Tagen zu entfernen oder mehrere Monate bis Jahre zu erhalten.

Als nächster Schritt wurde das Risiko von Rückständen im Zusammenhang mit verschiedenen archäologischen Materialien untersucht. Dazu wurde zuerst die Reinheit des Cyclododecan überprüft. Mit Gaschromatographie und Gaschromatographie mit Massenspektrometer wurden keine Unreinheiten entdeckt. Erst auf den Probekörpern aus archäologischen Materialien wurden, nach beschleunigter Sublimation nebst Cyclododecan-Rückständen auch Cyclododecanon, Dodecenol und Tetradecenol gefunden. Dabei variierte die Menge je nach Material, überschritt jedoch in allen Fällen 1% der ursprünglich angewendeten Menge kaum. Ob es sich bei Cyclododecanon, Dodecenol und Tetradecenol um Sekundärprodukte oder Verunreinigungen handelt bleibt unklar. Die vollständige Entfernbarkeit von Cyclododecan ist deshalb in Frage zu stellen, kann jedoch durch die geringe Menge der Rückstände relativiert werden.

Aufbauend auf diese Resultate wurde das Risiko der Verfälschung von Analysen anhand der Radiokarbondatierung betrachtet. Diese Methode ist sehr sensibel auf Kontaminationen mit Kohlenstoffen aus der Petrochemie, wie auch Cyclododecan einer ist. Vier datierte Proben unterschiedlichen Alters wurden mit Cyclododecan behandelt und nach beschleunigter Sublimation erneut datiert. Es wurde keine Verfälschung des Alters der Proben festgestellt. Nicht klar ist, ob dies an einer vollständigen Sublimation oder eher an der Elimination von Rückständen während der Säure-Base-Vorbehandlung der Radiokarbondatierung liegt. Trotzdem sollte das Produkt mit Bedacht angewendet werden und wenn möglich sollten Proben datiert werden, welche nicht kontaminiert sind.

Die Arbeit schliesst mit mehreren Fallbeispielen ab, in welchen das gewonnene Wissen umgesetzt wird. Dabei konnte die Sublimation erfolgreich mittel- und langfristig verzögert, beschleunigt und selektiv beeinflusst werden. Die Resultate der gravimetrischen und thermoanalytischen Untersuchungen wurden somit in der Praxis bestätigt. Die Umsetzung ist jedoch nicht immer einfach, da die beeinflussenden Faktoren oft schwierig zu kontrollieren sind. Die Fallbeispiele wurden alle im Rahmen von Grabungseinsätzen durchgeführt. Sie dienen zusätzlich zur Weiterentwicklung der Methoden und helfen, die Grenzen der Technik weiter auszuloten.

Als Ausblick wird der bestehende Forschungsbedarf zusammengefasst. Dies sind sowohl das Risiko von chemischen und physikalischen Veränderungen im Objekt durch die Cyclododecan-Anwendung, die Kontamination durch Cyclododecan-Dämpfe und die Langzeitstabilität des Produktes. Ausserdem werden die Gesundheitsrisiken angesprochen, welche zum heutigen Zeitpunkt, gerade in Anbetracht der grossen verwendeten Mengen an geschmolzenem Cyclododecan, ungenügend abgeklärt sind.

Résumé

Ce travail de diplôme traite du liant volatile cyclododécane et de son utilisation dans le domaine de la conservation-restauration des objets archéologiques. Le mémoire se base sur des travaux de recherche précédents et aborde en particulier la propriété la plus caractéristique du produit : la capacité de sublimer.

Le cyclododécane provient de l'industrie et a été introduit dans la conservation-restauration dans le milieu des années 1990, pour sa capacité à se volatiliser à température ambiante ce qui permet une élimination automatique après un certain temps. Ainsi ce produit représente une solution temporaire pour différentes interventions tels que : les consolidations, les renforcements et la mise en place de couches de protection. Le produit est aussi utilisé, de façon complémentaire, pour des couches d'isolation, des remplissages et des collages. Peu à peu le cyclododécane trouve sa place dans les différentes spécialisations de la conservation-restauration et arrive finalement dans la conservation-restauration des objets archéologiques, où il est de plus en plus employé pour des prélèvements.

Contrairement aux autres liants, le cyclododécane ne doit pas être éliminé avec des solvants et peut prendre différents rôles dans la chaîne opératoire. Directement appliqué sur l'objet, il agit comme consolidant ; renforcé avec une couche de tissu ou de papier, il fonctionne comme cartonnage ; appliqué en couches plus importantes, il sert comme renforcement pour des prélèvements en bloc.

Le but de ce mémoire est la compréhension du processus de la sublimation et l'évaluation d'une possible élimination complète du produit, ainsi que des risques liés à une élimination incomplète. Le but final est de permettre une meilleure organisation du travail pour les objets traités avec du cyclododécane à l'atelier, pour des interventions et pour des analyses futures.

Pour une meilleure compréhension du processus de sublimation, des tests gravimétriques et thermoanalytiques ont été effectués. La méthode gravimétrique consiste en la surveillance des changements de poids des échantillons de différents matériaux, traités au cyclododécane et exposés à différents facteurs qui ralentissent ou accélèrent la sublimation. Les résultats ont été exploités avec des méthodes statistiques.

La thermoanalytique sert à l'analyse précise de la cinétique de la sublimation. Les changements d'états détectables par la libération ou l'absorption d'énergie et les pertes ou les gains de poids, ont été observés et enregistrés. A l'aide de ces mesures, la thermoanalytique offre ensuite des possibilités de simulation du processus de sublimation sous différentes contraintes thermiques. Cette simulation permet également de prévoir la sublimation du produit en situations réelles sur la base de données climatiques enregistrées dans des laboratoires ou dans des réserves.

Les méthodes ont mené à la conclusion, que la vitesse de sublimation peut être fortement ralentie ou accélérée en modifiant les facteurs de température, de volume libre et de pression. Il est théoriquement possible d'éliminer une couche de cyclododécane sur un objet en quelques heures ou jours, ou de la conserver pour quelques mois ou années.

La prochaine étape était l'évaluation des risques provoqués par les résidus en lien avec différents matériaux archéologiques. Des analyses à la chromatographie en phase gazeuse et à la chromatographie en phase gazeuse avec spectromètre de masse n'ont détecté aucune impureté dans le cyclododécane. Par contre, après l'application et la sublimation du cyclododécane sur les matériaux archéologiques, ces mêmes méthodes ont non seulement détectés des résidus de cyclododécane mais aussi du cyclododécanone, du dodécénol et du tétradécénol. Les quantités de ces résidus variaient selon les matériaux archéologiques, bien que la masse des résidus ne dépassait pas 1% de la masse initiale de cyclododécane. La question de l'origine exacte du cyclododécanone, du dodécénol et du tétradécénol reste ouverte. Il est possible que ces produits soient des impuretés du cyclododécane ou des produits secondaires. La possibilité d'une élimination totale du cyclododécane est alors à mettre en question, mais elle peut être relativisée par la faible masse des résidus.

Ensuite, l'étude portait sur le risque de la falsification des analyses causées par les résidus du cyclododécane lors de la datation radiocarbone. Cette méthode est sensible à la contamination avec du carbone qui provient de l'industrie pétrolière, comme l'est le cyclododécane. Quatre échantillons datés de différents âges ont été traités avec du cyclododécane. Après sublimation complète, la datation a été répétée. L'âge des échantillons n'avait pas été modifié. Il n'a pas été clairement défini si le résultat était dû à une sublimation complète du cyclododécane ou à l'élimination des résidus par le prétraitement de la datation radiocarbone avec des acides et des bases. Toutefois, le produit ne doit pas être utilisé sans une réflexion préalable et il est préférable de dater les échantillons qui ne sont pas contaminés.

Finalement, plusieurs types d'exemples ont été effectués dans le cadre de différentes fouilles. Il était possible de ralentir la sublimation à moyen et à long terme, de l'accélérer et de l'influencer sélectivement. Les résultats des tests gravimétriques et thermoanalytiques ont alors pu être vérifiés dans la pratique. La réalisation n'a tout de même pas été toujours facile, car il est difficile de contrôler tous les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de sublimation. Les essais ont servi à l'amélioration des connaissances techniques et à mieux connaître les limites de la méthode.

A la fin du travail, le besoin de recherche est résumé. Les principaux thèmes de recherche à développer sont les risques des changements chimiques ou thermiques des matériaux provoqués par l'application du cyclododécane, la contamination des objets par les gaz de cyclododécane et la stabilité à long terme du produit. Les risques pour la santé sont également mentionnés notamment parce qu'ils

ne sont actuellement pas assez connus, et que de grandes quantités de cyclododécane fondu sont utilisés dans la conservation-restauration des objets archéologiques.

Abstract

The diploma thesis treats the volatile binding media cyclododecane and its use in conservation-restoration. The dissertation is based on preceding research and specifically treats the most characteristic property of the product: its ability to sublime.

Cyclododecane is an industrial product, which was introduced in conservation-restoration in the middle of the nineteen nineties. This was due to its capability of volatilisation at room temperature, which results in an automatic elimination after a certain time. As a result, the product offers a temporary solution for consolidation, support and surface protection. Additionally, cyclododecane is used for separation layers, for gap filling and as glue. Step by step cyclododecane gets introduced in the different specialisations of conservation-restoration and finally finds its way into the conservation of archaeological objects, where it is particularly used for the lifting of artefacts.

Unlike other binding medias, cyclododecane doesn't have to be washed out with solvents and can be used for different aims during the lifting of archaeological objects. When applied directly to the object it acts as a consolidation. When reinforced by paper or textile it takes the role of a facing. Additionally it can be applied in thicker layers and act as a mechanical support during bloc lifting.

The aim of this dissertation is a better comprehension of the sublimation process, the effective reversibility and the risks relied to potential residues. The resulting knowledge will be useful for a better planning of the treatment of the objects after consolidation with cyclododecane, and of further interventions and analyses.

For a better comprehension of the sublimation process, gravimetric and thermoanalytic investigations have been conducted. The gravimetric tests consisted in controlling the weight changes in samples made of different archaeological materials, which have been treated with cyclododecane and exposed to different climatic factors which accelerate or slow down the sublimation process. The results have been evaluated statistically.

Thermoanalysis is used for the precise analysis of the kinetics of the sublimation process. The phase change is observed over the liberation or absorption of energy and the gain and loss of weight. Based on the evaluation of those results, the sublimation process can be simulated with different temperature-programs. It is, for example, possible to use the climate measurements in laboratories or reserves for the simulations.

Both investigations have lead to the conclusion, that the sublimation process can be highly accelerated or slowed down by the factors of temperature, volume and pressure. It is theoretically possible to eliminate the cyclododecane layer on an object within a few hours or days and to conserve it up to several month or years.

The next step was the investigation of the risk of residues in relation with different archaeological materials. Therefore, the purity of the cyclododecane has been tested first. No impurities have been detected with gaschromatography and gaschromatography coupled with a massspectrometer. However, when analysing the residues in different archaeological objects after treatment with cyclododecane and accelerated sublimation, additionally to the cyclododecane residues, cyclododecanone, dodecenol and tetradecenol have been identified. The quantity of residues varied in relation with the different archaeological materials, but never exceeded 1% of the initially applied mass of cyclododecane. Whether cyclododecanone, dodecenol and tetradecenol are impurities or secondary products is not investigated. The complete elimination of cyclododecane is, therefore, not guaranteed but can be relativized by the minimal mass of the residues.

Based on these results, the risk of falsification of further analyses has been studied with the example of radiocarbon dating. This method is very sensitive to contamination with carbon from industrial petrol products, such as cyclododecane. Four already dated samples of different ages have been treated with cyclododecane. After complete accelerated sublimation, the dating has been repeated. No modification of the age has been detected. It is not clear if this result is due to a complete elimination of cyclododecane during sublimation or to the classic radiocarbon dating acid-base pre-treatment. Still, cyclododecane should not be used carelessly on objects, which are going do be dated and non-contaminated samples are preferable.

The dissertation ends with several case studies during excavations, in which the gained knowledge is applied. It was possible to slow down the sublimation for middle and long term, to accelerate it and influence it locally. Thus the results of the gravimetric and thermoanalytic tests were proven true under real conditions. The realisation was not always easy as it remains difficult to control all the factors which have an influence on the sublimation. They served also for the further development of the techniques and for a better definition of the method's limits.

The outlook consists in a summary of possible further research. This concerns the risk of chemical and physical modifications in the object due to the application of cyclododecane, the risk of contamination of objects by cyclododecane gas and the long-term stability of the product. Additionally the health risks are mentioned, which are, in view of the large quantities of melted cyclododecane used, insufficiently investigated.

Einleitung

Das flüchtige Bindemittel Cyclododecan wurde in der Mitte der Neunzigerjahre in die Konservierung-Restauration eingeführt. Seit bald zehn Jahren kommt es auch bei archäologischen Objekten zum Einsatz. Das Produkt ist deshalb interessant, weil es bei Raumtemperatur sublimiert und verspricht, reversibel zu sein. Gleichzeitig bietet es genügend mechanische Stabilität um Funde zu Schützen, zu Verstärken und zu Transportieren.

Am Archäologischen Dienst des Kantons Bern wurden Bergungstechniken mit Cyclododecan weiterentwickelt, welche vielversprechende Möglichkeiten bieten. Bevor diese Techniken jedoch zu einer breiteren Anwendung kommen, müssen Risiken und Nachbearbeitungsmöglichkeiten abgeklärt werden, zu denen zur Zeit noch zu wenig bekannt ist.

Mein persönliches Interesse gilt der mittelfristigen Konservierung von archäologischen Funden. Damit ist die Zeitspanne zwischen der Grabung und der Behandlung im Atelier gemeint. Aus diesem Grund hat mich die Problematik sogleich interessiert.

Vorhergehende Arbeiten haben die Einsatzmöglichkeiten und Anwendungstechniken von Cyclododecan auf archäologischen Objekten getestet. Es gibt jedoch keine Untersuchungen zu der späteren Elimination des Produktes. Dieses Wissen wäre jedoch sehr wertvoll zur Planung der Nachbearbeitung im Atelier. Deshalb soll zum einen der Sublimationsverlauf von Cyclododecan genau verstanden werden. Zum anderen sollen die Faktoren, welche die Sublimationsgeschwindigkeit beeinflussen, getestet werden. Dabei sind vor allem folgende Punkte von Interesse:

- Beschleunigte Sublimation : Bei sofortiger Weiterbearbeitung
- Verzögerte Sublimation : Für mittelfristige Lagerung
- Selektive / lokale Sublimation : Zur Bearbeitung von Fundkomplexen oder Objektteilen.

Im Zusammenhang mit der Sublimation steht auch die Frage nach der vollständigen Elimination. Ich ziehe diese Bezeichnung dem Begriff „Reversibilität“ vor, da diese von vielen Autoren in der Realität als nichtexistent bezeichnet wird¹.

Palazzi schlägt zum Beispiel vor anstelle von „reversibel“ Begriffe wie „entfernbar“, „langzeitkompatibel“, „verfälscht keine Analysen“ oder „behindert keine späteren Behandlungen“ zu verwenden². Diese Begriffe möchte ich in der folgenden Arbeit weiterverwenden.

¹ Smith, 1999, S.99-100

² Palazzi, 1999, S.177

Mich interessierte in diesen Zusammenhang vor allem die Frage nach Rückständen, also der Entfernbarekeit. Dabei sollen in dieser Arbeit folgende Punkte untersucht werden:

- Überprüfung des Vorhandenseins von Rückständen
- Identifikation und Bestimmung der Zusammensetzung der Rückstände
- Vergleich der Rückstände in verschiedenen archäologischen Materialien

Aufbauend auf dieses Wissen, soll auch das Risiko der Verfälschung von Analysen anhand des Beispiels der Radiokarbondatierung untersucht werden. Diese Datierungsmethode ist für die Archäologie ein wichtiges Werkzeug und reagiert sensibel auf Kontamination mit fremdem Kohlenstoff aus Erdölprodukten, wie auch Cyclododecan eines ist.

Den Abschluss der Arbeit bilden mehrer Fallbeispiele, anhand deren sowohl die Einsatzmöglichkeiten von Cyclododecan demonstriert, als auch das gewonnene Wissen aus den oben erwähnten Untersuchungen umgesetzt werden soll.

1. Cyclododecan, ein flüchtiges Bindemittel

1.1. Stoffeigenschaften

1.1.1. Klassifizierung und Ursprung

Cyclododecan (CDAN) gehört zu den flüchtigen Bindemitteln. Es liegt bei Raumtemperatur als fester Stoff vor und sublimiert auf Grund seines relativ hohen Dampfdruckes rückstandsfrei³.

CDAN hat seinen Ursprung in der Industrie. Dort wird es als Bindemittel hoher Reinheit in Pestiziden, in Anti-Motten-Produkten, in der Kosmetik und in der Produktion von Chemikalien verwendet. Letztere werden wiederum zur Herstellung von Polyamiden, Polyester, Nylon und Schmieröl eingesetzt⁴.

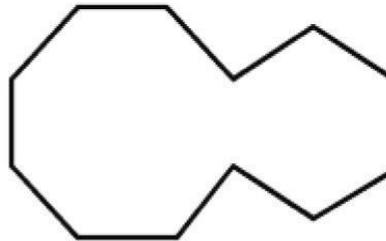
1.1.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Verbindungsklasse : Gesättigter alicyclischer Kohlenwasserstoff

Chemische Bezeichnung : Cyclododecan

Summenformel : $C_{12}H_{24}$

Strukturformel :



Form : Fest

Farbe : Farblos

Geruch : Muffig

³ Geller und Hiby, 2000, S.13

⁴ Bingham *et al.*, 2001, S.173 ; Pool, 2006, S.17

Molekulargewicht :	168.33 g/mol
Schmelztemperatur ⁵ :	58-61°C
Siedebereich ⁶ :	243°C (1013 hPa)
Zündtemperatur ⁷ :	225°C
Flammpunkt ⁸ :	98°C
Dampfdruck ⁹ :	ca. 0.1 hPa bei 20°C = 0.1mbar
Dichte ¹⁰ :	0.83 g/cm ³ bei 65°C
Sublimationsenthalpie ¹¹ :	63.017 – 76.400 kJ mol ⁻¹ bei 198.15K = 25°C
Löslichkeit ¹² :	Leicht löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie gesättigten, aromatischen, halogenierten oder alicyclischen Kohlenwasserstoffen und Ethern. Weniger gut löslich in schwach polaren bis mittelpolaren Lösungsmitteln wie Estern und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Nahezu unlöslich in polaren Alkoholen und mittelpolaren Ketonen. In Wasser kaum löslich (ca. 0.1 - 10 mg/l bei 20°C).
Struktur :	« <i>Cyclododecan ist das kleinste bei Raumtemperatur kristallisierbare Cyclan¹³</i> ».

⁵ Merck, Sicherheitsdatenblatt, 2006

⁶ *Ib.*

⁷ *Ib.*

⁸ *Ib.*

⁹ *Ib.*

¹⁰ *Ib.*

¹¹ Chickos *et al.*, 1998, S.108

¹² Hiby, 1997b, S.98 ; Hangleiter *et al.*, 1995, S.389

¹³ Dunitz und Shearer, 1960, S.18

«Cyclododecan gehört zur Klasse der gesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen haben je nach Ringgrösse eine unterschiedliche Stabilität. Dies liegt an der unterschiedlichen Spannung der jeweiligen Ringsysteme, die einerseits durch eine Veränderung des «normalen» Tetraederwinkels von 109° , andererseits durch die Wechselwirkung der im Ring sich annähernden Wasserstoffreste zu erklären ist. Besonders stabil, d.h. wenig Spannung haben Cyclohexan und die cyclischen Kohlenwasserstoffe ab C12. Somit gehört das Cyclododecan zu den stabilsten Vertretern dieser Klasse, und ist in seiner Reaktionsträgheit mit den gesättigten offenkettigen Kohlenwasserstoffen vergleichbar¹⁴.» (s. Abb. 1)

Ausserdem ist CDAN ein Beispiel eines flexiblen Ringmoleküls¹⁵ mit zwei Enantiomeren (s. Abb. 2)¹⁶.

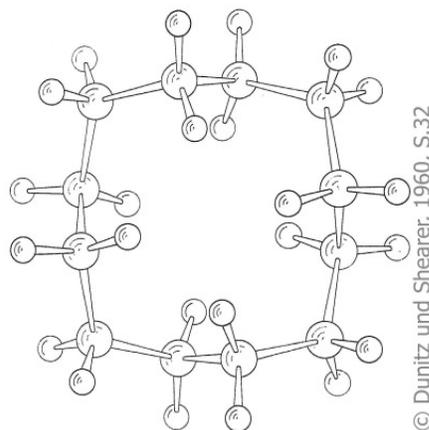


Abb. 1 : Anordnung der Wasserstoff-Moleküle im CDAN-Modell

¹⁴ Kremer Pigmente, 2006a

¹⁵ « (...) which undergo solid-solid transitions from the fully ordered crystal to a phase of intermediate order. In contrast to plastic crystals and liquid crystals, the positional and orientational orders are preserved to a great extent (...) The solid-solid transition of cyclododecane is 135K below its melting transition at 333.8K (Möller et al., 1988, S.154).»

¹⁶ « For highly symmetric cyclododecane molecules, a statistical distribution of the two enantiomeric forms within the lattice introduces only minor lattice defects (Möller et al., 1988, S.158).»

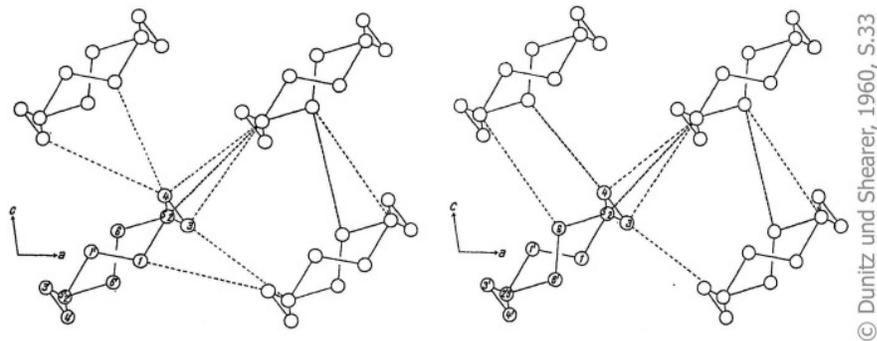


Abb. 2 : Anordnung der Moleküle in der Projektion : links mit Molekülen gleich geordneter Struktur, rechts mit drei Enantiomeren

1.2. Cyclododecan in der Konservierung-Restauration

1.2.1. Die Anfänge in der Konservierung-Restauration

Im Jahre 1995 veröffentlichten Hans-Michael Hangleiter, Elisabeth Jägers und Erhard Jägers den ersten Artikel zur Anwendung von flüchtigen Bindemitteln in der Restauration. Ihr Ziel war es «empfindliche Objekte vorübergehend zu festigen oder mit einem versiegelnden Überzug gegen äussere Einflüsse zu schützen und dabei mit Stoffen zu arbeiten, die bei einer bestimmten Temperatur als Feststoff vorliegen, gleichzeitig jedoch einen genügend hohen Dampfdruck besitzen um zu verdunsten¹⁷.»

Die Stoffe sollten bei weniger als 65°C schmelzbar, nicht mit Wasser mischbar, löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ungiftig und umweltverträglich sein. Anhand dieser Kriterien wurden folgende Substanzen ausgewählt :

- Cyclododecan
- Menthol
- Tricyclen Camphen

¹⁷ Hangleiter *et al.*, 1995, S.385

Die Autoren beschrieben die Anwendung der flüchtigen Bindemittel in Form von Lösungen und Schmelzen zur Transportsicherung, Verfestigung und Versiegelung von Materialien. Des Weiteren wurden die Materialien und Materialeigenschaften vorgestellt¹⁸.

Hangleiter beschrieb 1998 in einer zweiteiligen Artikelserie seine Erfahrungen in den verschiedenen Anwendungsgebieten anhand von praktischen Beispielen. Es wurden dabei alle drei flüchtigen Bindemittel in geschmolzener und gelöster Form besprochen. Der erste Teil widmete sich vor allem der temporären Hydrophobierung von Wandmalereien. Der zweite Teil zeigte die vorübergehende Verfestigung und die schützende oder verdämmende Versiegelung von Oberflächen an Gemälden, Stein und Wandmalereien¹⁹.

Im Jahre 1999 erschien ein weiterer Artikel von Elisabeth Jägers und Erhard Jägers. Auch hier wurden die flüchtigen Bindemittel und ihre Anwendung zur Hydrophobierung, Festigung und Versiegelung vorgestellt²⁰.

Drei Jahre später erschien dann die ausführliche Publikation «Flüchtige Bindemittel in der Papierrestaurierung sowie Gemälde- und Skulpturrestauration» von Geller und Hiby. Das Werk behandelte auf mehr als 130 Seiten die Eigenschaften und die Anwendung von CDAN und Tricyclen Camphen²¹.

Ausgehend von Deutschland wurde von CDAN nach und nach auch in anderen europäischen Ländern und in Übersee angewendet.

1.2.2. Cyclododecan in der Gemälderestaurierung

Nach der Pionierarbeit von Hangleiter und Jägers erschien 1997 die Diplomarbeit von Hiby, gefolgt von zwei Artikeln in den Jahren 1997 und 1999. Hiby behandelte darin die Transportsicherung, die mechanische Festigung, die Hydrophobierung und die Entfernung von wasserlöslichen

¹⁸ *Ib.*, S.385-391

¹⁹ Hangleiter, 1998a, S.314-319 ; Hangleiter, 1998b, S.468-473

²⁰ Jägers und Jägers, 1999, S.37-40

²¹ Geller und Hiby, 2000, S.11-12

Schmutzschichten auf mit CDAN gefestigten, wasserlöslichen Fassungen. CDAN kam dabei in geschmolzener und in gelöster Form zum Einsatz²².

Ein Beispiel zur Transportsicherung eines Gemäldes mit gelöstem und geschmolzenem CDAN veröffentlichte Gruber im Jahre 2005²³.

Ein weiterer spannender Beitrag stammt von Krainer aus dem Jahre 2008. In ihm schrieb sie über die Malschichtbefestigung einer Wanddekoration auf Leinwand. Zusätzlich zur Festigung, erlaubte das CDAN eine Hydrophobierung des feuchtigkeitsempfindlichen Gewebes, sodass die Rückseite mit einem wässrigen Glutinleim gefestigt werden konnte. Durch den Einsatz von CDAN wurde Gewebeschrumpfung deutlich verringert²⁴.

1.2.3. Cyclododecan in der Stein-, Wandmalerei- und Gebäuderestaurierung

Aufbauend auf die Resultate von Hangleiter und Jägers wurde die Anwendung von CDAN auch in diesen Bereichen weiter entwickelt. Es fällt auf, dass CDAN zum vorrangigen flüchtigen Bindemittel geworden ist und Menthol und Tricyclen Camphen immer mehr in den Hintergrund drängt.

Im Jahre 1998 publizierten Riedl und Hilbert einen Artikel über das Verhalten von CDAN-Schmelze und -Lösung im Putzgefüge²⁵.

Stein *et al.* veröffentlichten zwei Jahre später ihre Resultate zur Untersuchung von CDAN-Schmelze und -Lösung als temporäres Festigungsmittel für Stein²⁶.

Verschiedene weitere Artikel berichteten über die Anwendung von CDAN in Projekten zum Bereich Gebäude und Stein²⁷.

²² Hiby, 1997a, S.125-126 ; Hiby, 1997b, S.96-103 ; Hiby, 1999, S.358-366

²³ Gruber, 2005, S.60-61

²⁴ Krainer, 2008, S.58-59

²⁵ Riedl und Hilbert, 1998, S.494-499

²⁶ Stein *et al.*, 2000, S.355-369

²⁷ Hamann und Lucker, 2002, S.278-284 ; Pizzi, 2004, S.223 ; Felici *et al.*, 2003, S.99-101 ; Geffroy, 2004, S.87-88 ; Grimm und Meinel, 2006, S.131-143 ; Wallon, 2007, S.64-99

1.2.4. Flüchtige Bindemittel in der Papierrestauration

Die Diplomarbeit von Geller war 1997 der Auftakt einer Reihe von Publikationen zur Anwendung von flüchtigen Bindemitteln (CDAN und Tricyclen Camphen) zur Stabilisierung und Hydrophobierung von Papier²⁸.

In der Folge erschienen verschiedene Artikel zur Fixierung und Hydrophobierung von Papier vor der Nassbehandlung. Dabei wurde CDAN-Schmelze tendenziell bevorzugt²⁹.

Die Bindemittel Menthol und Tricyclen Camphen fielen auch hier fast vollständig weg.

1.2.5. Flüchtige Bindemittel in der Textilrestauration

Die ersten Veröffentlichungen zum Einsatz von flüchtigen Bindemitteln in der Textilkonservierung stammten von Jägers. Auch hier wurden die flüchtigen Bindemittel, gelöst oder geschmolzen, zur Hydrophobierung bei Nassbehandlungen oder Lösungsmittelbehandlungen und zur mechanischen Stabilisierung bei Transport und Bergung von archäologischen Textilfunden verwendet³⁰. Jägers erkannte ausserdem das Potential im „Einsatz der flüchtigen Bindemittel für die Behandlung von Objekten mit Materialkombinationen“³¹.

Im Jahre 2006 untersuchte Confer in ihrer Masterarbeit das Sublimationsverhalten von CDAN-Schmelze aus verschiedenen Textilien³².

1.2.6. Cyclododecan für archäologische Funde

Etwas später als in den oben erwähnten Bereichen, wurde CDAN auch in der Konservierungs-Restauration von archäologischen Objekten entdeckt.

²⁸ Geller, 1997, S.112-113

²⁹ Bandow, 1999a, S.326-329 ; Bandow, 1999b, S.159-164 ; Brückle *et al.*, 1999, S.164-170 ; Blüher *et al.*, 1999, S.181-197 ; Wimmer und Haberditzl, 1999, S.532-538 ; Keynan und Eyb-Green, 2000 ; Chevalier, 2001, S.69-73 ; Neuner und Hubert, 2001, S.61-68 ; Nichols und Mustalish, 2002, S.81-84 ; Wallner-Holle und Wächter, 2003, S.141-151 ; Bruselius Scharff und Nielsen, 2003, S.149-154 ; Havlinova *et al.*, 2005, S.1-13

³⁰ Jägers, 2002, S.77-85 ; Jägers, 1996, S.66-70

³¹ Jägers, 1996, S.69

³² Confer, 2006, S.25

1.2.6.1. Archäologische Metallfunde

An der *Metal 98* Konferenz stellten Scharff und Huesmann die Resultate ihrer Testreihen zur Festigung von Metallen und mineralisierten, organischen Resten mit flüchtigen Bindemitteln während des Transports und der mechanischen Freilegung vor. Sie bevorzugten geschmolzenes CDAN, da es weniger stark riecht als Menthol und Tricyclen Camphen. Letzteres wird in manchen Fällen jedoch wegen seiner Weichheit und hohen Flüchtigkeit weiterhin verwendet³³.

Jänsch widmete sich in ihrer Diplomarbeit, welche sie im Jahre 2000 vorlegte, der temporären Festigung von archäologischem Eisen mit geschmolzenem CDAN während der mechanischen Freilegung³⁴.

1.2.6.2. Archäologische Organik

Lee untersucht 2004 in ihrer Masterarbeit den Einsatz von CDAN als hydrophobe Schutzschicht bei der Reinigung von Elfenbein. Durch das CDAN konnte zusätzlich der Befall der Oberflächen mit Mikroorganismen verhindert werden³⁵.

Lavoie testete 2006 in ihrer Masterarbeit den Schutz von vegetabil gegerbtem Leder mit CDAN während der chemischen Reinigung von assoziiertem Metall. Die Schmelze schien das Leder optisch nicht zu verändern. Ausserdem bot sie einen besseren und sichereren Schutz als die CDAN-Lösungen³⁶.

1.2.6.3. Archäologische Steinfunde

Im Jahre 2000 präsentierte Nicca ihre Diplomarbeit zur Verwendbarkeit der flüchtigen Bindemittel Cyclododecan, Menthol und Tricyclen Camphen als temporäre Festigungsmittel von fragilen oder pudernden Farbresten auf Kalkstein in wässrigen Entsalzungsbädern. Sie bemerkte, dass die Schmelze den besten Schutz bot. Von den drei Bindemitteln zeigte sich CDAN wegen seiner mechanischen

³³ Scharff und Huesmann, 1998, S.158-160 ; Scharff *et al.*, 2000, S.156-157, 371

³⁴ Jänsch, 2000, S.96-102 ; Uhlig, 2002, S.580-583

³⁵ Lee, 2004, S.21-22

³⁶ Lavoie, 2006, S.37-38

Eigenschaften als am geeignetsten. Trotzdem wurden die Schutzschichten nach einiger Zeit im Bad undicht³⁷.

1.2.6.4. Archäologische Keramik und Glas

Caspi und Kaplan veröffentlichten im Jahre 2001 ihre positiven Erfahrungen zur Transportsicherung von Keramiken deren Oberflächen durch Salzausblühungen geschwächt oder welche generell instabil waren³⁸. Weitere positive Resultate zur Transportsicherung mit CDAN-Schmelze von Keramik mit flockender Oberfläche wurden 2005 von Cleere publiziert³⁹.

Neuner schrieb 2001 über erfolgreiche Versuche mit CDAN-Lösung und -Schmelze zur temporären Festigung von Glas, Email und glasierter Keramik⁴⁰.

2004 erschien der Artikel von Muros und Hirx über die temporäre Fixierung von wasserempfindlicher Tinte auf archäologischer Keramik während der Entsalzung. Die Methode funktionierte nur bei weniger löslichen Tintenproben. Allgemein bot geschmolzen aufgetragenes CDAN einen besseren Schutz als gelöstes⁴¹.

1.2.6.5. Blockbergungen

2001 benützte Eyer mann CDAN zur Sicherung der Oberseite der Blockbergung eines Nietengürtels aus der römischen Kaiserzeit, sodass dieser zur Weiterbearbeitung gedreht werden konnte⁴².

Im gleichen Jahr wurden durch Jeberien stark fragmentierte Keramiken aus der Hallstattzeit im Zuge einer Notbergung mit CDAN-Schmelze gefestigt und geborgen⁴³.

Ebenfalls im Jahre 2001 benützte Rogalla von Bieberstein das Produkt zur Bergung einer frühmittelalterlichen Dreifachbestattung. Dabei wurde die CDAN-Schmelze zum ersten Mal als

³⁷ Nicca, 2000, S.71-75

³⁸ Caspi und Kaplan, 2001, S.116-125

³⁹ Cleere, 2005, S.26-28

⁴⁰ Neuner, 2001, S.18-21

⁴¹ Muros und Hirx, 2004, S.75-89

⁴² Eyer mann, 2001, S.59-62

⁴³ Jeberien, 2002, S.509-511

Sprühschicht mit einer Pressluftpistole aufgetragen, um die fragilen Objekte während der Bergung zu festigen.

*Abb. 3 : Festigung der
frühmittelalterlichen Dreifachbestattung
mit einer CDAN-Sprühschicht*



Die selbe Technik wurde 2003 in weiterentwickelter Form am Archäologischen Dienst des Kantons Bern zur Bergung eines Skelettes mit extremer Wirbelsäulenverkrümmung benutzt. Dabei wurde das Skelett zuerst mit dem *Airbrush* freigelegt. Die CDAN-Schicht wurde anschliessend mit synthetischem Gips verstärkt⁴⁴.

*Abb. 4 : Festigung eines Skelettes in Bern mit einer
CDAN Sprühschicht*



⁴⁴ Christoph Rogalla von Bieberstein, Ressortleiter Konservierung und Fundverwaltung, Archäologischer Dienst des Kantons Bern, mündliche Mitteilung vom 15.5.2008

Im Jahre 2006 widmete sich Tissier in ihrer Diplomarbeit der Anwendung von CDAN und dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang wurde ein latenzzeitliches Kindergrab, welches in instabilem Sediment aus Sand und Steinen gefunden wurde, mit CDAN geborgen. Die Objekte aus verschiedensten Materialien wurden *in Situ* gereinigt und mittels einer CDAN-Sprühschicht verbunden. Dabei kam zum ersten Mal eine kommerziell erhältliche Heisswachspistole zum Einsatz. Im Atelier wurde der Block, nach der Reinigung der Rückseite, erneut mit CDAN gefestigt, damit das Objekt gedreht werden konnte.⁴⁵



*Abb. 5 : Festigung des
Kindergrabes mit der Sprühpistole*

1.2.7. Andere Anwendungsbereiche

Brückle *et al.*, sowie Maish und Risser erschliessen 1999, bzw. 2002, ein neues Anwendungsgebiet von CDAN : den Einsatz als Trennmittel bei Silikonabformungen von Stein und Keramik⁴⁶.

Auch Perkins Arenstein *et al.* testen 2004 CDAN als Füll- und Trennmittel bei der Abformung von Fossilien⁴⁷.

Hangleiter und Saltzmann stellen 2005 verschiedene Möglichkeiten der Verwendung von CDAN als Klebstoff vor. Dabei kombinieren sie dieses mit Polyurethanschaum und Folie⁴⁸.

⁴⁵ Tissier, 2007b, S.83-89

⁴⁶ Brückle *et al.*, 1999, S.170-173 ; Maish und Risser, 2002, S.127-137

⁴⁷ Perkins Arenstein *et al.*, 2004, S.1-18

Sheets benutzt 2006 CDAN-Schmelze zur Sicherung und als Trennschicht bei der Restaurierung einer modernen Werbe-Skulptur aus Kunststoff⁴⁹.

1.3. Zusammenfassung : Eigenschaften und Einsatz von Cyclododecan

Das flüchtige Bindemittel CDAN stammt aus der Industrie und fand in der Mitte der Neunzigerjahre des zwanzigsten Jahrhunderts Einzug in die Konservierung-Restauration. Dies dank seiner Eigenschaft, sich bei Raumtemperatur nach einiger Zeit komplett zu verflüchtigen. Dadurch bietet es sich zur temporären Festigung, Verstärkung und zum Schutz von Oberflächen an. Zusätzlich wird es als Trenn-, Füll- und Klebemittel verwendet. Nach und nach wurde das Produkt in den verschiedenen Spezialisierungsgebieten eingeführt und findet schlussendlich auch Einzug in die archäologische Konservierung-Restauration, wo es vermehrt bei Bergungen zum Einsatz kommt.

⁴⁸ Hangleiter und Saltzman, 2005

⁴⁹ Sheet, 2006, S.18-20

2. Blockbergungen in der Archäologie

2.1. Traditionelle Bergungstechniken

Die Bergung von archäologischen Objekten gehört zur Routine einer Ausgrabung. Trotzdem sollte man sie mit Bedacht und geschultem Auge angehen, da sowohl der Kontext des Fundes als auch seine Konservierung beachtet werden müssen⁵⁰.

Die Bergung kann als erster Schritt der präventiven Konservierung betrachtet werden⁵¹. Dies mit dem Ziel die Qualität der Informationen, welche im Objekt enthalten sind, vom Zeitpunkt der Bergung an langfristig zu bewahren⁵².

Die Funde oder Fundkomplexe sollten deshalb so geborgen werden, dass sie danach im Restaurierungsatelier fachgemäss freigelegt und konserviert werden können. Gleichzeitig sollten die Arbeit und die Ressourcen sinnvoll und gezielt eingesetzt werden⁵³.

Es gibt drei wichtige Typen von Bergungstechniken. Die Erste wird mit Hilfe einer Verstärkung aus solidem Material, welches um das Objekt und eventuell um die anliegende Erdschicht platziert wird (Blockbergung), durchgeführt. Für die zweite Technik wird ein verstärkendes oder verbindendes Material direkt auf dem Objekt fixiert (*Facing, Cartonnage*). Die dritte Methode ist die direkte Festigung des Fundes mit einem Bindemittel.

2.1.1. Blockbergungen

2.1.1.1. Idee und Ziel einer Blockbergung

Fragile, grosse oder im Zusammenhang stehende Objekte werden am besten in einem Block geborgen⁵⁴. Bei der Blockbergung kann man von einer Verschiebung der Ausgrabung ins Atelier reden. Dadurch wird die Arbeitszeit auf der Grabung verkürzt⁵⁵. Das Bodenmilieu und der archäologische

⁵⁰ Meyer und Relier, 1987, S.91

⁵¹ Lejars und Bertin-Bengtsson, 2001, S.10

⁵² Bertholon, 1998, S.44

⁵³ Born, 1982, S.55

⁵⁴ Brinch Madsen, 1994, S.94-98

⁵⁵ Ginoux und Viand, 2001, S.5

Kontext bleiben für das Objekt länger erhalten⁵⁶. Diese Technik sollte allerdings nur angewendet werden, wenn sie wirklich nötig ist und sie muss gut geplant sein, da Blockbergungen so schnell wie möglich weiter bearbeitet werden müssen⁵⁷.

2.1.1.2. Die „Konservendosentechnik“

Wenn der Boden es zulässt, besteht die einfachste Methode darin, einen kleinen, festen Behälter über das Objekt stülpen zu und es zusammen mit etwas Sediment abzustechen⁵⁸.

2.1.1.3. Einbandagieren

Eine weitere Möglichkeit ist das Einbandagieren eines Objektes oder Sedimentblocks. Dafür müssen diese entweder zuerst isoliert werden (z. B. mit Plastikfolie, Aluminium, eventuell mit Trennmittel) oder man belässt eine genügend dicke, schützende Erdschicht um sie herum. Das Objekt kann dann mit Gipsbandagen eingepackt und anschliessend mit einer Platte unterschoben und geborgen werden. Alternativen zu Gips sind geschmolzenes Paraffinwachs, synthetische Emulsionen, Polyurethanschaum⁵⁹ und flüchtige Bindemittel⁶⁰.

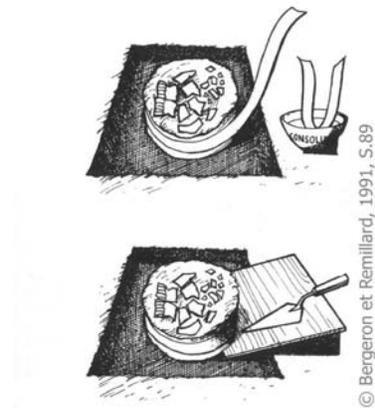


Abb. 6 : Blockbergung durch Einbandagieren

⁵⁶ Chavigner, 1990, S.48

⁵⁷ Relier und Queixalos, 1997, S.7-8 ; Relier, 1997, S.2-3; Cronyn, 1990, S.44

⁵⁸ Cronyn, 1990, S.46-51 ; Bergeron und Remillard, 1991, S.83-94

⁵⁹ Polyurethanschaum degradiert nach einiger Zeit, verliert an mechanischer Stärke und gibt Flüssigkeit ab, welche aus chemischen Überschüssen und Degradationsprodukten besteht. Auf Metallobjekten kann dadurch vermutlich eine Korrosion durch Adipinsäure ausgelöst werden. Es wird deshalb empfohlen, Objekte nicht lange in Polyurethanschaum zu lagern und diesen z.B. durch Polyethylenschaum zu ersetzen (Korenberg, 2006, S.1-10)

⁶⁰ Cronyn, 1990, S.46-51 ; Bergeron und Remillard, 1991, S.83-94

2.1.1.4. Das komplette Eingiessen eines Fundes

Dazu wird zuerst nur ein Teil des Objekts ausgegraben. Das Objekt und die Seitenwände werden isoliert und mit Gips ausgegossen. Wenn dieser hart ist, wird ein weiterer Teil des Objektes freigelegt und auf die gleiche Weise abgegossen. Wichtig ist, dass die Gipsteile so gegossen sind, dass sie keine Schlüssel bilden. Das Ganze wird dann zusammengebunden und als Block geborgen⁶¹.

Funde können auch mit Silikon eingegossen werden. Auch hier ist es wichtig, das Objekt gut zu isolieren⁶².

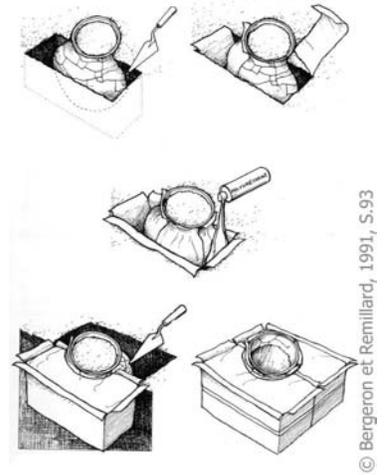


Abb. 7 : Eingiessen eines Fundes mit Gips

2.1.1.5. Verstärkende Wände

Der Block wird zuerst soweit ausgegraben, bis er auf einem Sockel von mehreren Zentimetern über dem Boden steht. Er wird dann mit Holzwänden verkleidet. Hohlstellen zwischen dem Holz und Sediment werden mit Gips ausgegossen. Der Block wird anschliessend Stück um Stück mit einzelnen Brettern unterlegt. Dazu muss jeweils vorsichtig ein Hohlraum unter dem Block gestochen werden. Der Boden wird an den Wänden fixiert (z.B. mit Eisenscharnieren) und durch Holzverstreben verstärkt. Wenn der Block mehr als 200kg wiegt, sollten zusätzliche Verstärkungen aus Eisen angebracht werden.

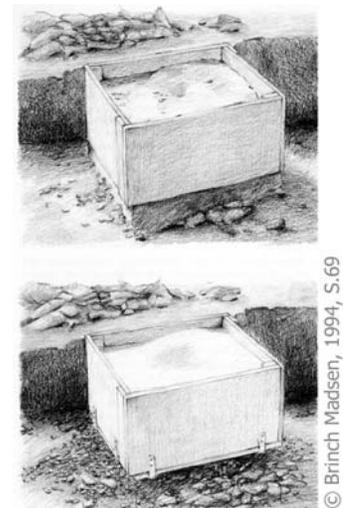


Abb. 8 : Blockbergung mit verstärkenden Holzwänden

⁶¹ Bergeron und Rémillard, 1991, S.92

⁶² Meyer und Relier, 1987, S.100

Die Blockoberfläche wird isoliert, z.B. mit feuchtem Haushaltspapier oder Plastikfolie. Zusätzlich kann Sand, Polyurethanschaum oder einer anderen Isolation aufgefüllt werden. Ausserdem kann die Kiste mit einem Bretterdeckel geschlossen werden. Sehr grosse Blöcke können logistische Schwierigkeiten mit sich bringen. Deshalb ist es in manchen Fällen einfacher den Block in kleinere Stücke aufzuteilen⁶³.

2.1.2. Direkt anhaftende Verstärkungen (*Cartonnage/Facing*)

Anders als bei den oben beschriebenen Methoden werden hier die stützenden Materialien direkt auf das Objekt geklebt. Deshalb sollte diese Methode, will man Schäden vermeiden, nur für Objekte angewendet werden, von denen die Materialien wieder entfernt werden können. Dabei spielt die Wahl der Bindemittel eine wichtige Rolle. Wenn das Objekt zuerst gefestigt werden muss, sollten die Produkte für Festigung und Klebung aufeinander abgestimmt sein⁶⁴.

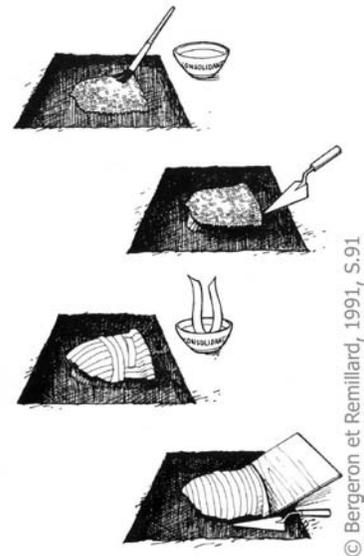


Abb. 9 : Anbringen eines Facings zur Fundbergung

2.1.3. Festigen

Ein Festigungsmittel ist ein Material, mit welchem das Objekt imprägniert wird, um es zu stärken und in sich zusammen zu halten. Anders als eine Klebung wirkt eine Festigung dreidimensional⁶⁵.

Das Festigungsmittel wird auf das Fundobjekt getropft um es soweit zu festigen, dass es ohne Schaden zu nehmen geborgen werden kann. Die Wahl der Produkte hängt von den weiteren Behandlungsschritten (Konservierung und Restaurierung im Atelier) und den zu festigenden

⁶³ Brinch Madsen, 1994, S.62-67

⁶⁴ Bergeron und Rémillard, 1991, S.89

⁶⁵ Ashley-Smith, 1996, S.123-124

Materialien ab. Dabei ist Vorsicht geboten, denn Objekte können durch die Festigung aufsprengen und Erdpartikel können mitgefestigt werden. Diese haften oft besser zusammen als der Fund selbst⁶⁶.

Eine Festigung mit Kunstharzen ist zwar nützlich bei der Bergung, kann aber später Nachteile mit sich bringen :

- Unkontrolliertes Eindringen in das Material
- Praktische Irreversibilität
- Optische Konsequenzen
- Schlechte Alterung
- Unvorhersehbare physikalische und chemische Schäden
- Verfälschung von Materialanalysen

Flüchtige Bindemittel wie CDAN gelten als reversible Alternativen zu den herkömmlichen Kunstharzen⁶⁷.

2.2. Cyclododecan am Archäologischen Dienst des Kantons Bern

2.2.1. Vorgeschichte

Aufbauend auf Erfahrungen bei früheren Projekten und die Anregung des Abteilungsleiters für Konservierung und Fundverwaltung, Christoph Rogalla von Bieberstein, wurden am Archäologischen Dienst des Kanton Bern (ADB) die Methoden zur Festigung von Blockbergungen mit CDAN weiterentwickelt. Dabei spielte die neuartige Anwendungstechnik mit der Sprühpistole eine wichtige Rolle.

⁶⁶ Cronyn, 1990, S.51

⁶⁷ Uhlig, 2002, S.580-583 ; Neuner und Hubert, 2001, S.61-68

2.2.2. Projekte und Forschung

Von 2006 bis 2007 absolvierte Frédérique-Sophie Tissier im Rahmen ihrer Masterarbeit für die *Université de Paris1 Panthéon-Sorbonne* ein Praktikum am ADB. In ihrer Arbeit werden die physico-chemischen Eigenschaften von CDAN und seine Anwendungsformen getestet und beurteilt :

- CDAN ist in Ethanol und Aceton zu 10 Gewichtsprozent und in Ethylacetat zu 50 Gewichtsprozent löslich.
- Die CDAN Sprühschicht ist durchlässiger für Aceton als die einfache Schmelze.
- Zum Schutz von pudrnden oder wasserempfindlichen Farbschichten, sowie von Oberflächen poröser Materialien bei wässriger Behandlung eignet sich CDAN weder als Sprühschicht, noch als aufgegossene Schmelze.
- Gelöstes CDAN dringt tiefer in das Material ein als geschmolzenes.
- Geschmolzenes CDAN dringt tiefer in das Material ein, wenn dieses zuvor erwärmt wurde.
- Die CDAN Sprühschicht sublimiert schneller als die aufgegossene Schmelze.
- CDAN sublimiert unterschiedlich schnell aus verschiedenen Substraten.
- Zehn von zwölf mit Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie und Gaschromatographie getesteten Probekörper wiesen CDAN-Rückstände auf. Bei sechs dieser zehn Probekörper wurde die Sublimation durch Erwärmen beschleunigt und zwei wurden zwei Jahre zuvor, vor der beschleunigten Sublimation, mit Acrylharz gefestigt.
- Je tiefer das CDAN in das Material eindringt, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass auch nach langer Zeit Rückstände zurück bleiben⁶⁸.

Bei der CDAN-Anwendung gibt es auch Risiken: es können mechanische Schäden z.B. durch den Druck der Sprühpistole oder durch den Pinselstrich beim Auftragen entstehen. Ein anderes Problem ist das Wegschwemmen von pudrigen Oberflächen durch das flüssige CDAN. Beim anschliessenden Sublimationsprozess und dessen Beeinflussung werden die Objekte wiederum klimatischen und physikalischen Einflüssen, wie Wärme und Ventilation, ausgesetzt, welche oft eine trocknende

⁶⁸ Tissier, 2007a, S.4-19

Wirkung haben. Deshalb müssen die Fundmaterialien und deren Empfindlichkeiten, wie auch bei den üblichen Bergungsmethoden, im Voraus beurteilt werden.

2.2.3. Methoden der Anwendung von Cyclododecan

Am ADB werden zur Zeit vorwiegend zwei Anwendungstechniken für Bergungen mit CDAN genutzt :

- Auflegen von mit geschmolzenem CDAN getränkten Gazebinden oder Aufgiessen oder – streichen der Schmelze⁶⁹.

*Abb. 10 : Festigung eines Fundes mit
CDAN-getränkten Gazebinden*



- Aufsprühen des geschmolzenen CDAN mit der Sprühpistole. Es handelt sich dabei um eine Heisswachspistole⁷⁰. Mit dieser wird die CDAN-Schmelze (1bar, 80°C) auf die Funde aufgesprüht.

*Abb. 11 : Auftragen einer CDAN-
Sprühschicht mit der
Heisswachspistole*



⁶⁹ Für die erste Methode stellt die Restaurierungsabteilung einen „Cyclo-Koffer“ bereit, der das benötigte Material enthält. Im Handbuch des ADB ist dazu eine Anleitung zur „Cyclododecanmethode“ vorhanden (s. Anhang VIII).

⁷⁰ MK Tronic Duoline, Deffner & Johann GmbH, Fachgroßhandel für Restaurierungsbedarf, Mühläcker Straße 13, D-97520 Rötthlein

2.3. Zusammenfassung: Cyclododecan-Einsatz bei Bergungen

Die traditionellen Bergungstechniken können in drei Gruppen eingeteilt werden : Blockbergungen, direkt anhaftende Verstärkungen und Festigungen. Bei Letzteren werden die Objekte fast immer mit einem Festigungsmittel behandelt, welches anschliessend wieder mit Lösungsmitteln entfernt werden muss. CDAN lässt sich in alle drei Kategorien einordnen. Durch das direkte Auftragen auf die Oberfläche dient es als Festigungsmittel. Wird es mit einem Träger (z.B. Baumwollgaze) verstärkt übernimmt es die Rolle einer direkt anhaftenden Verstärkung. Ausserdem dient es zur Verstärkung bei Blockbergungen verschiedener Grösse und Komplexität.

Der Vorteil der Methode ist also, dass das CDAN gleich mehrere festigende und verstärkende Aufgaben übernimmt. Ausserdem ist es ohne Lösungsmittel entfernbar. Da aus diesen Gründen CDAN als einziges Bindemittel bei der Bergung zum Einsatz kommt, muss auch die Kompatibilität verschiedener Produkte (vor allem deren Löslichkeit) zu diesem Zeitpunkt nicht diskutiert werden. Die weiterführende Behandlung im Atelier muss hingegen schon im Voraus betrachtet und geplant werden.

Ausserdem ist es wichtig, die Empfindlichkeiten des zu bergenden Materials im Voraus zu bestimmen, da die Anwendung und Sublimation der CDAN-Schmelze sowohl einen wärmenden, trocknenden, als auch mechanischen Effekt auf das Objekt haben können.

3. Sublimationsverhalten von Cyclododecan

3.1. Theorie und Forschungsstand

3.1.1. Wieso sublimiert Cyclododecan ?

Man unterscheidet drei Aggregatzustände : fest, flüssig und gasförmig. Diese hängen von der Temperatur, vom Dampfdruck eines Stoffes und dem atmosphärischen Druck ab. Ein Stoff kann vom einen Aggregatzustand in einen anderen übergehen (s. Abb. 12). Geschieht dieser Übergang direkt vom festen zum gasförmigen Zustand, so nennt man dies *Sublimation*.

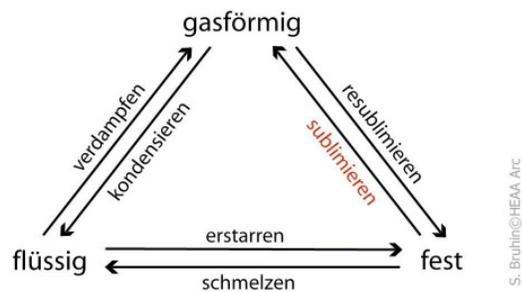


Abb. 12 : Phasenwechsel

Zwischen den Molekülen jeden Stoffes bestehen Anziehungskräfte, welche für die Kohäsion des Stoffes in fester oder flüssiger Form verantwortlich sind. Damit ein Stoff in die Gasphase übergehen kann, müssen diese Kräfte überwunden werden. Dazu benötigen die Teilchen Energie (s. Abb. 13).

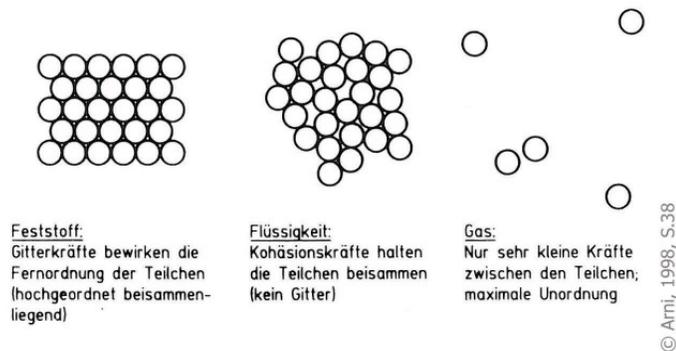


Abb. 13 : Darstellung der Aggregatzustände

„Die Temperatur (Wärmezustand) eines Körpers ist ein Mass für die mittlere Kinetische Energie (Bewegungswucht) seiner Teilchen⁷¹.“ Man spricht von mittlerer Energie, da die Teilchengeschwindigkeiten nicht einheitlich sind. Auch bei niedriger Energie, gibt es besonders energiereiche Teilchen. Durch Stösse anderer Teilchen, kann ein einzelnes Teilchen genügend kinetische Energie erhalten und die Anziehungskraft (zwischenmolekulare Kräfte)⁷² der anderen Teilchen überwinden. Dies ist der Grund, weshalb auch Feststoffe sublimieren können. Die Teilchen gehen somit in den gasförmigen Zustand über und es wirken nur noch sehr kleine Kräfte zwischen ihnen⁷³.

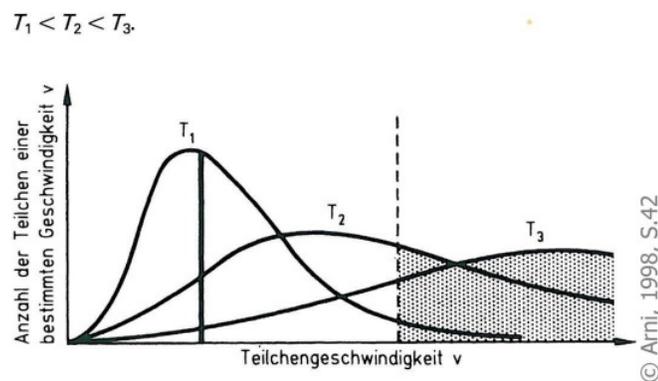


Abb. 14 : Verteilung der Teilchen nach Teilchengeschwindigkeit

Das entstandene Gas füllt den zur Verfügung stehende Raum gleichmässig aus. Der Stoff kann so lange sublimieren, bis die Luft gesättigt ist. Handelt es sich um einen geschlossenen Behälter, übt das Gas einen Druck auf dessen Wände aus. Dies hängt von der Intensität der Eigenbewegung der Stoffteilchen ab, welche wiederum von der Temperatur abhängt. D.h. bei konstanter Temperatur bleibt der Gasdruck gleich. Steigt oder sinkt jedoch die Temperatur, so steigt oder sinkt auch der Gasdruck⁷⁴.

⁷¹ Arni, 1998, S.42

⁷² Da CDAN ein alicyclischer, gesättigter Kohlenwasserstoff ist, kann es keine Dipol-Dipol-Bindungen oder Wasserstoffbrücken bilden. Es bestehen also nur *Van der Waalssche* Bindungen zwischen den CDAN-Molekülen. Diese entstehen durch kurzfristige Elektronenverschiebungen im Innern der Moleküle. (Arni, 1998, S.50 ; Meyer und Hotz, 1976, S.275-279)

⁷³ Arni, 1998, S.42

⁷⁴ Arni, 1998, S.38-47

Die Flüchtigkeit von CDAN ist somit das Resultat seines hohen Dampfdruckes und seiner niedrigen Sublimationswärme⁷⁵, welche wiederum das Resultat seiner apolaren Struktur sind⁷⁶.

3.1.2. Welche Faktoren beeinflussen die Sublimation ?

Aus den oben aufgeführten Erklärungen lassen sich physikalische Faktoren ableiten, welche die Sublimation von CDAN beeinflussen⁷⁷.

Für CDAN spezifische Faktoren :

- Dampfdruck
- Sublimationswärme
- Anwendungsform

Äussere Faktoren :

- Raumtemperatur
- Luftzirkulation (Ventilation)
- Luftdruck
- Luftfeuchtigkeit

Objektabhängige Faktoren :

- Dicke
- Dichte
- Porenraum
- Materialzusammensetzung

Durch die Beeinflussung dieser Faktoren kann die Sublimation entweder beschleunigt oder verlangsamt werden. In der Literatur und einer Umfrage wurden für die Beeinflussung der

⁷⁵ «Die Sublimationswärme entspricht der Wärmemenge in Joule, die benötigt wird um 1g eines Feststoffes bei unverändertem äusseren Druck und Temperatur in den gasförmigen Zustand zu überführen (Geller, 1997, S.33).»

⁷⁶ «Stoffe mit einer unpolaren Struktur, wie die Kohlenwasserstoffe haben bei entsprechender Molekülgrösse einen höheren Dampfdruck und damit eine höhere Verdunstungsgeschwindigkeit, als Stoffe mit polaren Strukturen (Hangleiter et al., 1995, S.389).»

⁷⁷ nach Geller, 1997, S.34

Sublimationsgeschwindigkeit von CDAN in der Konservierung-Restauration vorwiegend Methoden erwähnt, welche auf die Temperatur und das Raumvolumen Einfluss nehmen :

Beschleunigung :

- Ventilation : Dabei wird das Raumvolumen künstlich vergrößert (z.B. kalte Föhnluft, Abzug)⁷⁸
- Wärmen : Z.B. Infrarotlampe oder Föhn⁷⁹
- Unterdruck : Z.B. im Vakuumschrank⁸⁰

Verzögerung :

- Verkleinerung des Raumvolumens : Abdecken, Verpacken, z.B. mit Folie⁸¹
- Kühlen : Z.B. im Kühlschrank oder Gefrierfach⁸²

3.1.3. Resultate bisheriger Untersuchungen zur Sublimation von CDAN

Frédérique-Sophie Tissier hat in ihrer Masterarbeit die bisher ausgeführten Evaluationen zur Sublimation von CDAN im Bereich der Konservierung-Restauration aufgeführt und anhand des Masses Milligramm pro Tag (mg/Tag) verglichen. Die Ergebnisse variieren stark und gehen von 0.76mg/Tag⁸³ bis zu 38mg/Tag⁸⁴.

⁷⁸ Bandow, 1999a, S.326 ; Geller, 1997, S.42 ; Hiby, 1999, S.358 ; Hangleiter, 2000 ; Neuner, 2001, S.19 ; Resultate aus Umfrage, Anhang 1.04

⁷⁹ Eyermann, 2001, S.70 ; Hiby, 1997b, S.101 ; Hangleiter, 2000 ; Resultate aus Umfrage, Anhang 1.04

⁸⁰ Resultate aus Umfrage, Anhang 1.04

⁸¹ Bandow, 1999a, S.326 ; Geller, 1997, S.42, Hiby, 1997b, S.101 ; Uhlig, 2002, S.583 ; Neuner, 2001, S.19 ; Resultate aus Umfrage, Anhang 1.04

⁸² Jägers, 2002, S.81 ; Resultate aus Umfrage, Anhang 1.04

⁸³ Stein *et al.*, 2000, S.355-369

Ein Vergleich ist schwierig, da die meisten bisher durchgeführten Projekte mit folgenden Problemen zu kämpfen hatten :

- Es ist schwierig, CDAN gleichmässig und in konstanter Menge aufzutragen⁸⁵.
- Eine gewisse Menge des erwärmten CDAN verdunstet schon beim Auftragen⁸⁶.
- Es ist kaum möglich, alle sublimationsbeeinflussenden Faktoren in die Untersuchung mit einzubeziehen⁸⁷.

Ausserdem ist das Mass mg/Tag nicht repräsentativ, da es nicht im Verhältnis zu Ausgangsgewicht und –oberfläche steht.

Ich verweise auf die ausführliche Arbeit von Frédérique-Sophie Tissier⁸⁸ und verzichte auf die Wiederholung einer solchen Ausführung. Ich erlaube mir jedoch, einige wichtige Erkenntnisse der bestehenden Arbeiten zusammenzufassen :

a.) Vergleich der Sublimationsdauer von in Lösung aufgetragenem und geschmolzen aufgetragenem Cyclododecan

Perkins Arenstein *et al.* zeigen, dass geschmolzen und gelöst aufgetragenes CDAN ungefähr gleich schnell sublimieren. Die Proben mit gelöstem CDAN waren jedoch fast doppelt so schnell frei von CDAN als die mit geschmolzenem, da sie wohl weniger davon enthielten⁸⁹.

Muros und Hix trugen CDAN auf Glasscheiben und Terakottaproben auf. Neben gelöstem und geschmolzenem CDAN wurde dabei auch der Aerosolspray⁹⁰ getestet. Dieser sublimierte am schnellsten, da er weniger eindringt und eine lockere Schicht bildet⁹¹.

⁸⁴ Riedl und Hilbert, 1998, S.498

⁸⁵ Stein *et al.*, 2000, S.355-369 ; Hiby, 1997b, S.100-101

⁸⁶ Tissier, 2007a, S.19

⁸⁷ « Aus der Vielzahl der Faktoren wird ersichtlich, dass es kaum möglich ist, konkrete Angaben zu den Verdunstungsraten der flüchtigen Bindemittel zu machen. » (Geller, 1997, S.34)

⁸⁸ Tissier, 2007a, S.4-6

⁸⁹ Perkins Arenstein *et al.*, 2004, S.6-9

⁹⁰ « (...)die Verwendung von Cyclododecan als Spray stellt gegenüber den bisherigen Anwendungsformen Schmelze oder Lösung eine dritte Anwendungsform dar. In der Spraydose

b.) *Vergleich der Sublimationsdauer von aufgesprüheter und gegossener oder aufgestrichener Cyclododecan-Schmelze*

Tissier beobachtete sowohl in Petrischalen aus Polystyrène als auch auf verschiedenen Probekörpern aus unterschiedlichen Materialien, dass die Sprühschicht schneller als die aufgegossene Schicht sublimiert⁹².

c.) *Einfluss der Ventilation auf die Sublimationsgeschwindigkeit*

Geller zeigt dies in ihren Tests mit gelöstem und geschmolzenem CDAN auf Papier, dass das CDAN unter Ventilation schneller sublimiert⁹³.

d.) *Einfluss der Temperatur auf die Sublimationsgeschwindigkeit*

Hangleiter beschichtete drei gleich grosse Hostaphanfolien mit CDAN-Spray. «*Je eine wurde bei 10°C, 20°C und 30°C frei belüftet. Im Abstand von einer Stunde wurde der Materialverlust durch Wiegen ermittelt*⁹⁴». Er bemerkte dabei, dass der Unterschied der Sublimationsgeschwindigkeit des CDAN zwischen 10°C und 30°C verhältnismässig viel grösser war (10x nach 9 Stunden) als zwischen 10°C und 20°C (2x nach 9 Stunden)⁹⁵.

e.) *Einfluss der Eindringtiefe des Cyclododecan auf die Sublimationsdauer*

Stein *et al.*, Riedl und Hilbert, Jänsch und Tissier beobachten eine Verlangsamung des Gewichtsverlustes, nachdem die CDAN-Schicht an der Oberfläche sublimiert war und das CDAN nur noch aus dem Material sublimierte⁹⁶.

Diese Stagnation «*könnte in der Sättigung einzelner Poren im Inneren der Proben bestehen. Je länger der Weg des Cyclododecans aus dem Inneren bis an die Umgebungsatmosphäre ist, desto eher kann innerhalb der porösen Struktur eine gesättigte Atmosphäre entstehen, so dass sich die Sublimation*

liegt das Cyclododecan zunächst in gelöster Form vor. Das Lösungsmittel ist in diesem Fall ausschliesslich das Treibgas (Kremer Pigmente, 2006b).»

⁹¹ Muros und Hirs, 2004, s.75-89

⁹² Tissier, 2007a, S.4-15

⁹³ Geller, 1997, S.35-40

⁹⁴ Hangleiter, 2000

⁹⁵ *Ib.*

⁹⁶ Stein *et al.*, 2000, S.355-369 ; Riedl und Hilbert ; 1998, S.498 ; Jänsch, 2000, S.64-69 ; Tissier, 2007a, S.4-15

erst fortsetzen kann, wenn das Cyclododecan aus den gesättigten Poren sublimiert ist⁹⁷.»
Hangleiter *et al.* unterscheiden zwei Phasen der Sublimation : «Phase 1 wird bestimmt durch die «normalen» Verdunstungsfaktoren : Abhängigkeit von Dampfdruck, Verdampfungswärme, Temperatur und Druck, bei Phase 2 wird bestimmt durch mögliche Wechselwirkungen mit dem Untergrund, die Retention. Die Retention kann für die Verdunstungszeit eines Stoffs entscheidend sein, (...) so besteht die Gefahr der längeren Retention vor allem bei Stoffen höherer Polarität, nicht aber bei unpolaren Kohlenwasserstoffen, wie sie hier zum Einsatz kommen. Eine längere Retention mit möglicherweise negativen Folgen (...) sollte deshalb (...) auszuschliessen sein⁹⁸.»

f.) Einfluss der Materialien auf die Sublimationsdauer

Geller konnte unterschiedliche Sublimationsdauern bei verschiedenen Papieren beobachten. Sie vermutet, dass dies an der Aufnahmefähigkeit und Struktur des Papiers liegt.⁹⁹

Confer stellte fest, dass das CDAN aus strukturierteren Textilien langsamer sublimierte als aus weniger strukturierten¹⁰⁰.

Tissier beschichtete verschiedene Materialien¹⁰¹ mit gegossener und gesprühter CDAN-Schmelze. Das Resultat fiel je nach Material sehr unterschiedlich aus¹⁰².

g.) Dauer bis zur vollständigen Sublimation

Stein *et al.* testeten die Sublimationsgeschwindigkeit auf Kalk- und Sandstein. Nach vier Wochen schien alles CDAN verdunstet zu sein. Analysen mit Gaschromatographie mit Massenspektrometer zeigten, dass weniger als die Hälfte der Proben noch minimale Rückstände von CDAN enthielten. Die mit gelöstem CDAN behandelten Proben waren stärker betroffen, als die mit Schmelze behandelten¹⁰³.

⁹⁷ Jänsch, 2000, S.64-69

⁹⁸ Hangleiter *et al.*, 1995, S.389

⁹⁹ Geller, 1997, S.35-40

¹⁰⁰ Confer, 2006, S. 25

¹⁰¹ Aluminiumfolie, Kalkmörtel, Knochen, Keramik, Polyurethanschaum, Balsaholz, Baumwollgaze (Tissier, 2007a, S.14)

¹⁰² Tissier, 2007a, S.13-15

¹⁰³ Stein *et al.*, 2000, S.355-369

Riedel und Hilbert konnten beweisen, dass auch nach fünf und sogar neun Monaten noch CDAN-Rückstände im Putzgefüge verbleiben. Sie raten davon ab, CDAN-Schmelze tiefer als 1-2mm in das Gefüge einzubringen¹⁰⁴.

Tissier liess Proben verschiedenen Materialien mit Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie und Gaschromatographie auf das Vorhandensein von CDAN-Rückständen überprüfen. In allen Fällen schien die Sublimation abgeschlossen. Bei zehn der zwölf Probekörper konnten CDAN-Rückstände nachgewiesen werden. Bei sechs dieser zehn Probekörper wurde die Sublimation durch Wärme beschleunigt. Die Art der Anwendung der Schmelze scheint das Vorhandensein von Rückständen nicht zu beeinflussen¹⁰⁵.

3.2. Fragestellung

Im obigen Kapitel wird gezeigt, dass die Frage nach dem Sublimationsverhalten von CDAN und dessen Beeinflussung immer wieder auftauchen. Die folgenden Untersuchungen sollen zu einer einheitlichen Beantwortung dieser Fragestellung beitragen. Es sollen sowohl das Sublimationsverhalten des Produktes, als auch die beeinflussenden Faktoren untersucht werden. Anhand der Resultate sollen Orientierungswerte zur Einschätzung der Dauer des Sublimationsverlaufes gegeben werden, mit deren Hilfe der Arbeitsverlauf im Konservierungsatelier besser geplant werden kann.

3.3. Methodik

In einem ersten Schritt soll der Sublimationsablauf anhand gravimetrischer Testreihen untersucht werden. Dabei sollen verschiedene beeinflussende Faktoren isolierter beobachtet werden.

Parallel dazu soll die Sublimationskinetik mit thermoanalytischen Methoden betrachtet werden. Die Resultate erlauben die Modellierung des Sublimationsprozesses unter verschiedenen thermischen Bedingungen, was wiederum einen Vergleich mit den Resultaten der gravimetrischen Testreihen erlaubt.

Beide Methoden dienen der Untersuchung des Sublimationsprozesses, wobei die Thermoanalytik nur den Einfluss der Temperatur analysiert. Die gravimetrische Untersuchung ist weniger genau, erlaubt aber zusätzlich die Betrachtung weiterer Faktoren, wie Ventilation, Luftdruck und Materialien.

¹⁰⁴ Riedl und Hilbert, 1998, S.498-499

¹⁰⁵ Tissier, 2007b, S.72-76

3.4. Gravimetrische Untersuchung

3.4.1. Prinzip : Massenbestimmung durch Wägen

Die Sublimation wurde anhand des mit Gewichtsverlustes beobachtet. Dieser wurde durch Differenzwägungen aufgezeichnet. Darunter versteht man *„die Bestimmung einer Masseveränderung, die ein Wägegut zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen z.B. durch physikalische oder chemische Prozesse erfährt¹⁰⁶.“*

„Als Messgerät für die Massebestimmung wird die Waage benutzt¹⁰⁷.“ Für die Massebestimmung meiner Probekörper bediente ich mich des Substitutionswägeverfahrens. Dieses *„ist auf allen Waagen möglich und das übliche Wägeverfahren. Dabei werden nacheinander das Wägegut und die Gewichtstücke gleichen Massewertes mit ein und derselben Hilfslast (Taralast genannt) verglichen¹⁰⁸.“*

Gewogen wurde auf einfache Weise: *„Waage wird auf „Null“ gestellt, danach das Wägegut auf die Waagschale gelegt und die Anzeige abgelesen. Der angezeigte Wert A ist der Wägewert W^{109} ; (...) wird er der Masse m gleichgesetzt. Weitere Angaben über Unsicherheit usw. werden nicht gemacht. $m \approx W = A$.¹¹⁰“*

3.4.2. Probekörper

Eine Umfrage zeigte, dass CDAN am meisten im Zusammenhang mit anorganischen archäologischen Materialien zum Einsatz kommt. Dies sind vor allem Keramik, Knochen und Metall. Bei Stein, Fossilien und Glas kommt es ebenfalls zum Einsatz (s. Anhang 1.04).

Für die Testreihen mit klimatischen Faktoren wurde mit nur drei verschiedenen Substraten gearbeitet:

- Glas, als neutrale, geschlossene Oberfläche

¹⁰⁶ Kochsiek, 1992, S.36

¹⁰⁷ *Ib.*, S.25

¹⁰⁸ *Ib.*

¹⁰⁹ *„Der Wägewert W ist der Messwert der Wägung. Die Wirkung des Auftriebes wird dabei nicht berücksichtigt.“* Der Begriff „Wägewert“ ist dem Begriff „Gewicht“ vorzuziehen, da letzteres auch für die Gewichtskraft und das Gewichtsstück stehen kann. (Kochsiek, 1992, S.10)

¹¹⁰ *Ib.*, S.41

- Moderne Keramik, als anorganisches Material mit leicht poröser Oberfläche
- Balsaholz, als organisches Material mit poröser Struktur

Für die Testreihe mit den verschiedenen Substraten wurden zusätzlich noch Knochen, Eisen und Baumwollgaze hinzugenommen (s. Tab. 1).

Material	Beschrieb	Dimensionen	Gewicht
Glas G	Deckgläser ¹¹¹	20 x 20 x 0.13-0.16mm	0.140g
Keramik K	Moderne Terakotta-Mosaiksteinchen ¹¹²	10 x 10 x 3mm	0.450g
Holz H	Modernes Balsaholz ¹¹³	10 x 10 x 3mm	0.030g
Knochen O	Archäologischer Knochen ¹¹⁴	10 x 10mm, unterschiedliche Dicke, ca. 1.5-3.0mm	0.200g
Eisen E	Archäologisches Eisen ¹¹⁵	10 x 10mm, unterschiedliche Dicke	unterschiedlich (hängt von Korrosion und Metallkern ab)
Baumwollgaze T	Reine Baumwollgaze ¹¹⁶	10x10mm, unterschiedliche Dicke (durch Wölbungen der Gaze)	0.030g

Tab. 1 : Liste der verwendeten Probematerialien mit Beschrieb der Materialien, Gewicht und Dimensionen

¹¹¹ Deckgläser aus reinweissem Glas, Gemäss DIN 58884, Carl Roth GmbH + Co. KG, Schoemperlenstr. 3-5, 76185 Karlsruhe

¹¹² Mosaik Keramik glasiert, Hobbygross Erler GmbH, Große Ahlmühle 10, D-76865 Rohrbach

¹¹³ HOPE-Modellbau AG Bern Freiburgstrasse 506 CH-3018 Bern

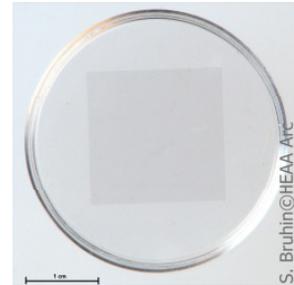
¹¹⁴ Probematerial Funde des ADB

¹¹⁵ Probematerial Funde des ADB

¹¹⁶ Hydrophile Gazebinde, FLAWA AG, Badstrasse 43 , CH-9230 Flawil

3.4.2.1. Glas

Es wurden Deckgläser aus reinweissem Glas gewählt. Modernes Glas gilt als neutrales Material und dient somit als Nullprobe auf welcher die Sublimation von CDAN beobachtet werden kann. Es kann nicht mit archäologischem Glas verglichen werden, da dessen Struktur und Zusammensetzung durch die Degradation stark verändert ist.

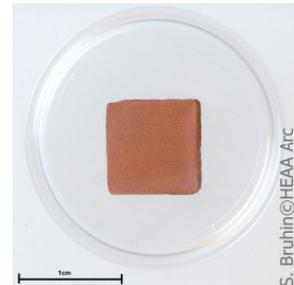


*Abb. 15 : Probekörper aus
Glas*

3.4.2.2. Keramik

Keramik ist ein häufiges, archäologisches Material und eignet sich ausgezeichnet für Bergungen mit CDAN. Als Probekörper wurden kleine Terrakotta-Mosaiksteinchen gewählt.

Diese sind einseitig dunkelrot glasiert und bestehen aus moderner, dichter Keramik. Das moderne Material wurde gewählt, da es eine Vielzahl unterschiedlicher archäologischer Keramik gibt und deshalb auch archäologische Keramik nicht repräsentativer gewesen wäre. Die einzelnen Probekörper wurden mit Schleifpapier geschliffen, bis alle das gleiche Gewicht hatten.



*Abb. 16 : Probekörper aus
Keramik*

3.4.2.3. Holz

Als Vertreter von archäologischem Holz wurde Balsaholz gewählt. Es handelt sich dabei um das leichteste und weichste Nutzholz. Es ist sehr harzarm und hat einen neutralen bis leicht basischen pH-Wert von 6.7. Balsaholz ist nicht witterungsfest und von geringer Dauerhaftigkeit, da es sehr anfällig für Mikroorganismen ist¹¹⁷.

¹¹⁷ Sachsse, 1991, S.78-81 ; Fengel und Wegener, 1983, S.12, 58, 152, 221

Dank dieser Eigenschaften eignet sich Balsaholz gut zur Imitation von archäologischem Holz. Trotzdem bleibt es ein modernes Holz. Anhand der Probekörper sollen jedoch nachvollziehbare und normierte Angaben gewonnen werden, die zeigen, wie sich CDAN in einer holzartigen Struktur verhält. Zur Herstellung der Probekörper wurden eine Latte mit einer Breite von 1cm und einer Dicke von 0.3cm mit dem Skalpell 1cm lange Stücke geschnitten.

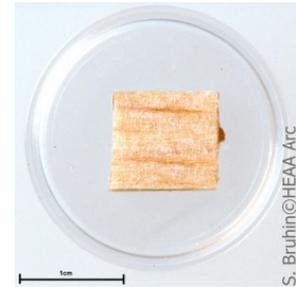


Abb. 17 : Probekörper aus Holz

3.4.2.4. Knochen

Gerade bei Grabfunden werden Blockbergetechniken oft angewendet. Knochen sind dabei meist präsent und eignen sich gut für eine Applikation von CDAN. Archäologischer Knochen, dessen organische Bestandteile zersetzt sind und dessen anorganisches Skelett ebenfalls sehr porös und leicht ist, wurde mit einer feinen Säge in 10x10mm grosse Stücke geschnitten.

Diese wurden anschliessend mit Schleifpapier geschliffen, bis sie alle das gleiche Gewicht hatten. Alle Probekörper besitzen Knochenoberfläche mit Kompakta (kompakte Rinde), sowie eine etwa gleich dicke Schicht Spongiosa (schwammiges Knochengewebe).

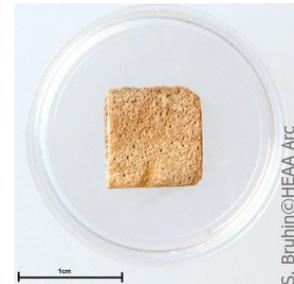


Abb. 18 : Probekörper aus Knochen

3.4.2.5. Eisen

Eisen wurde repräsentativ für archäologische Metalle im Allgemeinen gewählt, da es oft und in grossen Mengen vorkommt. Archäologisches Eisen wurde künstlich gealtertem Eisen vorgezogen, da die Korrosion von Eisen sehr komplex und schwierig imitierbar ist. Der ADB stellte „herrenlose“ Eisenfunde zur Verfügung, deren Herkunft und Kontext folglich unbekannt sind.

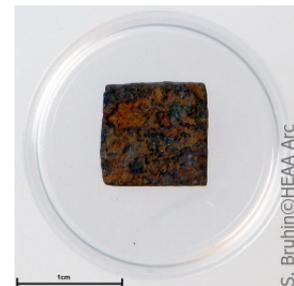


Abb. 19 : Probekörper aus Eisen

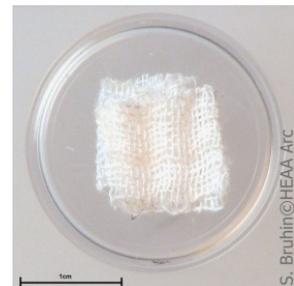
Mit Hilfe des Mikro-Schleif-Geräts wurden Plättchen mit einer Oberfläche von 10x10mm aus flachen Eisenfragmenten heraus getrennt.

3.4.2.6. Baumwollgaze

Die Baumwollgaze wurde aus zwei Gründen ausgewählt:

- Bei Bergungen wird die CDAN-Schicht häufig mit einer oder mehreren Schichten Baumwollgaze verstärkt.
- Archäologische Textilien sind zwar oft chemisch und/oder strukturell verändert (z.B. durch Mineralisierung¹¹⁸) und ihre Zusammensetzung und Struktur variieren stark,. Anhand der Baumwollgaze kann die Sublimation von CDAN aus einer textilen Struktur beobachtet werden.

Die Gaze wurde zuerst bei 40°C und ohne Zusatz von Waschmittel gewaschen. Dies ist auch bei der normalen Applikation der Gaze mit CDAN nötig, da die kommerziell erhältliche Gaze ansonsten abweisend auf das Produkt wirkt. Anschliessend wurden Streifen von 10mm Breite und 50mm Länge geschnitten und 5x gefaltet.



*Abb. 20 : Probekörper aus
Baumwollgaze*

3.4.3. Testserien

Eine Umfrage zeigte, dass die am ADB verwendeten Methoden, d.h. das Aufstreichen und das Sprühen der Schmelze, im Bereich der Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten die am stärksten vertretenen Methoden sind (s. Anhang 1.04). Deshalb wurden die Untersuchungen auf diese zwei Applikationsformen beschränkt.

Auf die Hälfte der Probekörper jeden Materials und jeder Serie wurde CDAN-Schmelze mit einem Pinsel aufgetragen. Auf die andere Hälfte wurde die Schmelze mit der Sprühpistole aufgesprüht, dabei kam eine speziell angefertigte Silikonform zur Anwendung, welche eine gleichmässige Schicht erlaubte (s. Abb. 21). Jede Probe existierte aus statistischen Gründen in dreifacher Ausführung.

¹¹⁸ Fischer 1994, S. 12-13

Getestet wurden die wichtigsten Sublimationsfaktoren, welche auch im Konservierungsatelier angewendet werden können (s. Tab. 2).

Abb. 21 : Beschichtung der in einer Silikonform gehaltenen Probekörper mit CDAN. Die weisse Kartonschicht verhindert, dass das CDAN die Ränder der Probekörper überschreitet.



Faktor	Standort	Primäre Parameter	Sekundäre Parameter
Testserie			
Substrat E	Geschlossener Behälter ¹¹⁹ mit gesättigten Salzlösungen ¹²⁰ im Behälterlager (BeLa)	Feuchte: K₂CO₃ 44% Temperatur: 17-20°C	Keine Ventilation
Ventilation K	Klimaschrank ¹²¹	Ventilation: 600m³/h	Temperatur: 25°C Feuchte: 45%
Unterdruck V	Vakuumschrank ¹²²	Unterdruck: 2 000 mbar	Temperatur: 25°C Trocken, keine Ventilation
Wärme W, X	Wärmeschrank ¹²³	Temperatur: 42°C, 50°C	Trocken, keine Ventilation

¹¹⁹ Clip & Close, EMSA Werke, D-48273 Emsdetten

¹²⁰ Lithiumchlorid 99,5%, Natriumchlorid Krist. PSs., Kaliumcarbonat 99% Rotipuran, Carl Roth AG, Christoph Marian Ring 7, CH-4153 Reinach

¹²¹ Vötsch VC 0020, Weisstechnik AG, Brügglistrasse 2, CH-8852 Altendorf SZ

¹²² Binder, Serie VD, APT Line, BINDER GmbH, Postfach 102, D-78502 Tuttlingen

¹²³ Heraeus T 12, Sorvall® Heraeus, Kendro Laboratory Products GmbH, Heraeusstrasse 12-14, D-63450 Hanau

Kühlen U	Kühlschrank ¹²⁴	Temperatur: 5-10°C	Feuchte: 30-55%
Gefrieren G	Gefrierfach ¹²⁵	Temperatur: - 15 bis -20°C	Feuchte unbekannt, keine Ventilation
Feuchte D, E, F	Geschlossene Behälter ¹²⁶ mit gesättigten Salzlösungen ¹²⁷ im BeLa	Feuchte: LiCl 12% K ₂ CO ₃ 44% NaCl 75%	Temperatur: 17-20°C Keine Ventilation

Tab. 2 : Faktoren und die Organisation der Testserien. Unter den jeweiligen Faktoren sind die Abkürzungen der jeweiligen Testserien ersichtlich. In der zweiten Reihe sind der Durchführungsort, in der dritten die primären klimatischen Parameter und in der vierten die sekundären Parameter aufgelistet.

3.4.3.1. Substrate

Um die Retention von CDAN in verschiedenen Substraten zu beobachten wurden Probekörper aus sechs verschiedenen Materialien bei einem Standardklima gelagert: 20°C, 44% rF¹²⁸ keine Ventilation. Diese Parameter entsprechen denen des Faktors „Feuchte 44%“ und die Tests wurden deshalb parallel im selben Behälter¹²⁹ durchgeführt (s. Kapitel 3.4.3.8).

Dauer (Δt): 92 Tage
 Start: 07.01.2008
 Ende: 8.04.2008

¹²⁴ Fust Novomatic, KS 300, Dipl. Ing. Fust AG, Buchental 4, CH-9245 Oberbüren-Uzwil

¹²⁵ Satrap 100 + 50 ISO, Coop Einkaufs- und Verteilzentrale Non Food, Industriestrasse 17, CH-4612 Wangen b/Olten

¹²⁶ Clip & Close, EMSA Werke, D-48273 Emsdetten

¹²⁷ Lithiumchlorid 99,5%, Natriumchlorid Krist. PSs., Kaliumcarbonat 99% Rotipuran, Carl Roth AG, Christoph Marian Ring 7, CH-4153 Reinach

¹²⁸ Relative Feuchte : « *The proportion of actual moisture in the air to the maximum amount possible at a specified temperature* (Xarrié, 2005, S.141). »

¹²⁹ Clip & Close, EMSA Werke, D-48273 Emsdetten

Messabstände: wöchentlich

3.4.3.2. Ventilation

Der Klimaschrank wurde ursprünglich gewählt um die Retention von CDAN in verschiedenen Substraten bei neutralen Parametern zu betrachten. Es stellte sich jedoch heraus, dass im Schrank eine starke Ventilation wirkt, welche die Sublimation beschleunigt. Aus diesem Grund wurde beschlossen, die Ventilation als beschleunigenden Faktor ebenfalls im gleichen Klimaschrank zu untersuchen.

Dauer (Δt): 16 Tage

Start: 04.12.2007

Ende: 20.12.2007

Messabstände: täglich

3.4.3.3. Unterdruck

Ein Teilvakuum von 2'000mbar wurde einem Vollvakuum vorgezogen, da letzteres in der Restaurierung eher selten verwendet wird, weil Objekte beschädigt werden können. Das Teilvakuum wird hingegen häufig zur schonenden, hitzefreien Trocknung und für Tränkungen mit Festigungsmitteln genutzt.

Dauer (Δt): 5 Tage

Start: 16.12.2007

Ende: 20.12.2007

Messabstände: täglich

3.4.3.4. Wärme

Es wurden Tests bei 42°C und 50°C durchgeführt. Die selben Werte wurden auch für die Thermoanalytik benutzt (s. Kapitel 3.5.3).

Dauer (Δt): 44 und 118 Stunden (2 und 5 Tage)

Start: 10.01.2008

Ende: 15.01.2008

Messabstände: täglich

3.4.3.5. Kühlen

Die Probekörper wurden im Kühlschrank in einem geschlossenen Behälter¹³⁰ eingelagert. Der Behälter soll die Probekörper vor Ventilation und vor Schwankungen der Luftfeuchte schützen.

Dauer (Δt): 165 Tage

Start: 30.11.2007

Ende: 14.05.2008

Messabstände: wöchentlich

3.4.3.6. Gefrieren

Die Probekörper wurden in einem geschlossenen Behälter¹³¹ im Gefrierfach eingelagert. Der Behälter soll die Probekörper vor Ventilation und vor Schwankungen der Luftfeuchte schützen.

Dauer (Δt): 127 Tage

Start: 10.12.2007

Ende: 15.04.2008

Messabstände: wöchentlich

3.4.3.7. Sättigen

Die Proben wurden zusammen mit genügend CDAN zur Sättigung in Plastikdosen eingeschlossen¹³². Berechnet man die benötigte Menge CDAN zur Sättigung von einem Liter Luft anhand des

¹³⁰ Clip & Close, EMSA Werke, D-48273 Emsdetten

¹³¹ Clip & Close, EMSA Werke, D-48273 Emsdetten

¹³² Dimensionen für Probekörper aus Glas: $d=3.5\text{cm}$, $H=1.4\text{cm}$, $V=13.5\text{cm}^3$, 0.2g CDAN

Dimensionen für Probekörper aus Keramik und Holz: $d=2.5\text{cm}$, $H=1\text{cm}$, $V=4.9\text{cm}^3$, 0.1g CDAN

Molenbruchs, so kommt man auf 5×10^{-4} g (s. Tab. 13). Um die Sättigung zu erhalten wurden die Proben zum Wägen in den Behältern gelassen.

Dauer (Δt): 103 Tage
Start: 05.12.2007
Ende: 18.03.2008
Messabstände: wöchentlich

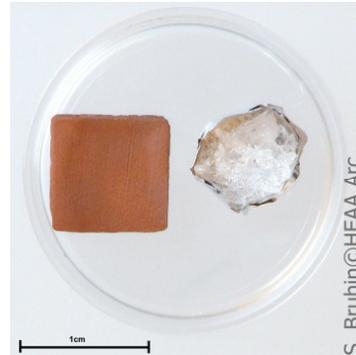


Abb. 22 : Probekörper aus Keramik in Behälter mit CDAN-Überschuss zur Sättigung

3.4.3.8. Feuchte

Die Proben wurden in geschlossenen Behältern¹³³ mit konditionierter Feuchte gelagert. Dafür wurden gesättigte Salzlösungen verwendet¹³⁴. Diese haben die Eigenschaft, oberhalb der Wasseroberfläche je nach Salz eine genau definierte, konstante, relative Feuchte (rF) zu erzeugen. Diese ist relativ unabhängig von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen sinkt sie ein wenig.

Es wurden folgende Salze gewählt (Angaben für 20°C):

Lithiumchlorid, LiCl	12%
Kaliumcarbonat, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	44%
Natriumchlorid, NaCl	75%

Um 100g in reines Wasser (1dl) zu sättigen benötigt man folgende Mengen an Salz:

Lithiumchlorid, LiCl	83g
Kaliumcarbonat, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	112g

¹³³ Clip & Close, EMSA Werke, D-48273 Emsdetten

¹³⁴ Lithiumchlorid 99,5%, Natriumchlorid Krist. PSs., Kaliumcarbonat 99% Rotipuran, Carl Roth AG, Christoph Marian Ring 7, CH-4153 Reinach

Natriumchlorid, NaCl 36g

Beim trocknenden Lithiumchlorid wird so wenig Wasserüberschuss wie möglich belassen. Beim Kaliumcarbonat kann eher mit einer Befeuchtung gerechnet werden (Raumklima weist weniger als 40% rF auf), ebenso beim Natriumchlorid. Deshalb wird diesen Lösungen mehr Wasser beigefügt, d.h. es bleibt nur ein geringer Bodensatz, damit sie genügend Feuchte abgeben können¹³⁵.

Um das Klima in den Behältern nicht zu oft aus dem Gleichgewicht zu bringen, wurden die Wägungen auf einmal wöchentlich beschränkt.

Lithiumchlorid, 12% rF und Kaliumcarbonat, 44% rF

Dauer (Δt): 92 Tage
Start: 07.01.2008
Ende: 08.04.2008
Messabstände: wöchentlich

Natriumchlorid, 75% rF

Dauer (Δt): 50 Tage
Start: 07.01.2008
Ende: 26.02.2008
Messabstände: wöchentlich

¹³⁵ DIN 50 008, 1981 ; Storer, 1991, S.86-88

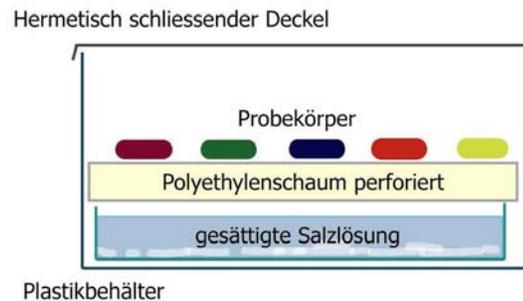


Abb. 23 : Schema des Versuchsaufbaus der durch Salzlösung klimatisierten Behälter

3.4.4. Verrechnung der Werte und statistische Auswertung

Anhand des ursprünglichen Probegewichtes wurde die aufgetragene Menge CDAN und der Gewichtsverlust berechnet.

$$m \text{ Probekörper mit CDAN (mg)} - m \text{ Probekörper ohne CDAN (mg)} = m \text{ CDAN}_{t_1} \text{ (mg)}$$

Um die Probekörper vergleichen zu können, wurde dieser prozentual verrechnet. Dies war notwendig, da die angewendete Menge CDAN nicht immer genau gleich war.

$$(m \text{ CDAN}_{t_2} \text{ (mg)} / m \text{ CDAN}_{t_1} \text{ (mg)}) \times 100 = \text{CDAN}_{t_2} \text{ (\%)}$$

Aus den Werten der jeweils drei identischen Proben wurde ein Mittelwert berechnet und statistisch ausgewertet (Wahrscheinlichkeit = 95%, Alpha = 0.05, n=3).

$$(\text{Wert 1 (\%)} + \text{Wert 2 (\%)} + \text{Wert 3 (\%)}) / 3 = \text{Durchschnitt (\%)}$$

Einige der Kurven waren statistisch nicht signifikant, da Probekörper zerbrachen und somit nicht mehr mit gewogen werden konnten. Trotzdem konnten die Kurvenverläufe (sofern sich deren Vertrauensintervalle nicht überschneiden), miteinander verglichen werden. Dabei waren vor allem die Endpunkte von Bedeutung, da sie die Dauer der Sublimation darstellten. Da auch die Vertrauensintervalle beachtet wurden, kamen meist mehrere Endpunkte in Frage und für die Sublimationsdauer wurde deshalb ebenfalls ein Intervall mit unterer und oberer Grenze der wahrscheinlichen Sublimationsdauer angegeben.

Die Kurven, welche mit den Probekörpern aus Glas erhalten wurden, waren am repräsentativsten. Deshalb wurde entschieden, den Einfluss der klimatischen Faktoren nur anhand dieser Kurven zu vergleichen. Dies schien auch deshalb vernünftig, da das Glas als neutrales Material gewählt wurde.

3.4.5. Resultate

Die Durchführung der Messreihen dauerte ein halbes Jahr. Sämtliche Messwerte wurden in Excel-Tabellen eingetragen und graphisch dargestellt (s. Anhang 2.01).

Pro Probematerial resultieren zwei Sublimationskurven: eine mit aufgestrichener und eine mit aufgesprühter Schmelze. Bei drei verschiedenen Materialien ergibt dies sechs Kurven pro Faktor. Da zehn Faktoren getestet wurden, konnten 60 verschiedene Kurven aufgezeichnet werden (s. Abb. 24, sowie Anhang 1.02).

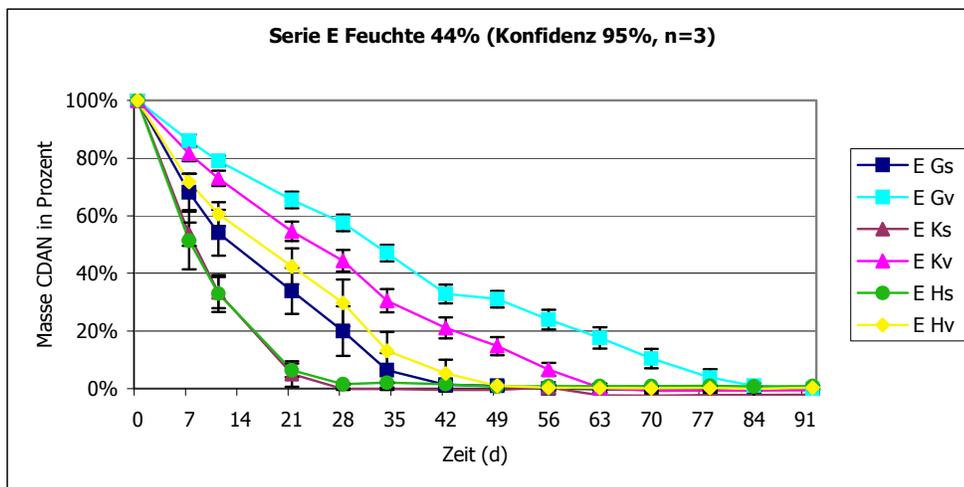


Abb. 24 : Darstellung der gemessenen Sublimationskurven anhand des Beispiels der Serie E (Feuchte, 44%, 17°C). Je Probematerial (G= Glas, K= Keramik, H= Balsaholz) und Applikationstechnik (s= aufgestrichene Schmelze, v= aufgesprühte Schmelze) wurden drei identische Probekörper eingewogen (n=3). Die Messpunkte repräsentieren den jeweiligen Durchschnitt. Die Vertrauensintervalle entsprechen einer Konfidenz von 95%.

3.4.6. Interpretation

3.4.6.1. Interpretation Einfluss der Temperatur

Der starke Einfluss der Temperatur auf die Sublimationsgeschwindigkeit wurde durch die Testreihen verdeutlicht (s. Abb. 25 und Abb. 26). Die Dauer der Sublimation kann auf mehrere Tage verkürzt oder um Monate hinausgezögert werden (s. Tab. 3 und Tab. 4). So beschleunigt sich z.B. die Sublimation bei einer Erwärmung von 20°C auf 42°C bei der aufgestrichenen Schmelze um das Zehnfache und bei der aufgesprühten um das Zwanzigfache.

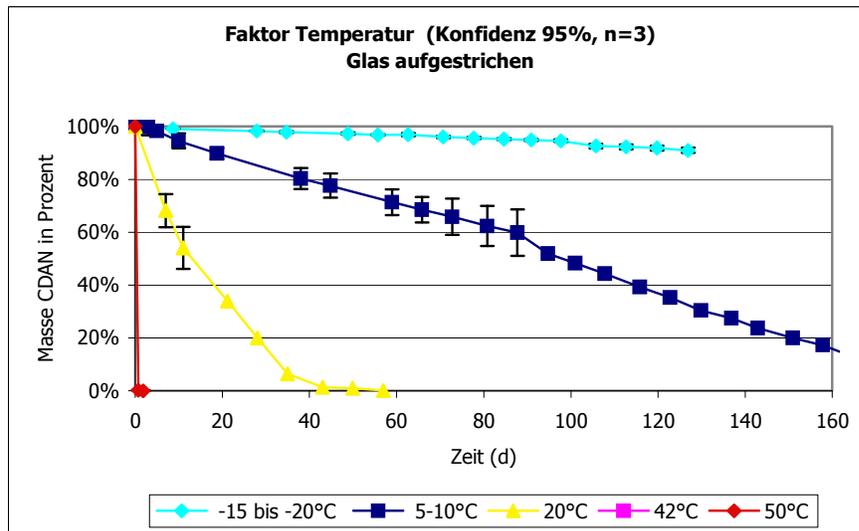


Abb. 25 : Vergleich des Einflusses verschiedener Temperaturen auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas. Die Serie bei -15 bis -20°C musste nach 127 Tagen abgebrochen werden, da die CDAN-Schicht von den Probekörpern absplitterte. Von der ursprünglichen CDAN-Masse war zu diesem Zeitpunkt noch 90% vorhanden, bei $5-10^{\circ}\text{C}$ waren es nach 158 Tagen noch 17%. Bei der Serie U zerbrach nach 95 Tagen einer der Probekörper. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren. Das gleiche gilt auch für 20°C ab dem 21. Tag (Konfidenz 95%, $n=3$).

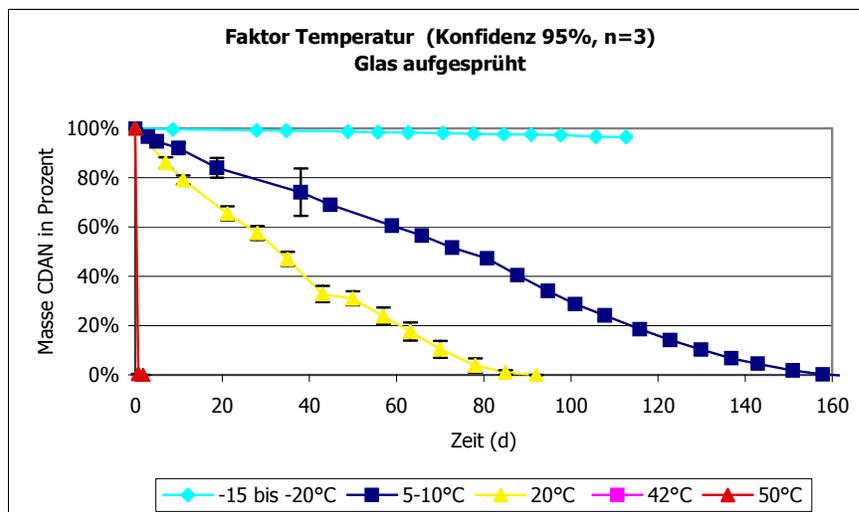


Abb. 26 : Vergleich des Einflusses verschiedener Temperaturen auf die Sublimationsdauer von aufgesprühter CDAN-Schmelze auf Glas. Die Serie bei -15 bis -20°C musste nach 113 Tagen

abgebrochen werden, da die CDAN-Schicht von den Probekörpern absplitterte. Von der ursprünglichen CDAN-Masse war zu diesem Zeitpunkt noch 96% vorhanden. Bei 5-10°C zerbrach nach 45 Tagen einer der Probekörper. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren. Das gleiche gilt auch für 20°C ab dem ersten Tag (16 Stunden, Konfidenz 95%, n=3).

Faktor Temperatur, Glas aufgestrichen		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (d)		
T (°C)	<	>
-15 bis -20°C	-	-
5-10°C	-	-
20°C	43	57
42°C	4	5
50°C	0.7	2

Tab. 3 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen. Bei nicht abgeschlossener Sublimation (-15 bis -20°C und 5-10°C) können keine Angaben gemacht werden (Konfidenz 95%, n=3).

Faktor Temperatur, Glas aufgesprüht		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (d)		
T (°C)	<	>
-15 bis -20°C	-	-
5-10°C	158	-
20°C	78	92
42°C	4	5
50°C	0.7	2

Tab. 4 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen. Bei nicht abgeschlossener Sublimation (-15 bis -20°C und 5-10°C) können keine Angaben gemacht werden. Bei 5-10°C ist nur die untere Grenze bekannt (Konfidenz 95%, n=3).

3.4.6.2. Einfluss der Feuchte

Die Interpretation des Einflusses der Feuchte stellt sich als schwierig heraus: sowohl bei der aufgestrichenen, als auch bei der aufgespritzten Schmelze scheint die Sublimation bei 75% rF am schnellsten zu sein. Bei der aufgespritzten Schmelze verläuft sie bei 75% sogar doppelt so schnell wie bei 12% und 44%. Bei letzteren läuft die Sublimation ungefähr gleich schnell ab (s. Abb. 27, Abb. 28, Tab. 5 und Tab. 6). In der folgenden Diskussion wird erklärt, dass sowohl das Volumen der Testbehälter, als auch die unterschiedliche Anzahl an Probekörpern einen Einfluss auf das Resultat gehabt haben könnten (s. Kapitel 3.4.7).

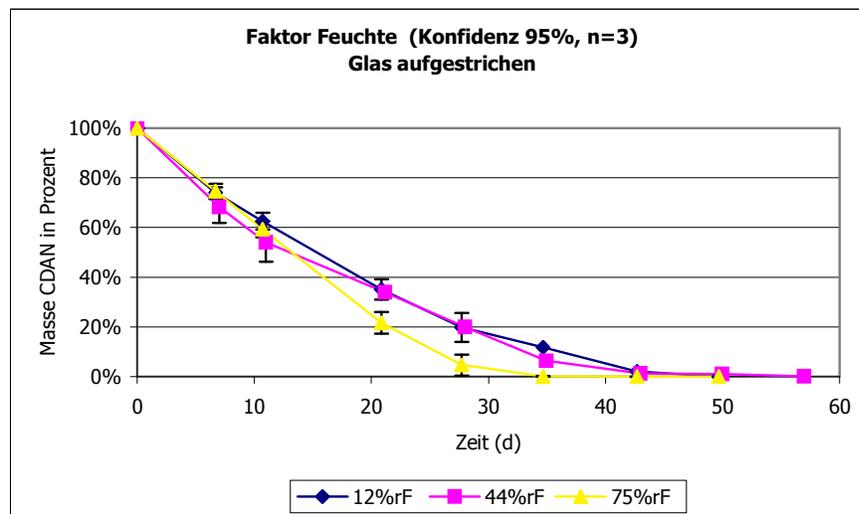


Abb. 27 : Vergleich des Einflusses unterschiedlicher rF auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas. Bei 12% rF zerbrach nach 35 Tagen einer der Probekörper. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren. Das gleiche gilt auch für 44% rF ab dem 21. Tag (Konfidenz 95%, n=3).

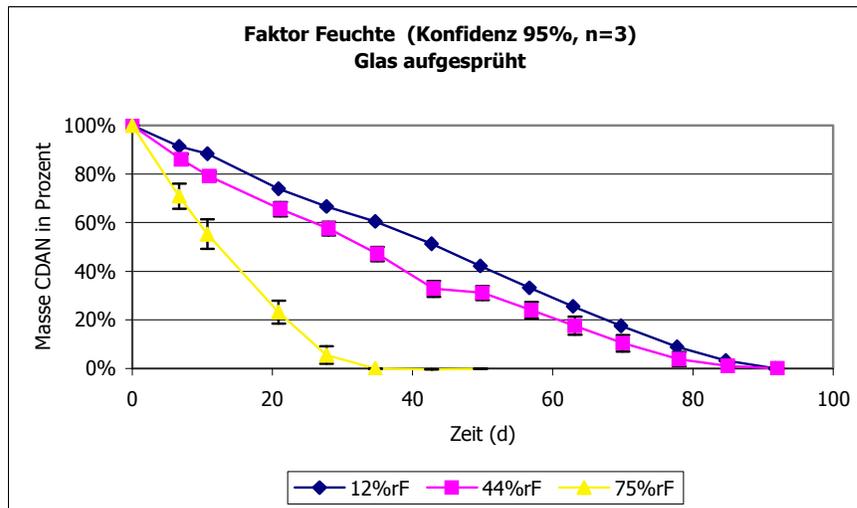


Abb. 28 : Vergleich des Einflusses unterschiedlicher rF auf die Sublimationsdauer von aufgesprühter CDAN-Schmelze auf Glas. Bei 12% rF zerbrach nach 7 Tagen einer der Probekörper. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren (Konfidenz 95%, n=3).

Faktor Feuchte, Glas aufgestrichen		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (d)		
rF (%)	<	>
12	43	50
44	43	57
75	28	43

Tab. 5 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze bei unterschiedlicher Feuchte (Konfidenz 95%, n=3).

Faktor Feuchte, Glas aufgesprüht		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (d)		
rF (%)	<	>
12	92	-
44	78	92
75	35	43

Tab. 6 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei unterschiedlicher Feuchte. Bei 12% rF ist nur die untere Grenze bekannt (Konfidenz 95%, n=3).

3.4.6.3. Beschleunigende Faktoren

Die Beschleunigung scheint bei 50°C am stärksten zu sein, gefolgt von Ventilation und Unterdruck (s. Abb. 29 und Abb. 30). Da alle drei Faktoren nicht maximal ausgeschöpft wurden (Temperatur bis zum Schmelzpunkt von 58°C, vollständiges Vakuum, stärkere Ventilation), kann ein direkter Vergleich so nicht gezogen werden. Alle drei Faktoren beschleunigen jedoch die Sublimation und verkürzen sie auf wenige Tage (s. Tab. 7 und Tab. 8).

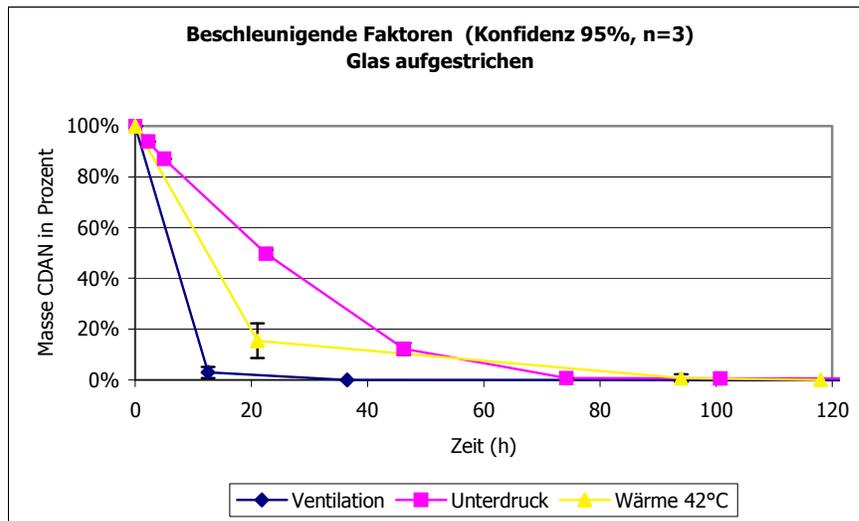


Abb. 29 : Vergleich des Einflusses der beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas (Konfidenz 95%, n=3).

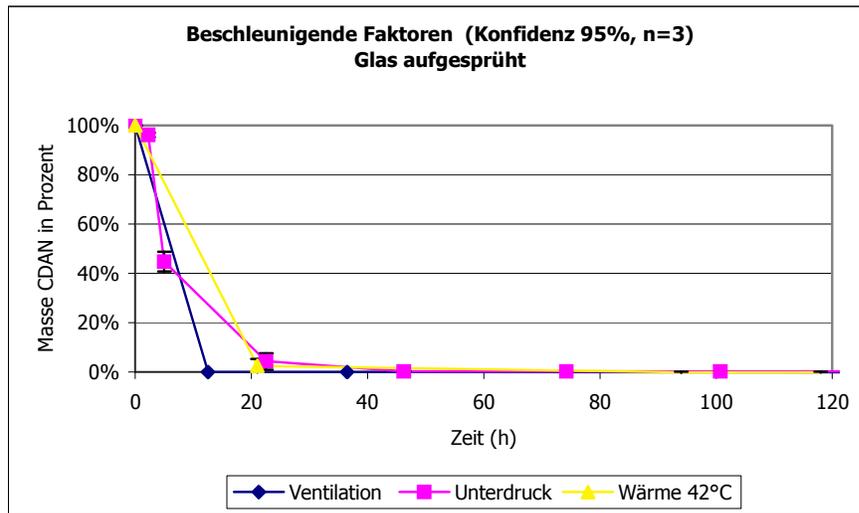


Abb. 30: Vergleich des Einflusses der beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme auf die Sublimationsdauer von aufgesprühter CDAN-Schmelze auf Glas (Konfidenz 95%, n=3).

Beschleunigende Faktoren Glas aufgestrichen		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (h)		
Faktor	<	>
Ventilation	13	36
Unterdruck	74	101
Wärme	21	94

Tab. 7 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze bei den beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme. Bei der Wärme ist die obere Grenze deutlich zu hoch. Dies liegt an einem zu langen Messabstand. Diese Tendenz gilt auch für die beiden anderen beschleunigenden Faktoren (Konfidenz 95%, n=3).

Beschleunigende Faktoren Glas aufgesprüht		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (h)		
Faktor	<	>
Ventilation	12	36
Unterdruck	23	46
Wärme	-	94

Tab. 8 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei den beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme. Auf Grund zu langer Messabstände ist bei der Wärme die untere Grenze nicht bekannt und die obere Grenze deutlich zu hoch. Auch die Werte der oberen Grenzen der beiden anderen Faktoren sind tendenziell zu hoch (Konfidenz 95%, n=3).

3.4.6.4. Verzögernde Faktoren

Bei beiden Applikationstechniken kann keine unterschiedliche Tendenz der Sublimationsgeschwindigkeit beobachtet werden (s. Abb. 31 und Abb. 32). Bei den Faktoren werden jedoch Unterschiede deutlich: Das Gefrieren der Probekörper verzögert die Sublimation am meisten, gefolgt von Sättigen und Kühlen. Wobei nach 100 Tagen sowohl beim Gefrieren, als auch beim Sättigen ein Verlust von ungefähr 10% aufgezeichnet wurde. Beim Kühlen waren zu diesem Zeitpunkt von der aufgestrichenen Schmelze schon mehr als 50% und von der aufgesprühten schon mehr als 70% sublimiert (s. Tab. 9 und Tab. 10). Die Sublimation wird also durch ein Abkühlen von 5-10°C auf -15 bis -20°C ($\Delta T=20-30^{\circ}\text{C}$) um das fünf- bis siebenfache verzögert.

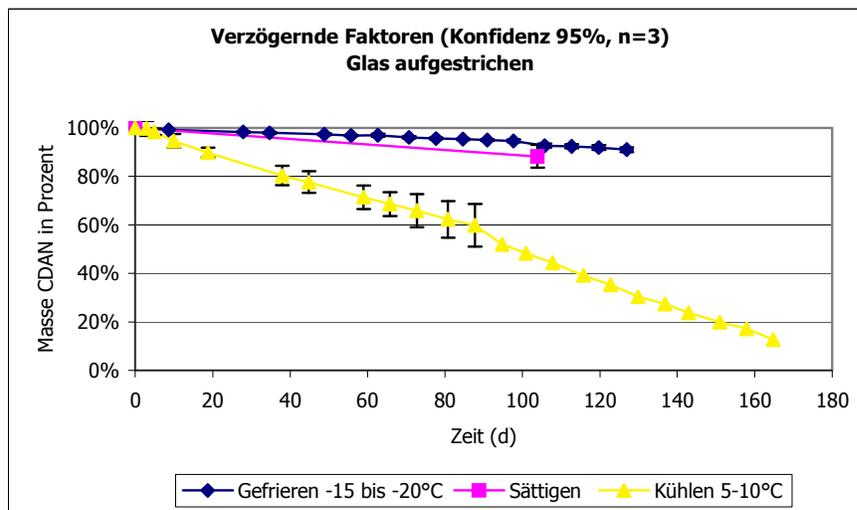


Abb. 31 : Vergleich des Einflusses der verzögernden Faktoren Kühlen, Gefrieren und Sättigen auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas. Von der ursprünglichen CDAN-Masse der gefrorenen Probekörper war nach 127 Tagen noch 91% vorhanden. Bei der Sättigung waren es nach 104 Tagen noch 88% und bei den gekühlten Probekörpern nach 165 Tagen noch 13%. Einer der gekühlten Probekörper zerbrach nach 95 Tagen. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren (Konfidenz 95%, $n=3$).

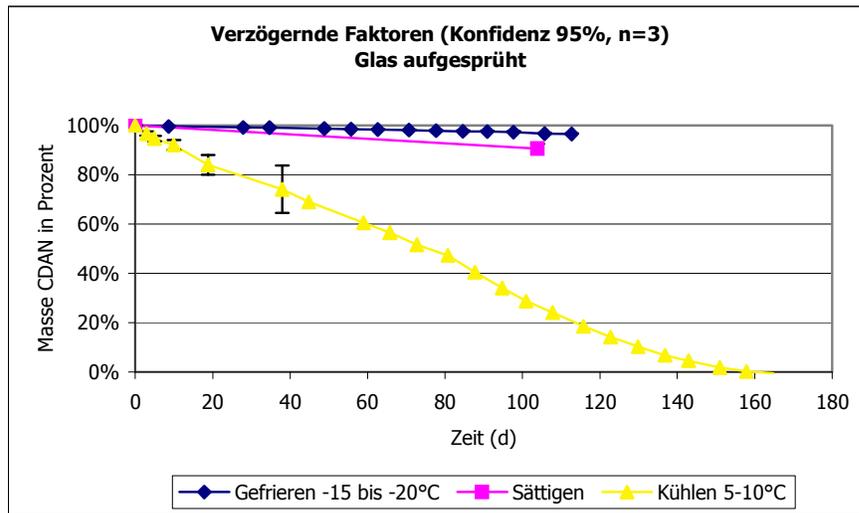


Abb. 32 : Vergleich des Einflusses der beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme auf die Sublimationsdauer von aufgesprühter Schmelze auf Glas. Von der ursprünglichen CDAN-Masse der gefrorenen Probekörper war nach 113 Tagen noch 96% vorhanden. Beim Sättigen waren es nach 104 Tagen noch 90%. Einer der gekühlten Probekörper zerbrach nach 45 Tagen. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren (Konfidenz 95%, n=3).

Verzögernde Faktoren Glas aufgestrichen	
Masse CDAN nach 100 Tagen in Prozent	
Faktor	Prozent (%)
Gefrieren (-15 bis -20°C)	92%
Sättigen	88%
Kühlen (5-10°C)	48%

Tab. 9 : Für die untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze unter Einfluss verzögernder Faktoren können keine Angaben zur Sublimationsdauer gemacht werden (Konfidenz 95%, n=3).

Verzögernde Faktoren Glas aufgesprüht	
Masse CDAN nach 100 Tagen in Prozent	
Faktor	Prozent (%)
Gefrieren (-15 bis -20°C)	96%
Sättigen	90%
Kühlen (5-10°C)	29%

Tab. 10 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei den verzögernden Faktoren tiefe und niedere Temperatur, sowie Sättigen. Da die Sublimationskurven unter Einfluss tiefer Temperatur und Sättigung nicht abgeschlossen sind, können keine Angaben zu deren Sublimationsdauer gemacht werden (Konfidenz 95%, n=3).

3.4.6.5. Einfluss der Substrate

Bei den Substraten lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Applikationstechniken erkennen: die Kurven der aufgesprühten Schmelze verlaufen alle ähnlich. Bei der aufgestrichenen Schmelze gibt es sowohl in den Kurvenverläufen, als auch in der Sublimationsdauer, grössere Unterschiede (s. Tab. 11 und Tab. 12). Bei allen Substraten sublimiert das aufgestrichene CDAN fast doppelt so schnell wie das aufgesprühte. Dies könnte jedoch nicht nur an der Applikationsform, sondern auch an der Applikationsmenge liegen, welche bei der Sprühschicht meist grösser war (s. Anhang 2.01). Beim aufgestrichenen CDAN verlief die Sublimation bei Keramik und Balsaholz fast identisch, und auch Knochen lag im selben Bereich. Die Sublimation von Glas und Eisen verlief zu Beginn ähnlich, wobei Eisen nach 35 Tagen stagnierte. Bei der Baumwollgaze verlief die Sublimation am gleichmässigsten und am langsamsten (s. Abb. 33). Beim aufgesprühten CDAN waren sich hingegen die Baumwollgaze und das Balsaholz im Sublimationsverlauf sehr ähnlich. Auch Keramik, Eisen und Knochen verliefen bis zum 50. Tag fast identisch, dann stagnierte die Sublimation beim Knochen. Dies liegt wohl am Fehlen eines Probekörpers. Beim Glas konnte die längste Sublimationsdauer beobachtet werden (s. Abb. 34).

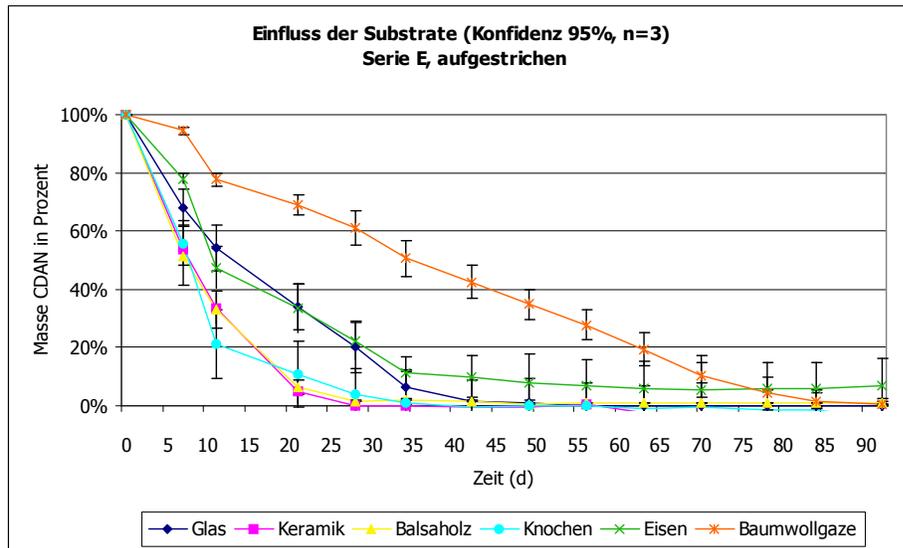


Abb. 33 : Vergleich des Einflusses verschiedener Substrate auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze. Beim Glas zerbrach nach 24 Tagen einer der Probekörper. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren (Konfidenz 95%, n=3).

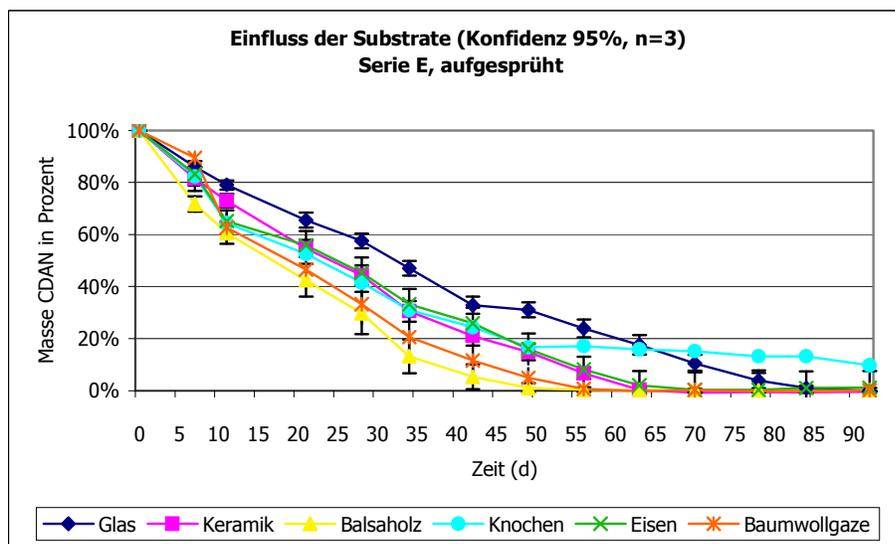


Abb. 34 : Vergleich des Einflusses verschiedener Substrate auf die Sublimationsdauer von aufgesprühter CDAN-Schmelze. Beim Knochen ging am zweiten Tag einer der Probekörper kaputt. Bei den weiteren Messpunkten wurde auf die Vertrauensintervalle verzichtet, da diese mit nur zwei Messwerten nicht mehr repräsentativ waren (Konfidenz 95%, n=3).

Faktor Substrate, Glas aufgestrichen		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (d)		
Substrat	<	>
Glas	39	53
Keramik	24	39
Balsaholz	24	46
Knochen	24	46
Eisen	39	-
Gaze	81	95

Tab. 11 : Untere und obere Grenzen der Sublimationsdauer für auf verschiedene Substrate aufgestrichene CDAN-Schmelze. Beim Eisen kann keine obere Grenze bestimmt werden, da nur die Vertrauensintervalle den Nullpunkt erreichen, der Mittelwert aber nicht (Konfidenz 95%, n=3).

Faktor Substrate, Glas aufgesprüht		
Untere und obere Grenzen der wahrscheinlichen Sublimationsdauer (d)		
Substrat	<	>
Glas	78	92
Keramik	63	78
Balsaholz	45	57
Knochen	50	-
Eisen	63	78
Gaze	50	63

Tab. 12 : Untere und obere Grenzen der Sublimationsdauer für auf verschiedene Substrate aufgesprühte CDAN-Schmelze. Beim Knochen kann keine obere Grenze bestimmt werden, da nur die Vertrauensintervalle den Nullpunkt erreichen, der Mittelwert aber nicht (Konfidenz 95%, n=3).

3.4.7. Diskussion

3.4.7.1. Art und Material der Probekörper

a.) *Physikalische Einflüsse*

Die Interpretation stellte sich als besonders schwierig heraus, da die Probekörper nebst dem CDAN auch Luftfeuchtigkeit aufnahmen und abgaben. Die hygroskopischeren Materialien wie Holz und Textil waren darauf besonders anfällig. Um diese Schwankungen zu quantifizieren, wurden Probekörper,

welche nicht mit CDAN behandelt wurde zusammen mit den behandelten Probekörpern gelagert und gewogen. Die Gewichtsschwankungen durch Feuchtigkeitsabgabe und -aufnahme zu berechnen und anschliessend auf alle Probekörper zu verrechnen, ergab eine regelmässigeren Kurve. Die Methode wird jedoch dadurch verfälscht, dass die nicht behandelten Probekörper eine offeneren Oberfläche als die behandelten hatten und dadurch nicht den gleichen Feuchtigkeitsaustausch mit der Umgebung hatten. Bei den ersten Testreihen wurden noch keine Referenzproben beigefügt.

Der Verlust mehrerer Probekörper aus Glas lag an den dünnen und zerbrechlichen Glasplättchen, welche durch bei Manipulation mit der Pinzette zerbrachen. Beim zerbrochenen Probekörper aus Knochen handelte es sich ebenfalls um sehr sprödes Material welches bei der Manipulation Schaden nahm.

b.) Chemische Prozesse

Es ist möglich, dass in den Materialien der Probekörper chemische Prozesse, wie z.B. Oxidation, stattfanden und sich das Gewicht der Probekörper deshalb veränderte.

3.4.7.2. Behandlung und Lagerung der Probekörper

a.) Applikation des CDAN

Die Masse des aufgetragenen CDAN variiert leicht. Gerade die Sprühschichten sind tendenziell leicht schwerer als die aufgestrichenen.

b.) Angewendete Menge CDAN

Es wurden nur sehr kleine Mengen CDAN verwendet. Grössere Mengen hätten wohl einen deutlicheren Sublimationsverlauf gezeigt, die Tests hätten aber mehr Zeit benötigt.

c.) Test-Behälter

Manche Tests wurden in geschlossenen Behältern durchgeführt, um klimatische Schwankungen zu vermindern und die Probekörper vor Ventilation zu schützen.

Für die Sättigung von 1l Volumen mit CDAN werden theoretisch 0.0005g benötigt (s. Tab. 13).

Die Testreihe U (5-10°C) und G (-15 bis -20°C) wurden in geschlossenen Behältern (V=0.7l) gelagert, damit sie vor Feuchtigkeitsschwankungen und Ventilation im Kühl- und Gefrierfach geschützt waren. Für die Sättigung von 0.7l braucht es theoretisch 0.00035g CDAN. Die Wägeregebnisse zeigten jedoch, dass in der Testreihe U während einer Woche ohne Öffnen, mehr als 0.01g sublimierten und während

zwei Wochen mehr als 0.02g, also das Doppelte. Auch in den erhaltenen Kurven konnte bei längeren Messabständen keine Stagnation beobachtet werden.

Das gleiche Problem bestand auch bei den Serien D (12% rF), E (44% rF) und F (75% rF). D wurde in einem Behälter mit 3.6l Volumen aufbewahrt. Theoretisch wäre dieser mit 0.0018g CDAN gesättigt. Gewogen wurde jedoch ein Verlust von 0.095g nach einer Woche. F wurde in einem Behälter mit 4.6l Volumen aufbewahrt. Die benötigte CDAN-Masse zur Sättigung würde also 0.0023g betragen. Nach einer Woche konnte auch hier ein höherer CDAN-Verlust von 0.118g gewogen werden. Noch extremer waren die Resultate von E : hier wurde in einem Behälter von ebenfalls 4.6l Volumen ein Verlust von 0.177g gemessen. Dies liegt u.a. an der grösseren Probemenge in diesem Behälter.

Die Verlangsamung der Sublimation durch das Erreichen eines Sättigungspunktes ist jedoch nicht auszuschliessen. Die theoretischen Sättigungskonzentrationen sind deshalb zu relativieren, da die Kinetik der Sublimation und Resublimation des Produktes nicht genau bekannt ist. Die Interpretation der Testserien D, E und F bleibt deshalb unsicher.

$V = 1l$
Dampfdruck CDAN: $p_i = 7.3Pa$
Gesamtdruck: $p = 101325Pa = 1.01325bar$
Molenbruch: $p_i / p = 7.3Pa / 101325 Pa = 7.2 \cdot 10^{-5}$
$N = pV / RT = 0.04mol/l$
$R = 0.083144 L \cdot bar / (K \cdot mol)$
$T = 25^{\circ}C = 298K$
$N \times p_i / p = mol\ CDAN\ im\ Behälter = 2.95 \cdot 10^{-6}mol/l$
$2.95 \cdot 10^{-6}mol/l \cdot 168g/mol = 5 \cdot 10^{-4}g/l$

Tab. 13 : Berechnung der benötigten Menge CDAN zur Sättigung eines Volumens von 1l. Dabei wurde mit dem Molenbruch und der Idealgasgleichung gerechnet. Letztere ist wohl für CDAN nicht ganz ideal, erlaubt aber trotzdem eine Annäherung.

d.) Spannung im CDAN

Bei den gefrorenen Proben konnte in der CDAN-Schicht Rissbildung beobachtet werden, diese führten nach einiger Zeit sogar zu Abplatzungen der CDAN Schicht. Diese waren bei der Sprühschicht ausgeprägter als bei der aufgestrichenen Schmelze (s. Abb. 35 und Abb. 36). Es ist möglich, dass die entstehende mechanische Spannung auf echten Objekten zu Schäden führen kann.

Abb. 35 : Rissbildung in aufgestrichener CDAN-Schmelze nach Lagerung im Gefrierfach

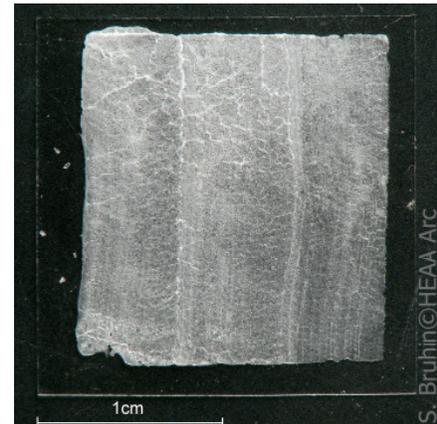
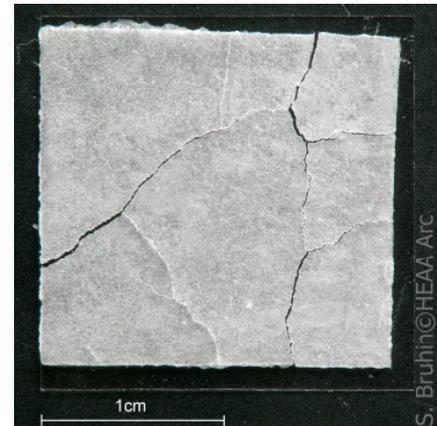


Abb. 36 : Rissbildung in aufgesprühter CDAN-Schmelze nach Lagerung im Gefrierfach



3.4.7.3. Limiten der gravimetrischen Methode

Beim Wägen müssen verschiedene Faktoren beachtet werden. Diese hängen vom Probekörper, der Waage und den Umgebungsbedingungen ab¹³⁶.

¹³⁶ Kochsiek, 1992, S.32

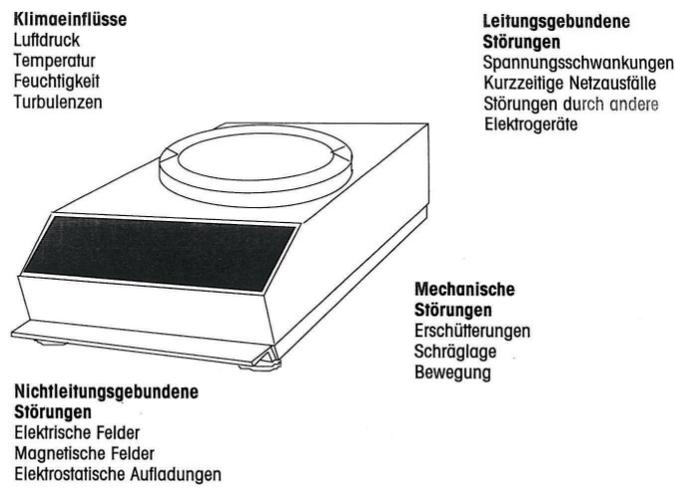


Abb. 37 : Einflussgrößen auf Waage und Wägegut

a.) Temperatur

„Zeitliche Temperaturänderungen oder –schwankungen können z.B. durch geeignete Klimatisierung des Messraums oder auch durch Nutzung eines unter der Erdoberfläche liegenden Kellerraumes reduziert werden¹³⁷.“

Die Waage befindet sich in einem klimatisch stabilen Kellerraum der Hochschule.

Der Probekörper und die Waage sollten die gleiche Temperatur haben¹³⁸. Da die Probekörper je nach Sublimationsfaktor temperiert waren, war dies nicht möglich. So wurden z.B. die gekühlten Probekörper direkt aus der Kühlbox eingewogen.

b.) Luftdruck

„Luftdruckänderungen während eines Massenvergleichs können einen Einfluss auf die Waagenanzeige haben¹³⁹ (...).“

Der Luftdruck wurde nicht überwacht. Es wurde bei geschlossenen Türen und Fenstern gewogen.

¹³⁷ Schwartz *et al.*, 2006, S.25

¹³⁸ *Ib.*

¹³⁹ *Ib.*, S.28

c.) *Luftfeuchte*

Idealerweise wird in einem eingeschränkten Feuchtebereich von 40-60% rF gewogen. „Bei niedrigeren Feuchten als 40% können statische Aufladungen auftreten (...). Bei sehr hohen relativen Feuchten (...) besteht dagegen die Gefahr der Korrosion von Waagebauteilen. (...) Darüber hinaus haben Feuchteänderungen durch Adsorption an Oberflächen stets auch einen Einfluss auf Massennormal bzw. Prüfling¹⁴⁰.“

Die Feuchte im Wägeraum wurde nicht kontrolliert, sollte jedoch den Anforderungen entsprechen.

d.) *Mechanische Einflüsse*

„Zur Reduzierung von Wägefehlern durch mechanische Einflüsse empfiehlt sich die Aufstellung der Waage auf einem stabilen, möglichst massiven Wägetisch, der direkt auf dem Boden steht oder an einer stabilen Wand befestigt ist¹⁴¹.“

Die Waage befindet sich auf einem massiven Tisch in einer Ecke des Raumes.

e.) *Luftauftriebskorrektur*

Eine Luftauftriebskorrektur musste bei der gewählten Wägemethode nicht durchgeführt werden : „Der Luftauftrieb tritt immer dann auf – und muss ggf. berücksichtigt werden -, wenn Normal und Prüfling unterschiedliche Dichten bzw. Volumina haben. Eichfähige Waagen und Gewichtsstücke sind immer auf die konventionell festgelegte Bezugsdichte $\rho_k = 8000\text{kgm}^{-3}$ justiert. Daher braucht im geschäftlichen Verkehr der Luftauftrieb nicht berücksichtigt zu werden, wenn die relative Unsicherheit $\Delta m/m \geq 10^{-4}$ beträgt. Der Wägewert kann dann unmittelbar als Massewert verwendet werden¹⁴².“

3.4.7.4. Statistische Auswertung

Da jeder Probekörper in dreifacher Ausführung vorhanden war, war es möglich, die Testserien statistisch auszuwerten. Dies bleibt jedoch die minimale Anzahl Probekörper, repräsentativer wären sieben oder mehr Probekörper. Aus praktischen, logistischen und zeitlichen Gründen war dies jedoch nicht möglich.

¹⁴⁰ *Ib.*, S.28

¹⁴¹ *Ib.*, S.34-35

¹⁴² Kochsiek, 1992, S.33

3.4.8. Schlussfolgerung zu den gravimetrischen Untersuchungen

Die gravimetrischen Testreihen dienen als Grundlage für weitere Untersuchungen (s. Kapitel 3.5). Dank der Resultate konnte der Einfluss der verschiedenen Sublimationsfaktoren beurteilt werden. Genaue Angaben zur Sublimationsdauer können nicht gemacht werden, trotzdem können die Sublimationsfaktoren verglichen und erste Interpretationen durchgeführt werden (s. Tab. 14).

Faktor	Einfluss	Durchführung	Behandlung grosser Objekte	Vorteile / Risiken
Tiefe Temperatur (-15 bis -20°C)	Verzögernd	Gefrierfach, Tiefkühltruhe	Beschränkt	Spannungen in der CDAN-Schicht
Niedere Temperatur (5-10°C)	Verzögernd	Kühlschrank, Kühlraum	Beschränkt, im Kühlraum unbeschränkt	Keine
Raumtemperatur (20°C)	Neutral	Atelier, Lager	Unbeschränkt	Objekt trocknet
Hohe Temperatur (40-58°C)	Beschleunigend	Wärmeschrank, Ofen	Beschränkt	Objekt trocknet, nicht für wärmeempfindlichen Objekte geeignet
Feuchte 12%, 44%, 75%	Neutral	Klimatisierte Behälter, Lager	Beschränkt, unbeschränkt bei klimatisiertem Lager	Feuchte kann angepasst werden, ev. in Kombination mit Temperatur.
Unterdruck	Beschleunigend	Vakuumschrank	Beschränkt	Objekt trocknet, für mechanisch instabilen Objekte ungeeignet
Ventilation	Beschleunigend	Ventilator	Unbeschränkt	Objekt trocknet, für puderigen Oberflächen ungeeignet
Sättigen	Verzögernd	Verpackung, Einschweissen	Unbeschränkt	Keine bekannten Risiken, Objekt ist nicht konsultierbar

Tab. 14 : Zusammenfassung der Interpretationen des Einflusses der Sublimationsfaktoren. Es werden auch die Kriterien betrachtet, welche beim Anwenden der Sublimationsfaktoren berücksichtigt werden sollten. Als Kriterien wurden die dimensionale Einschränkung und die Vorteile und Risiken der Faktoren bewertet. Die Frage nach der Möglichkeit, grosse Objekte zu behandeln, ist gerade bei Blockbergungen sehr wichtig.

3.5. Thermoanalytik

3.5.1. Prinzip

Die thermische Analyse bietet ein sehr breites Anwendungsgebiet. Verschiedenste thermische Ereignisse und Vorgänge können anhand von Abgabe oder Absorption von Energie, oder durch Gewichtszunahme und -abnahme beobachtet werden. Dazu gehören chemische Reaktionen und physikalische Umwandlungen, wie Sublimieren, Verdunsten und Verdampfen. Die gemessenen Veränderungen in Energie und/oder Gewicht sind, je nach Material und dessen thermischer Vergangenheit bei bestimmten Temperaturen, mehr oder weniger stark¹⁴³.

Für die kinetischen Untersuchungen stehen an der HKB zwei Geräte zur Verfügung :

Mit dem DSC (*Differential Scanning Calorimetry*¹⁴⁴) wird „*der Wärmestrom in der Probe gemessen. Damit können thermische Ereignisse erkannt werden*“¹⁴⁵.

Dabei wird der Unterschied zwischen einer Referenzprobe und der eigentlichen Probe bei gleicher Temperatur gemessen¹⁴⁶.

DSC Kurven zeigen den Wärmefluss in Abhängigkeit der Temperatur (oder Zeit) an :

$$\Delta T = q C_p / K$$

Wobei ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Referenzprobe und Probe, q die Heizrate, C_p die Heizkapazität und K der Kalibrierungsfaktor des Gerätes sind.¹⁴⁷

Mit dem TGA (*Thermogravimetric Analysis*¹⁴⁸) wird „*die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen (...)*“¹⁴⁹ „

¹⁴³ Mettler Toledo AG, TGA/DSC Produkte Broschüre, 2007, S.10 ; Schubnell, 2005a, S.2 ; Stuart, 2007, S.341

¹⁴⁴ Mettler Toledo, DSC 822e

¹⁴⁵ Mettler Toledo AG, TGA/DSC Produkte Broschüre, 2007, S.10

¹⁴⁶ Stuart, 2007, S.347

¹⁴⁷ *Ib.*, S.347-349

¹⁴⁸ Mettler Toledo, TGA/SCTA 851e

Die TGA-Kurve stellt das Verhältnis von Gewichtsverlust und Temperatur dar. Alternativ wird der Gewichtsverlust mit der Zeit verrechnet und ebenfalls im Verhältnis zur Temperatur dargestellt.¹⁵⁰

Oft werden DSC und TGA parallel durchgeführt und anschliessend verglichen.

Die Geräte verfügen über eine gasdichte Messzelle, welche mit einem definierten Gas geflutet werden kann. Diese Gasflüsse werden von der Software gesteuert. So kann z.B. von inerte zu reaktiver Gasatmosphäre umgeschaltet werden¹⁵¹.

Beide Geräte werden mit der selben STARE-Software¹⁵² bedient. Die Software erlaubt die Erstellung der Methoden, die Bedienung der Geräte und die Exportierung der Kurven.

Die Geräte wurden mit Gallium, sowie mit Aluminium und Indium kalibriert.

3.5.2. Beprobung

Es wurde mit CDAN von Merck¹⁵³ gearbeitet. Zur Beprobung wurden Tiegel aus Aluminium, 40µl, benutzt.

Schubnell empfiehlt : „*Die Probe sollte in jedem Fall nur so gross sein, dass das gewünschte Ergebnis mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden kann*“¹⁵⁴.

Erste Tests zeigten, dass sich mit dem Gewicht der Probe auch die Sublimationsdauer proportional verlängert. Deshalb wurde zuerst mit 1.0mg bis 1.5mg Probegewicht gearbeitet. Dies stellte sich jedoch als zu wenig heraus, da ein grosser Teil der Probe schon beim Aufschmelzen verdampfte. Deshalb wurden bei der definitiven Testreihe vor Proben ungefähr 2.0mg eingewogen.

¹⁴⁹ Mettler Toledo AG, TGA/DSC Produkte Broschüre, 2007, S.1

¹⁵⁰ Stuart, 2007, S.342-343

¹⁵¹ Mettler Toledo AG, TGA/DSC Produkte Broschüre, 2007, S.3

¹⁵² STARE Software, Version 8.10, Mettler Toledo, (Schweiz) GmbH, Im Langacher, 8606 Greifensee

¹⁵³ Cyclododecan zur Synthese, Merck (Schweiz) AG, Rüchligstrasse 20, CH-8953 Dietikon

¹⁵⁴ Schubnell, 2005a, S.4

Für die Wärmeleitung sollte ein optimaler Kontakt zwischen Probe und Tiegel bestehen. Deshalb wurde das CDAN zuvor im Mörser zu feinem Puder gemahlen. In den anschliessenden Testreihen wurde dieses entweder direkt analysiert, oder zuvor zu einer homogenen Schicht aufgeschmolzen.

3.5.3. Testreihen

3.5.3.1. Vorversuche

Zur Einordnung des Temperaturbereiches, in welchem die Sublimation stattfindet, wurde je eine Probe im TGA und im DSC mit einer Rate von 10K/min von 25°C auf 600°C erhitzt. Anhand der erhaltenen Kurven konnten sowohl die Sublimationsphase, als auch die Schmelztemperatur überprüft werden (s. Abb. 38 und Abb. 39). Diese entsprachen den Angaben in den Produktdatenblättern¹⁵⁵ : Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 60°C, darunter liegt die Sublimationsphase und darüber die Verdampfungsphase.

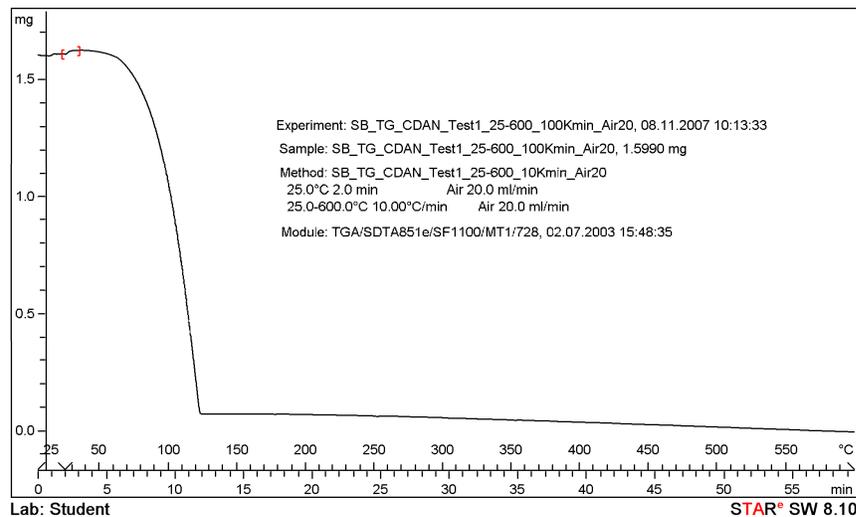
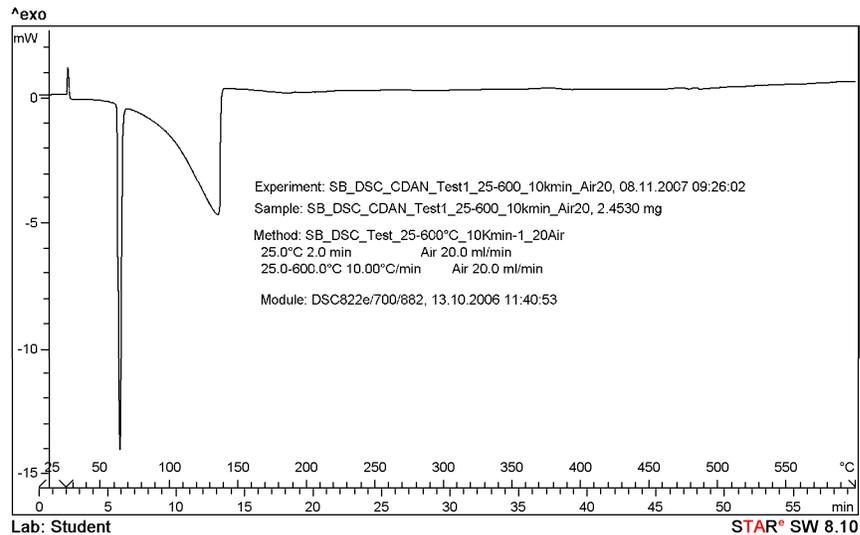


Abb. 38 : TGA Kurve von CDAN-Puder. 25-600°C, Heizrate 10K/min. Offener Aluminiumtiegel, 40µl. Gas Air, 20ml/min. Gewicht Probe, 1.5990mg (STAR Software 8.10).

¹⁵⁵ Merck, Sicherheitsdatenblatt, 2006 ; Invista, Sicherheitsdatenblatt, 2005 ; Kremer Pigmente, Sicherheitsdatenblatt, 2003



*Abb. 39 : DSC-Kurve von CDAN-Puder. 25-600°C, Heizrate 10K/min. Offener Aluminiumtiegel, 40µl.
Gas Air, 20ml/min. Gewicht Probe, 2.4530mg (STARe Software 8.10).*

Beim zweiten Vorversuch wurden die Proben zuerst auf 70°C erhitzt, damit das CDAN schmilzt und eine homogene Schicht bildet. Die Schmelzschicht hat mehr Kontaktfläche und theoretisch ein anderes Sublimationsverhalten als das Puder, da sie über weniger Oberfläche verfügt. Welche der beiden Beprobungen der Wirklichkeit am ähnlichsten ist, bleibt offen. Anschliessend wurden die Proben auf 25°C abgekühlt und dann auf 58°C aufgewärmt und während 120 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dabei wurde klar, dass die Sublimation ein zu langsamer Prozess ist, als dass das DSC ein repräsentatives Resultat bringen würde (s. Abb. 40 und Abb. 41).

Während der Schmelzphasen wurde mit einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um eine Oxidation zu verhindern. Für die Sublimationsphase wurde auf ein Sauerstoffgemisch umgeschaltet (Air).

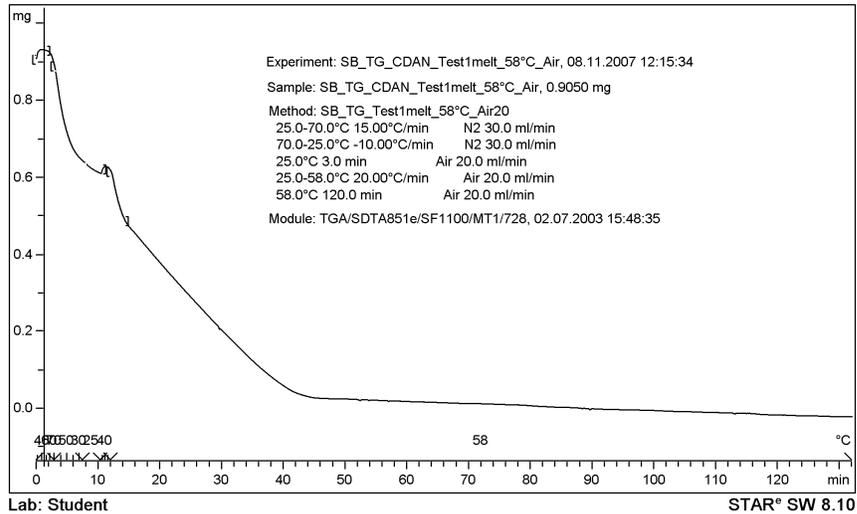


Abb. 40: TGA Kurve von geschmolzenem CDAN. Aufheizen von 25°C auf 70°C, Heizrate 15K/min, Gas N₂ 30 ml/min. Abkühlen von 70°C auf 25°C, Kühlrate 10K/min, Gas N₂, 30 ml/min. Aufheizen von 25°C auf 58°C, Heizrate 20K/min, Gas Air, 20ml/min. Konstante Temperatur von 58°C während 120min, Gas Air 20 ml/min. Offener Aluminiumtiegel, 40µl. Gewicht Probe, 0.9050mg (STARe Software 8.10).

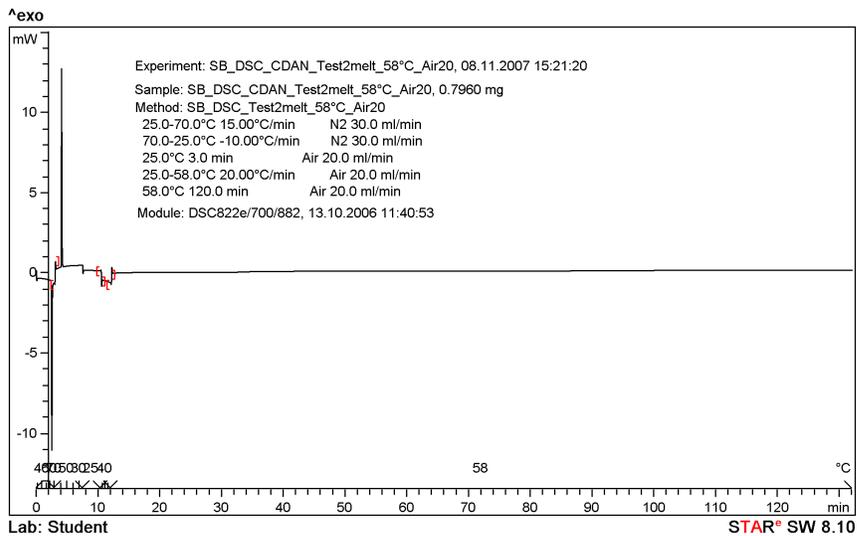


Abb. 41: DSC-Kurve von geschmolzenem CDAN. Aufheizen von 25°C auf 70°C, Heizrate 15K/min, Gas N₂ 30 ml/min. Abkühlen von 70°C auf 25°C, Kühlrate 10K/min, Gas N₂, 30 ml/min. Aufheizen von 25°C auf 58°C, Heizrate 20K/min, Gas Air, 20ml/min. Konstante Temperatur von 58°C während

120min, Gas Air 20 ml/min. Offener Aluminiumtiegel, 40µl. Gewicht Probe, 0.7960mg (STARe Software 8.10).

Zuerst mussten anhand von Messungen die besten Zeiteinstellungen für die verschiedenen Temperaturprogramme evaluiert werden. Als erste Testtemperatur wurde 58°C gewählt, da sie direkt am Schmelzpunkt liegt und die schnellste Reaktion bewirkt. Davon ausgehend wurden die weiteren Temperaturen in Schritten von 8°C bestimmt : 50°C, 42°C und 36°C. Da sowohl geschmolzenes, als auch ungeschmolzenes CDAN-Puder getestet werden sollte, und mit unterschiedlicher Sublimationsdauer gerechnet wurde, wurde zusätzlich eine Probe aus nicht geschmolzenem Puder während 120min 58°C ausgesetzt. Dabei wurde die These bestätigt, dass das geschmolzene CDAN langsamer sublimierte als das Puder (s. Abs. oben, sowie Abb. 40).

3.5.3.2. Erste Testserie TGA

Für sämtliche Temperaturen wurden Tests mit CDAN-Puder und -Schmelze durchgeführt. Die Proben wurden jeweils unmittelbar vor jedem Test vorbereitet. Diese Erste Probereihe dauerte ca. drei Monate, da manche der Messungen mehrere Tage benötigten und da Messungen wiederholt werden mussten (s. Tab. 15).

Testserie 1 (1-1.5mg)		
T (°C)	Messdauer Puder (min)	Messdauer Schmelze (min)
58	120	240
50	600	1200
42	1440	6000
36	6000	-

Tab. 15 : TGA-Messbedingungen geordnet nach Temperatur und Beprobung. Bei 36°C wurde keine Messung der Sublimation der Schmelze durchgeführt, da die Testserie abgebrochen wurde.

Bei einem ersten Evaluationsversuch wurde entdeckt, dass das Gerät nicht auf tiefe Temperaturen (0-70°C) kalibriert war. Folglich stimmten die Soll-Temperaturen nicht mit den Ist-Temperaturen überein und die Kurven waren zu ungenau für die Evaluation. Die Kalibrierung des Gerätes musste angepasst werden. Dies dauerte mehr als zwei Monate, da Standardsubstanzen bestellt werden mussten.

3.5.3.3. Zweite Testserie TGA

Da die Messungen der ersten Testreihe wiederholt werden mussten (s. Anhang 3.01), konnten folgende Verbesserungen angebracht werden:

- Während der vorherigen Messungen wurde deutlich, dass einige Tage altes, gemahlenes CDAN länger zum sublimieren brauchte als frisch gemahlenes. Dies könnte daran liegen, dass die leichter flüchtigen Teile wohl schon sublimiert waren und das restliche CDAN einen höheren Anteil an weniger flüchtigen Substanzen besass. Deshalb wurde in der zweiten Testreihe stärker darauf geachtet, dass das CDAN unmittelbar vor den Tests gemahlen wurde. Somit musste auch die Dauer der Messungen nur wenig verlängert werden (s. Tab. 16).
- In der ersten Testreihe hatten die Proben eine Masse von rund 1.5mg. Diese wurde auf 2mg erhöht, um genauere Resultate zu erhalten.
- Alle Heiz- und Kühlraten wurden auf 5K/min reduziert, um das Überheizen, bzw. Überkühlen zu verringern.

Testserie 2 (2mg)		
T (°C)	Messdauer Puder (min)	Messdauer Schmelze (min)
58	150	360
50	600	1200
42	1440	6000
36	6000	30000

*Tab. 16 : TGA-Messbedingungen
geordnet nach Temperatur und
Beprobung.*

3.5.4. Auswertung

3.5.4.1. Isokonversionelle kinetische Analyse

Die erhaltenen Kurven wurden anschliessend in die AKTS-Thermokinetics-Software¹⁵⁶ importiert und dort ausgewertet.

Es gibt verschiedene mathematische Modelle der Kinetik. Für die Art der durchgeführten Untersuchungen hat sich die modellfreie Kinetik bewährt. Mit dieser können aus DSC- und TGA-Messungen Voraussagen über das Verhalten von Reaktionen bei verschiedenen Temperaturprogrammen gemacht werden¹⁵⁷.

¹⁵⁶ AKTS-Thermokinetics-Software, Version 2.56. AKTS AG TechnoArk 3, 3960 Siders, Switzerland, www.akts.com

¹⁵⁷ Roduit, 2007, S.11 ; Jing, 2005, S.6 ; Schawe, 2003, S.13

Die Methode basiert auf dem Isokonversionsprinzip, welches besagt, dass „die Reaktionsrate bei konstantem Reaktionsfortschritt nur eine Funktion der Temperatur ist“¹⁵⁸. Folglich kann die Aktivierungsenergie unabhängig der Funktion (Temperaturprogramm) bestimmt werden. Die AKTS-Thermokinetics-Software basiert dabei auf der Differential-Methode von Friedman¹⁵⁹.

Anhand der Arrhenius-Funktion¹⁶⁰ kann der Reaktionsverlauf bei bestimmten Temperaturprogrammen prognostiziert werden. Dafür werden die Kurven übereinander gelegt und in jeder Kurve der gleiche Punkt (z.B. 20% Sublimation) markiert. Durch diese Punkte (α_i) wird eine Regressionsgerade gezogen¹⁶¹.

Um die Sublimation von CDAN auswerten zu können, werden isotherme Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dafür müssen „mindestens drei Messungen mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen gemacht werden. Empfohlen werden aber (...) vier Messungen“¹⁶².

3.5.4.2. Statistische Überprüfung

Um die Methode statistisch überprüfen zu können, wurden sieben gleiche Messungen durchgeführt. Es wurde entschieden, dies mit CDAN-Puder bei 58°C durchzuführen, da diese Messungen am kürzesten dauern (150min). Bei längeren Messungen hätte die zeitlich gesetzte Frist für eine siebenmalige Wiederholung nicht ausgereicht.

Aus dem Reaktionsfortschritt der sieben Messungen ($y = \text{Alpha}$, $x = \text{Zeit in Stunden}$) wurde anschliessend der Mittelwert, die Standardabweichung, die Konfidenz und das Vertrauensintervall berechnet (s. Abb. 43).

Beim Vergleich des Reaktionsfortschrittes der sieben Messungen mit dem Mittelwert zeigte sich, dass die zweite Messung stärker vom Mittelwert abwich als die anderen Messungen (s. Abb. 42). Zur

¹⁵⁸ Roduit, 2007, S.11

¹⁵⁹ *Ib.*

¹⁶⁰ „If the rate expression is correctly formulated, the rate constant should indeed be a constant (...). The rate constant should also be independent of time. It does, however, depend strongly on temperature. This behaviour was described by Svante Arrhenius 1895 (...) Arrhenius found that rate constants varied as the negative exponential of the reciprocal absolute temperature, that is, $k(T) = A \exp(-E_{act}/RT)$. This relationship is now known as the Arrhenius equation,(...) (Steinfeld *et al.*, 1989, S.14-15).“

¹⁶¹ Roduit, 2007, S.12-16

¹⁶² Jing, 2005, S.6-7

Überprüfung wurde nun auch der Mittelwert und das Vertrauensintervall, ohne die zweite Messung, berechnet. Dabei wurde ersichtlich, dass das Vertrauensintervall deutlich kleiner wurde (s. Abb. 43 und Abb. 44).

Es stellte sich also die Frage, ob es sich bei der zweiten Messung um einen Ausreisser handelte. Dies wurde ebenfalls statistisch überprüft. Ein Ausreissertest (basierend auf untere und obere Quartile, Sigma = 3) zeigte, dass bei der zweiten Messung nur 78.25% der Messwerte keine Ausreisser waren. Bei der ersten, vierten, fünften und siebten Messung waren rund 100% der Messwerte keine Ausreisser. Die dritte und sechste Messungen wiesen mit 96.33% und 93.58% ebenfalls eine leichte Ausreisser-Tendenz auf (s. Tab. 17).

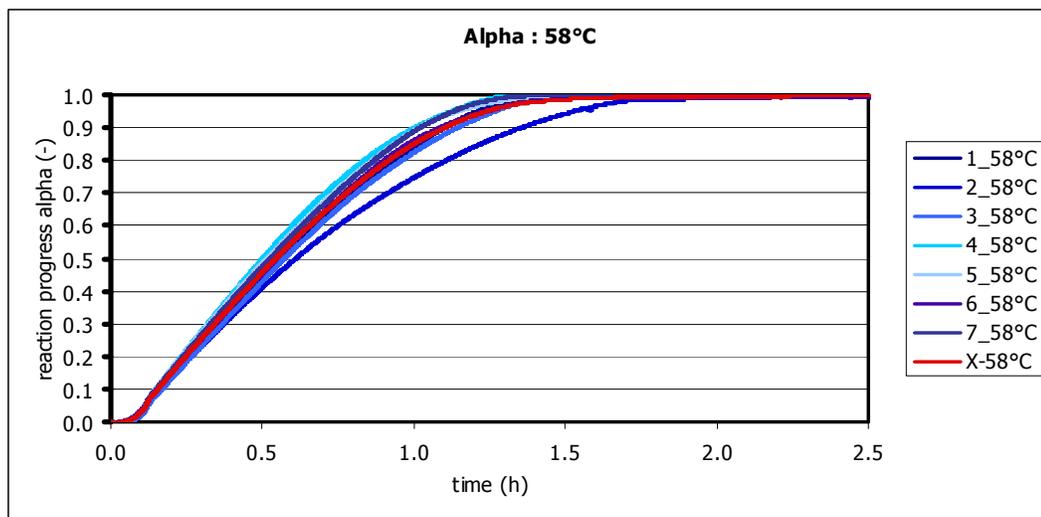


Abb. 42 : Vergleich der sieben Reaktionsfortschrittskurven bei 58°C mit dem Mittelwert (rot, Konfidenz = 95%).

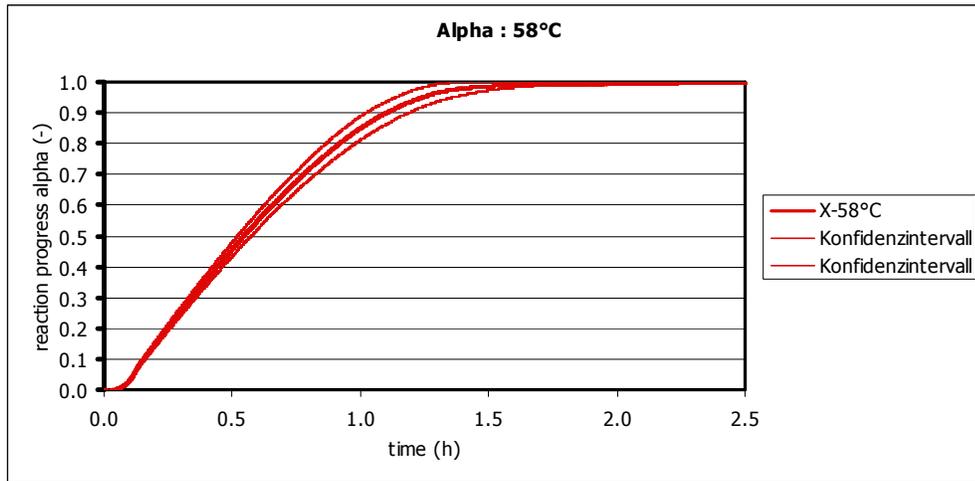


Abb. 43 : Mittelwert der sieben Messungen bei 58°C mit unterem und oberem Konfidenzintervall (n = 7, Konfidenz = 95%).

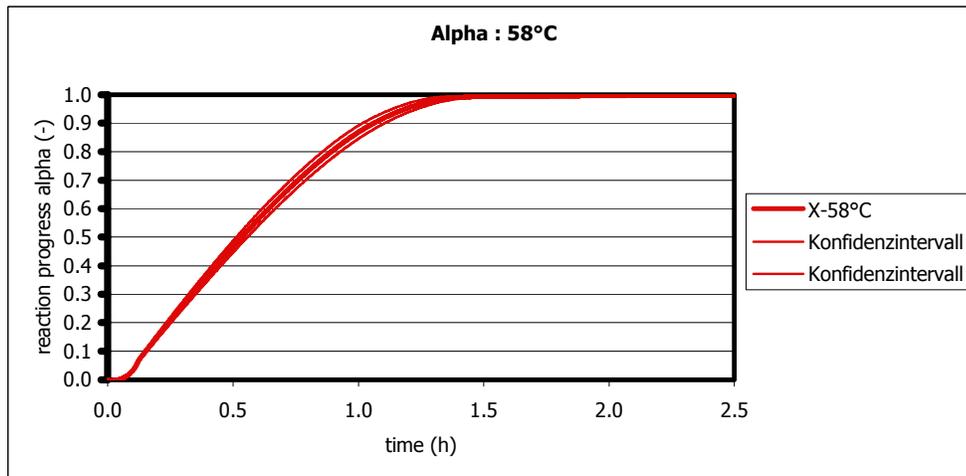


Abb. 44 : Mittelwert von sechs der sieben Messungen bei 58°C (ohne zweite Messung) mit unterem und oberem Konfidenzintervall (n = 6, Konfidenz = 95%).

Ausreissertest							
Messungen	1_58°C	2_58°C	3_58°C	4_58°C	5_58°C	6_58°C	7_58°C
Keine Ausreisser	100.00%	78.25%	96.33%	100.00%	100.00%	93.58%	99.77%

Tab. 17 : Auswertung des Ausreissertests der sieben Messungen bei 58°C. Angegeben wird der Prozentsatz der Messwerte, welche nicht dem Ausreisserkriterium (Sigma = 3) übereinstimmen.

3.5.4.3. Überprüfung der Simulationen anhand der Messwerte

Mit Hilfe spezialisierter Software (AKTS-Thermokinetics) kann der Sublimationsverlauf bei verschiedenen isothermen Temperaturen simuliert werden.

Um die Exaktheit dieser Simulationen zu überprüfen, wurden die ursprünglichen Messwerte (36, 42, 50 und 58°C) simuliert und mit den Messwerten verglichen (s. Abb. 45 und Abb. 46).

Alle Simulationen entsprachen den Messwerten. Unterschiede am Anfang der Kurve liegen wohl an der Basislinienkorrektur, welche für die Datenanalyse mit der AKTS-Thermokinetics-Software erforderlich ist.

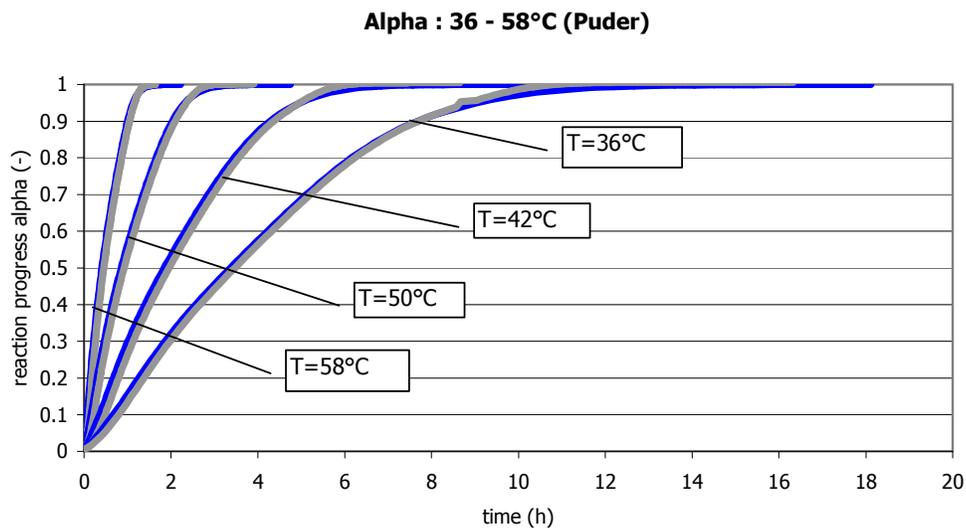


Abb. 45 : Gemessener (grau) und simulierter (blau) Reaktionsverlauf der Sublimation von CDAN-Puder bei 36, 42, 50 und 58°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

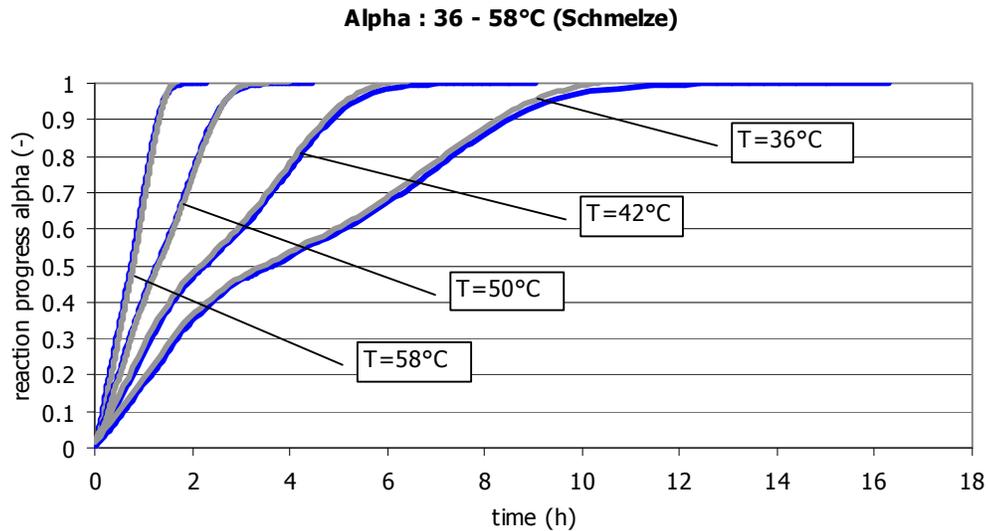


Abb. 46 : Gemessener (grau) und simulierter (blau) Reaktionsverlauf der Sublimation von CDAN-Schmelze bei 36, 42, 50 und 58°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

3.5.5. Simulation verschiedener Temperatur-Situationen

3.5.5.1. Temperaturen von -10 bis 50°C

Zuerst wurde der Sublimationsablauf bei bestimmten Temperaturen simuliert :

Es wurden Temperaturen von -10 bis 50°C in Zehnerschritten (-10°C, 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C) gewählt. Dies entspricht dem Temperaturbereich, welchem das CDAN bei der Lagerung oder bei der beeinflussten Sublimation am wahrscheinlichsten ausgesetzt ist.

Weil die Temperatur den Reaktionsverlauf exponentiell beeinflusst, erkennt man grosse Unterschiede in der Sublimationsdauer (s. Abb. 47). Auch die logarithmische Darstellung zeigt (s. Abb. 48), dass die Sublimation mit jedem Temperaturschritt von 10°C exponentiell beschleunigt wird (s. auch Tab. 18 und Tab. 19).

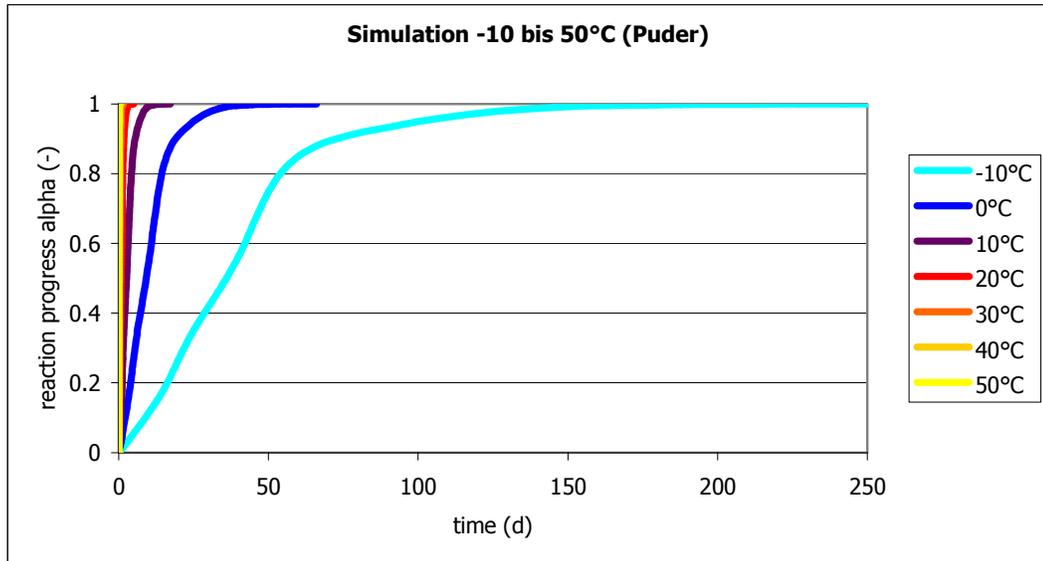


Abb. 47 : Darstellung des simulierten Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder bei isothermen Temperaturen von -10 , 0 , 10 , 20 , 30 , 40 und 50°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

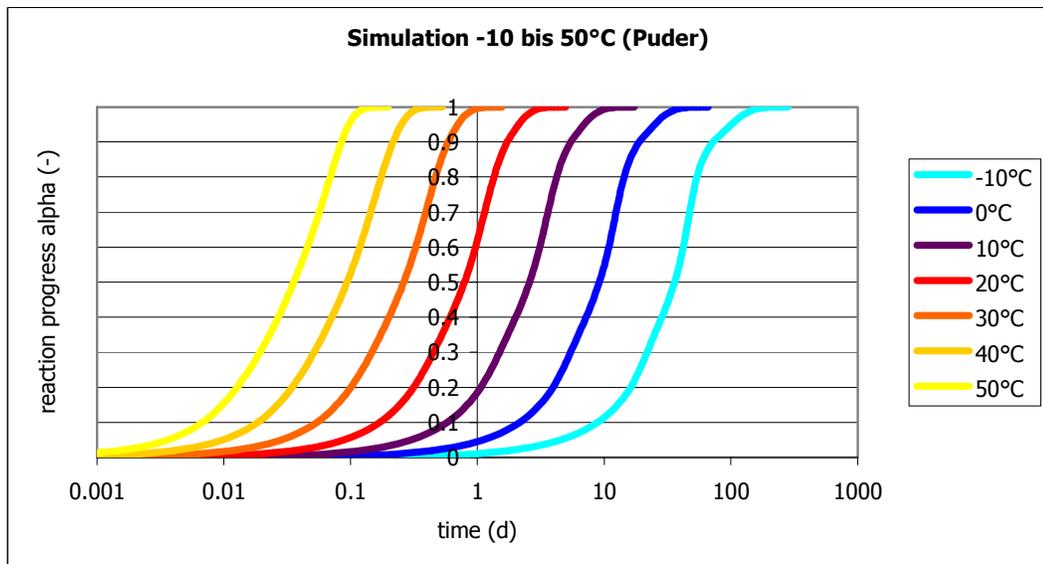


Abb. 48 : Logarithmische Darstellung des simulierten Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder bei isothermen Temperaturen von -10 , 0 , 10 , 20 , 30 , 40 und 50°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

Sublimationsdauer		
T (°C)	Zeit (d)	Faktor
50°C	0.198	2.676
40°C	0.530	2.940
30°C	1.558	3.183
20°C	4.958	3.474
10°C	17.224	3.829
0°C	65.948	4.267
-10°C	281.400	-

Tab. 18 : Sublimationsdauer bei Temperaturschritten von 10°C zwischen -10°C und 50°C. In der rechten Spalte wird der Beschleunigungsfaktor angegeben.

Sublimationsbeschleunigung ausgehend von 20°C		
T (°C)	Zeit (d)	Faktor
50°C	0.198	25.0403063
40°C	0.530	9.35772623
30°C	1.558	3.18252681
20°C	4.958	1
10°C	17.224	0.28785523
0°C	65.948	0.07517986
-10°C	281.400	0.01761899

Tab. 19 : Beeinflussung der Sublimationsgeschwindigkeit in Schritten von 10°C, ausgehend von 20°C.

3.5.5.2. Geographische Klimazonen

In der AKTS-Thermokinetics-Software sind die Klimadaten verschiedener Städte weltweit abrufbar. Die Sublimationsgeschwindigkeit kann anhand dieser Daten simuliert werden. Dies ist interessant für die Einschätzung der Sublimationsgeschwindigkeit im Freien, z.B. auf der Grabung, oder in nicht klimatisierten Räumen.

Es wurden Klimadaten verschiedener Städte, ab dem 1. August 2007, betrachtet. Vergleicht man die europäischen Städte, so bemerkt man, dass z.B. die Menge CDAN welche in Athen nach einem Monat schon fast vollständig sublimiert ist, in Oslo mehr als vier Monate braucht (s. Abb. 49). Noch grösser ist z.B. der Unterschied zwischen Riyadh und Quito : in Quito benötigt die Sublimation mehr als vier Monate, in Riyadh nur einen halben Monat (s. Abb. 50).

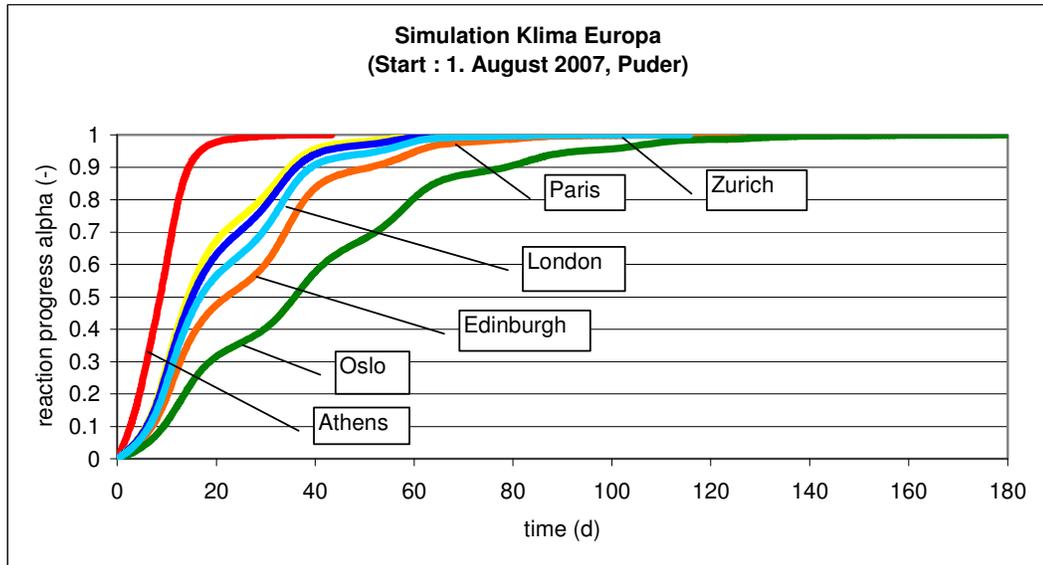


Abb. 49 : Simulation des Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder unter Einfluss der Klimawerte verschiedener europäischer Städte ab dem 1. August 2007 (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

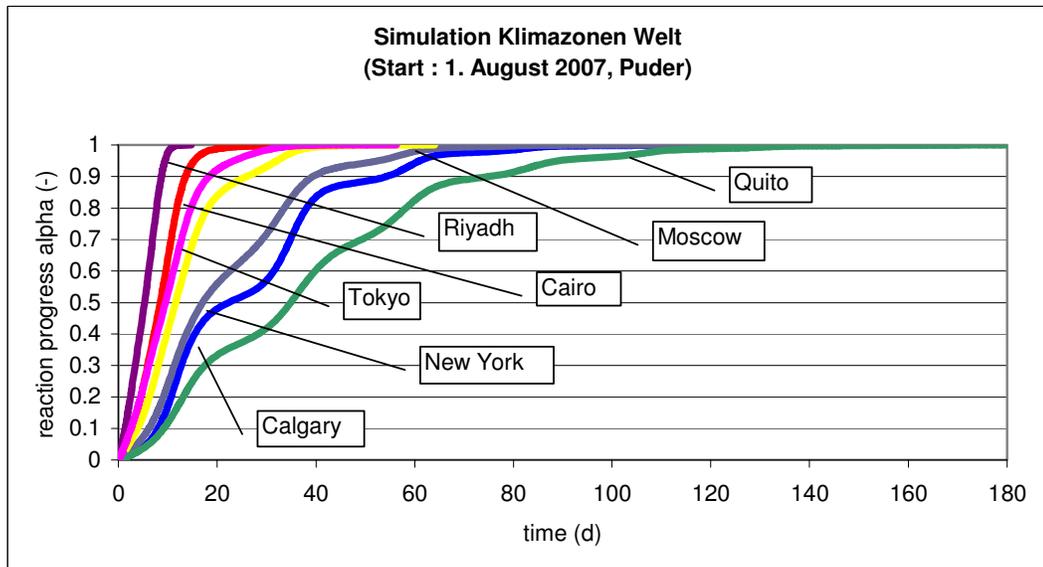


Abb. 50 : Simulation des Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder unter Einfluss der Klimawerte verschiedener Städte weltweit ab dem 1. August 2007 (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).

3.5.5.3. Labor- und Lagerklimadaten

Die AKTS-Thermokinetics-Software erlaubt es, registrierte Klimadaten (z.B. von Dataloggern) einzulesen und mit ihrer Hilfe deren die Sublimationsdauer in Räumlichkeiten wie dem Konservierungs-Restaurationlabor oder den Lagern zu simulieren.

Das Ziel war es, dies auch für das Atelier und die Lager des ADB durchzuführen. Leider war das Format der exportierten Daten nicht ins AKTS-Programm importierbar. Da die Rohdaten nicht mehr vorhanden waren, konnte dies auch nicht geändert werden. Deswegen wurden externe Klimadaten hinzugezogen (s. Abb. 52). Auch hier hatte das Programm Mühe mit dem Importieren und die Messabstände von 10min mussten numerisch durch Einerschritte (1-x) verrechnet werden. Dies repräsentiert nicht den Idealfall. Die erhaltenen Kurven geben jedoch eine Idee der Möglichkeiten, welche die Simulationen des Reaktionsverlaufs bei bereits gemessenen Klimadaten bietet (s. Abb. 51).

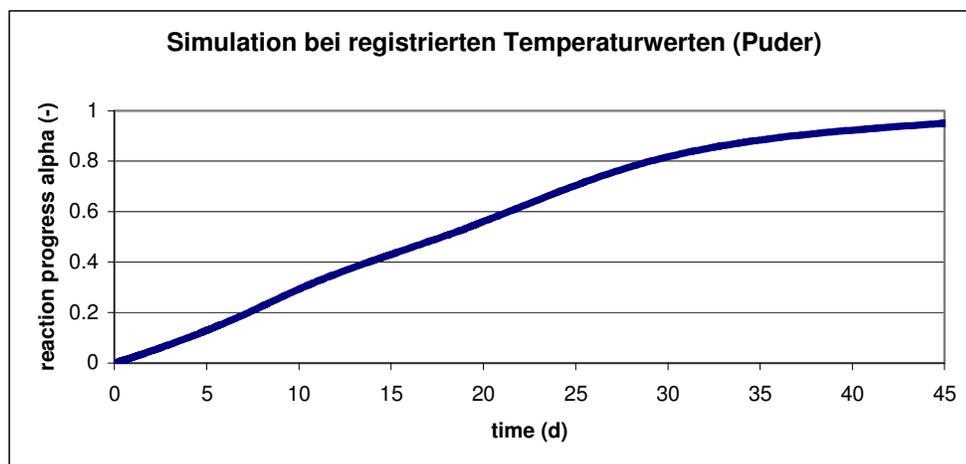


Abb. 51 : Simulation des Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder unter Einfluss registrierter Temperaturwerte

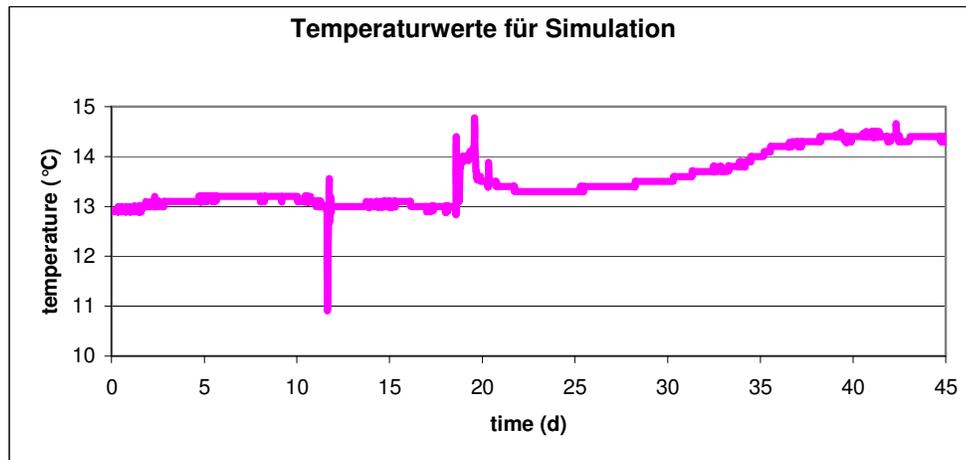


Abb. 52 : Temperaturwerte welche für die Simulation des Reaktionsablaufes verwendet wurden. Der Ursprung der Messungen bleibt anonym, es handelt sich jedoch um Räumlichkeiten in welchen Kulturgüter konserviert werden.

3.5.6. Schlussfolgerung zu der Thermoanalytik

Trotz technischer Schwierigkeiten zu Beginn, erwies sich die Thermoanalytik als hervorragend geeignete Methode zur Untersuchung des Sublimationsprozesses von CDAN, da die Sublimation ein physikalischer Phasenwechsel ist, welcher sich sowohl anhand der Kinetik, als auch anhand des Gewichtsverlustes beobachten lässt. Ausserdem bietet die AKTS-Thermokinetics-Software eine Vielzahl interessanter Simulationsmöglichkeiten, welche im Rahmen dieser Arbeit zu einem grossen Teil ausgeschöpft werden konnten. Die Simulationen bei verschiedenen isothermen Temperaturen, als auch bei geografischen und registrierten Klimadaten, bieten Interpretationsmöglichkeiten, welche auch für andere Bereiche der Konservierung-Restauration von grossem Nutzen sein können.

3.6. Schlussfolgerung : Der Sublimationsprozess und dessen Beeinflussbarkeit

Sowohl die gravimetrischen Untersuchungen als auch die Thermoanalytik eigneten sich gut zur Beobachtung des Sublimationsprozesses. Die Gravimetrie bot zwar ein weniger präzises Resultat, erlaubte jedoch auch die Untersuchung anderer Faktoren als den der Temperatur. Die Thermoanalytik erlaubte ein präziseres Resultat, welches aber schwieriger im realen Arbeitsalltag umzusetzen ist.

Beide Untersuchungen zeigten, dass externe Faktoren das Sublimationsverhalten von CDAN stark beeinflussen können. Verglichen mit der Sublimationsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur kann diese

durch Beeinflussung der Temperatur, der Ventilation, des Raumvolumens und des Druck verzögert oder beschleunigt werden. Dabei ist eine Verzögerung um das über Fünfzig-Fache oder eine Beschleunigung um das über Fünfundzwanzig-Fache möglich. Theoretisch ist es also möglich, die CDAN-Schicht auf einem Objekt in wenigen Stunden bis Tagen zu entfernen oder von mehreren Monaten bis Jahren zu erhalten. Je nach Empfindlichkeit des Objektes können jedoch nicht alle Faktoren ausgeschöpft werden, da sie mit Wärme, Ventilation und/oder Trocknung verbunden sind.

Bei den Resultaten handelt es sich trotzdem nur um Orientierungswerte, da es selten möglich ist, alle Faktoren zu kontrollieren, und da auch die Anwendungsweise, die Oberfläche und die Masse der CDAN-Schicht eine wichtige, zusätzliche Rolle spielen.

4. Reinheit und Rückstände von Cyclododecan

4.1. Forschungsstand

CDAN ist für die Konservierung von grossem Interesse, weil es „reversibel“ zu sein verspricht. Trotzdem wurden immer wieder weisse Ränder und Rückstände beobachtet¹⁶³. Die Folge waren verschiedene Untersuchungen zur Überprüfung der Reinheit von CDAN, sowie zur Identifizierung der weissen Rückstände :

Stein *et al.* führten Untersuchungen mit FTIR und GC/MS durch und fanden keine Verunreinigungen in CDAN vor der Anwendung¹⁶⁴. Später testeten Caspi und Kaplan Rückstände von CDAN von Kremer ebenfalls mit FTIR und GC/MS und fanden chemische Produkte, welche CDAN zwar sehr ähnlich waren, jedoch eine doppelt so hohe molekulare Masse besaßen. Es handelte sich um Dodecacyclododecan und Hydroxydodecacyclododecan. Zusätzlich wurden Spuren von anderen Kohlenwasserstoffverbindungen wie Cyclododecen, Cyclododecanon und Cyclododecanol entdeckt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Beiprodukte der Synthese von CDAN¹⁶⁵.

Das Risiko der Entstehung von Sekundärprodukten durch Alterung oder chemische Reaktionen mit anderen Substanzen wurde bis jetzt noch nicht abgeklärt. Verschiedene Autoren äussern jedoch Bedenken im Bezug auf die Langzeitstabilität von CDAN-Rückständen im Objekt, sowie im Bezug auf chemische Interaktionen, welche CDAN und dessen Unreinheiten mit Bindemitteln, Lösungsmitteln und anderen Substanzen eingehen könnte¹⁶⁶.

¹⁶³ Maish und Risser, 2002, S.127-137 ; Caspi und Kaplan, 2001, S.119-120 ; Perkins Arenstein *et al.*, 2004, S.9 ; Im Rahmen einer Umfrage, gaben sieben von vierzehn Personen an, dass auf den Objekten nach der CDAN-Behandlung ein feiner fettartiger Schimmer oder eine weisse, flaum- oder netzartige Ablagerung zurück blieben. Diese Rückstände konnten mit Lösungsmitteln entfernt werden. Der grössere Teil der Befragten scheint sich des Risikos von CDAN-Einschlüssen bewusst zu sein und verlässt sich auf eine Kombination von visueller Kontrolle und theoretischem Wissen zur Dauer der Sublimation aus dem Innern des Materials (s. Anhang 1.04).

¹⁶⁴ Stein *et al.*, 2000, S.355-369

¹⁶⁵ Caspi und Kaplan, 2001, S.119-122

¹⁶⁶ Hangleiter *et al.*, 1995, S.390 ; Hiby, 1999, S.362 ; Geller und Hiby, 2002, S.55-53 ; Keynan und Eyb-Green, 2000 ; Neuner und Hubert, 2001, S.64

4.2. Fragestellung

Caspi und Kaplan konnten beweisen, dass CDAN einen geringen Prozentsatz an Verunreinigungen enthält¹⁶⁷. Sie führten ihre Tests mit CDAN der Firma Kremer Pigmenten¹⁶⁸ durch. Für die Versuche in dieser Diplomarbeit wurde hauptsächlich mit CDAN der Firma Merck¹⁶⁹ gearbeitet, bei den Fallbeispielen (s. Kapitel 6) kam am Ende jedoch auch CDAN von Kremer Pigmente zum Einsatz. Auffällig ist, dass die beiden Produkte einen unterschiedlichen Geruch haben. Das CDAN von Kremer Pigmente riecht stärker und hat einen mentholartigen Beigeruch. Auch die Konsistenz scheint leicht wachsartiger. Da die Reinheit des Produktes für die folgenden Tests überprüft werden musste, wurde beschlossen, das CDAN beider Marken zu analysieren. Dies führte zum ersten Teil der Fragestellung:

- Wie rein ist das CDAN ?
- Woraus sind die allfälligen Unreinheiten zusammengesetzt ?
- Gibt es Unterschiede im Reinheitsgrad des CDAN von Kremer Pigmente und Merck ?

Die eigentliche Kernfrage bezieht sich jedoch auf den Zusammenhang zwischen archäologischem Material und Rückständen. Dabei wurden folgende Fragestellungen definiert :

- Gibt es, je nach Material, Unterschiede im Vorhandensein und in der Menge der Rückstände?
- Enthalten die Rückstände nebst CDAN noch andere Verunreinigungen ?

Anhand der Resultate soll das Risiko von Rückständen nach einer CDAN-Behandlung besser eingeschätzt werden können.

4.3. Methodik

Als Erstes soll die Reinheit des CDAN der beiden Hersteller (Merck und Kremer Pigmente) durch Gaschromatographie (GC) und Gaschromatographie mit Massenspektrometer (GC / MS) überprüft werden. Die Methode wurde gewählt, da sie sowohl qualitative (chemische Zusammensetzung), als auch quantitative (Anteil der verschiedenen Stoffe) Informationen bietet.

¹⁶⁷ Caspi und Kaplan, 2001, S.119-122

¹⁶⁸ Cyclododecan, Kremer Pigmente GmbH & Co KG, Hauptstrasse 41-47, D-88317, Aichstetten

¹⁶⁹ Cyclododecan zur Synthese, Merck (Schweiz) AG, Rüchligstrasse 20, CH-8953 Dietikon

Das gewonnene Wissen über die Reinheit der Produkte dient anschliessend zur weiteren Bestimmung und Interpretation des Vorhandenseins und der Zusammensetzung von CDAN-Rückständen in verschiedenen archäologischen Materialien. Diese werden ebenfalls mit GC und teilweise mit GC / MS analysiert.

4.4. Prinzip

4.4.1. GC und GC / MS

Die Analysen wurden am Institut für Chemie- / Bioingenieurwissenschaft der ETH Zürich durchgeführt.

Die Methode eignet sich zur Identifikation von organischen Substanzen. Sie gibt sowohl Informationen über die chemische, als auch über die prozentuale Zusammensetzung einer Substanz. Die Gaschromatographie erlaubt es, die Substanzen in die verschiedenen Bestandteile aufzutrennen. Zuerst wird die zu untersuchende Probe in dem Injektor vaporisiert und durch einen inerten Gasfluss in die Kolonne geführt. Die stationäre Phase dieser Kolonne besitzt mehr oder weniger Affinität mit den verschiedenen Molekülen in der Probe. Dem entsprechend brauchen jene kürzer oder länger, um die Kolonne wieder zu verlassen. Diese Dauer wird Retentionszeit genannt und ist charakteristisch für die verschiedenen Moleküle. Anhand von Referenzmessungen werden die Retentionszeiten verglichen und eingeordnet. Das austretende Gas kann mit einem Massenspektrometer gemessen werden, welches den Mengenanteil der verschiedenen Bestandteile angibt¹⁷⁰.

4.4.2. FTIR

Die Untersuchung wurde im Laboratorium für Konservierungsforschung der Schweizerischen Landesmuseen durchgeführt.

Der normale Bereich eines Infrarot-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen 400 und 4000 cm^{-1} . Das Spektrometer enthält eine IR-Lichtquelle, die ständig den gesamten Frequenzbereich emittiert. Wird eine Probe dieser Strahlung ausgesetzt, werden durch die Absorption Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen charakteristische Schwingungen (translational, rotational und vibrational), denen Absorptionsbanden des IR-Spektrums entsprechen. Dadurch können diese identifiziert werden. Auf diesem Prinzip begründen alle

¹⁷⁰ Pancella und Bart, 1989, S.101-102; Stuart, 2007, S.269-284, 300-304

Infrarotspektrometer. Beim FTIR wird das ganze Spektrum zusätzlich über ein Interferometer erfasst. Dabei werden die Überlagerungen aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen aufgezeichnet. Durch die Fourier-Transformation, eine mathematische Transformation, wird das resultierende Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt. Dadurch kann die ganze Intensität der Lichtquelle ausgenutzt werden. Das Resultat ist ein konventionelles IR-Spektrum¹⁷¹.

4.5. Beprobung

4.5.1. Herstellung der Cyclododecan-Lösungen

Zuerst wurden 0.52%ige Lösungen von CDAN von Kremer Pigmente¹⁷² und Merck¹⁷³ in Hexan hergestellt (m/V). Aufgrund von Rückständen auf einem Objektträger aus Glas, welche bei der Extraktion im Soxhlet mit Hexan (s. Kapitel 4.6.3) nicht aufgelöst wurden, wurde der gleiche Prozentsatz an CDAN noch in Dichlormethan aufgelöst.

4.5.2. Extraktion der Cyclododecan-Rückstände aus den Probekörpern

Ursprünglich sollten die Probekörper der Gravimetrie für diese Untersuchung verwendet werden. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Rückstände waren jedoch grössere Proben von Vorteil. Deshalb wurden aus den selben Materialien wie für die Gravimetrie grössere Probekörper hergestellt. Für jedes Material gibt es eine Referenzprobe und eine Probe, welche mit CDAN behandelt wurde (s. Abb. 53). Diese wurde in flüssiges CDAN getaucht, welcher in einer Aluminiumschale auf 80°C erwärmt wurde¹⁷⁴. Anschliessend wurde die Sublimation im Ofen, während einer Woche bei 50°C, beschleunigt und durch regelmässiges Wägen kontrolliert.

¹⁷¹ Hesse *et al.*, 1987, S.27-35 ; Derrick *et al.*, 1999, S.4-15; Stuart, 2007, S.110-118

¹⁷² Cyclododecan, Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Hauptstrasse 41-47, D-88317 Aichstetten

¹⁷³ Cyclododecan zur Synthese, Merck (Schweiz) AG, Rüchligstrasse 20, CH-8953 Dietikon

¹⁷⁴ Cyclododecan zur Synthese, Merck (Schweiz) AG, Rüchligstrasse 20, CH-8953 Dietikon

Abb. 53 : Probekörper aus Keramik für die Überprüfung auf CDAN-Rückstände. Der obere Probekörper ist unbehandelt. Der untere wurde in CDAN-Schmelze getaucht.



Sowohl die behandelten Proben als auch die Referenzproben wurden jeweils 4 Stunden in der Soxhlet-Apparatur mit Hexan extrahiert (s. Abb. 54).

Abb. 54 : Aufbau der Soxhlet-Apparatur : Die Kolben mit der Lösung werden durch das Wasserbad (unten) erwärmt. Der aufsteigende Dampf kondensiert anschliessend im Kühler (Wasser aus Kühlaggregat, links) und fliesst in den Soxhlet-Aufsatz.



Die Extraktionslösungen aller Proben wurden anschliessend bei Raumtemperatur auf 1ml bis 2ml eingedampft und abgefüllt (s. Abb. 55 und Abb. 56). Dabei wurde das Gewicht der Lösung genau notiert (s. Anhang 5.02).

Abb. 55 : Eindampfen der extrahierten Lösungen in Bechergläsern



*Abb. 56 : Abgefüllte Lösungen für GC- und GC/MS-
Untersuchung*



Das Wasserbad wurde auf rund 90°C erwärmt. Dabei stellte sich die Frage, ob das CDAN bei dieser Temperatur im Lösungsmittelkreislauf mitläuft, da es sich bei dieser Temperatur verflüchtigt. Um dies zu überprüfen wurden 50mg CDAN in Hexan gelöst. Anschliessend wurde die Lösung während zwei Stunden in der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Danach wurde die gesamte Lösung im Soxhlet aufgefangen. Von drei Viertel der gesamten Lösung wurde bei Raumtemperatur das Lösungsmittel verdunstet. Im nächsten Schritt wurde das Gewicht der resultierenden CDAN-Rückstände gewogen : Sie entsprachen ebenfalls drei Vierteln der ursprünglichen 50mg CDAN. Es ging somit keine signifikante Menge an CDAN mit dem Lösungsmittelkreislauf mit.

4.5.3. Beprobung der Rückstände auf Glas

Ein Glasobjektträger wurde mit 1.5g geschmolzenem CDAN der Firma Merckbehandelt. Nach der Sublimation des Produktes bei 50°C im Ofen blieben weissliche Rückstände an der Oberfläche des Glases zurück (s. Abb. 57). Für das FTIR wurden die Rückstände von der Glasoberfläche abgeschabt. Bei der anschliessenden Extraktion im Soxhlet mit Hexan verschwanden die Rückstände ebenfalls nicht. Auch im Dichlormethanbad liessen sich die Rückstände erst nach einer Ultraschallbad-Behandlung lösen. Es stellte sich nun die Frage, ob es sich bei den Rückständen um Verunreinigungen aus dem CDAN handelte oder um ein anderes Produkt. Im Falle von Verunreinigungen aus dem CDAN würde dies bedeuten, dass auch im vorhergehenden Test nicht alle Rückstände mit Hexan herausgelöst wurden.

*Abb. 57 : Rückstände auf Glas nach beschleunigter
Sublimation und Extraktion in Hexan (oben), sowie
Referenzprobe (unten).*



4.6. Untersuchungen

4.6.1. Überprüfung der Reinheit von Cyclododecan

Nachdem mit dem GC / MS in den 0.52%-Lösungen beider CDAN-Marken keine typischen Verunreinigungen detektierte, wurde eine 5%-Lösung in Dichlormethan hergestellt und ebenfalls getestet. Auch hier wurden keine Verunreinigungen bestimmt.

Bei der ersten Messung des CDAN von Merck wurde jedoch Glycerin detektiert. Der Ursprung dieser Verunreinigung ist unklar. Im Bereich zwischen 12 und 14 Minuten Retentionszeit zeichnete das GC / MS mehrere Peaks auf. Es handelte sich dabei u. a. um Pentan. Die selben Peaks wurden jedoch auch im reinen Lösungsmittel (Hexan) gemessen wurden. Sie stammen also von Verunreinigungen im Lösungsmittel oder aus der Säule des Chromatographen.

4.6.2. Überprüfung verschiedener archäologischer Materialien auf Cyclododecan-Rückständen

In allen mit CDAN behandelten Probekörpern, ausser Glas, konnten CDAN-Rückstände bestimmt werden. Diese variierten bei den mit CDAN behandelten Proben zwischen 0.17mg (Textil) und 16.93mg (Eisen). Auffällig war ausserdem, dass auch in allen Referenzproben, ausser Holz und Glas, ebenfalls CDAN-Rückstände gefunden wurden. Bei Knochen war die Masse mit 14.56mg so gross wie beim behandelten Probekörper und bei Eisen mit 24.11mg sogar noch grösser. Eine Kontamination der Probekörper während der Anwendung des CDAN, z.B. durch Spritzer, ist nicht ganz auszuschliessen. Es könnte jedoch auch sein, dass die Proben erst im Wärmeschrank durch CDAN-Dämpfe kontaminiert wurden. Dort lagen die behandelten Probekörper im oberen Teil des Schrankes, direkt unter dem Abzug. Die Referenzproben lagen im unteren Teil des Schrankes.

Bei Keramik, Holz und Textil entsprachen die Rückstände weniger als 0.02% der ursprünglich angewendeten Menge. Eisen überschritt diesen Prozentsatz mit 0.079% um das Vierfache. Bei Knochen war es mit 1.053% mehr als Fünzigfache (s. Tab. 20). Dies könnte an der höheren Porosität dieser Materialien liegen (stark korrodiertes, archäologisches Eisen ist ebenfalls sehr porös).

Spannend war auch, dass es sich im Holz, Knochen und Textil mit grosser Wahrscheinlichkeit um eben diese Rückstände handelte, welche bei der Überprüfung der Reinheit nicht bestimmt werden konnten. Folgende Rückstände wurden beobachtet: Cyclododecan (96-98% Wahrscheinlichkeit), Cyclododecanon (91% Wahrscheinlichkeit), sowie Dodecenol (86% Wahrscheinlichkeit) oder Tetradecenol (91% Wahrscheinlichkeit). Bei Cyclododecanon variierte die Masse bei den mit CDAN

behandelten Proben zwischen 0.13mg (Keramik) und 0.22mg (Textil). Dies entsprach bei der Keramik 0.002% der ursprünglich angewendeten Masse an CDAN, bei Knochen 0.12% und bei Textil 0.16% (s. Tab. 21). Ob diese Stoffe schon von Anfang an im CDAN enthalten waren, und wegen ihrem geringen Prozentsatz in den oben getesteten Lösungen nicht entdeckt wurden oder ob sie erst auf den Probekörpern oder bei der Anwendung (Schmelze) entstanden sind, bleibt unklar. Ihr ähnliches Verhältnis zur ursprünglich angewendeten Menge CDAN deutet eher auf Ersteres hin.

Cyclododecan-Rückstände			
Probe	Angewendet (mg)	Rückstände (mg)	Prozent (%)
Glas Referenz	0	Nicht nachweisbar	
Glas CDAN	1522.6	Nicht nachweisbar	
Keramik Referenz	12	0.11	
Keramik CDAN	1514.8	1.09	0.016
Holz Referenz	4.7	Nicht nachweisbar	
Holz CDAN	722.2	2.64	0.019
Knochen Referenz	0	14.56	
Knochen CDAN	7335.9	14.35	1.053
Eisen Referenz	0	24.11	
Eisen CDAN	466.4	16.93	0.079
Textil Referenz	0.5	< 0.02	
Textil CDAN	7288.8	0.17	0.013

Tab. 20 : Mit GC gemessene CDAN-Rückstände in verschiedenen Materialien im Verhältnis zur ursprünglich angewendeten Masse (GC Typ 6890, FiD, Säule : HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan, Nominal length = 30m, Nominal diameter = 250µm, Nominal film thickness = 0.5µm, Split ratio = 50:1, Initial temp = 250°C, Start Temperatur = 80°C, 0.5min bei 80°C, Aufheizen auf 280°C, Heizrate = 20°C/min, 5min bei 180°C)

Cyclododecanol-Rückstände		
Material	Rückstände (mg)	Prozent (%)
Keramik	0.13	0.002
Knochen	0.16	0.012
Textil	0.22	0.016

Tab. 21 : Mit GC gemessene Cyclododecanol-Rückstände in Keramik, Knochen und Textil im Verhältnis zur ursprünglich angewendeten CDAN-Masse.

4.6.3. Identifikation von Rückständen auf Glas

Das FTIR Spektrum deutet sowohl auf ein Paraffinwachs (Referenz: Cosmoloid H80 Wachs), als auch auf Polyethylen hin, wobei letzteres ähnlicher scheint (s. Anhang IV). In diesem Fall handelt es sich wohl um eine Verunreinigung durch gelöste Stoffe aus dem Werkzeug (ev. Plastikpipette). Falls es sich um Paraffin handelt, so könnte dies eine Verunreinigung im CDAN sein. Mit dem GC/MS konnten die Rückstände ebenfalls nicht genau bestimmt werden. Auch hier kann nur gesagt werden, dass es sich um ein langkettiges Alkan handelt.

4.7. Schlussfolgerung: Das Risiko von CDAN-Rückständen

Im CDAN beider Marken konnten keine Rückstände bestimmt werden. Erst auf den Probekörpern aus archäologischen Materialien wurden nebst Rückstände von CDAN auch Cyclododecanon, Dodecenol und Tetradecenol gefunden. Ob es sich dabei um Verunreinigen im angewendeten CDAN oder um Sekundärprodukte handelt, welche bei der Applikation oder im Kontakt mit dem Material entstanden, bleibt offen.

Die Menge der CDAN-Rückstände variierte von Material zu Material stark. In poröseren Materialien scheinen mehr CDAN-Rückstände vorhanden zu sein. Dabei handelt es sich um einen prozentualen Unterschied vom bis zu Fünzigfachen bei den Mengen der gemessenen Rückstände in den verschiedenen Materialgruppen. 1% wird dabei trotzdem kaum überschritten. Hingegen stellt sich die Frage nach der Möglichkeit einer Kontamination der Referenzproben durch CDAN-Dämpfe.

CDAN-Rückstände sind also nicht auszuschliessen und eigentlich auch kaum zu verhindern. Es handelt sich jedoch um sehr geringe Mengen, welche auch mit einer gravimetrischen Kontrolle nicht bestimmbar sind. Trotzdem handelt es sich um eine längerfristige Kontamination der Objekte mit einer fremden Substanz. Die Reversibilität des Produktes ist deshalb in der Realität mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht garantiert.

Ein weiterer interessanter Aspekt für spätere Untersuchungen wäre die Frage nach den Risiken welche von den Rückständen im Objekt ausgehen. Es wäre spannend die chemische Stabilität der Rückstände und ihren Einfluss auf das Objekt abzuklären.

5. Risiko der Verfälschung der Radiokarbon-Datierung

5.1. Rolle der Radiokarbon-Datierung in der Archäologie

Die Frage nach dem „Wann“ und somit die Datierung von Funden, ist ein wichtiger Aspekt der Archäologie und nicht immer einfach zu beantworten. Oft wird sie anhand von relativen Datierungsmethoden beantwortet (Stratigraphie, Münzen, Typologie der Funde). Seltener steht dem Archäologen jedoch auch eine absolute Datierung zur Verfügung. Diese hängt oft von Material und den zur Verfügung stehenden Mitteln ab. Die Radiokarbonatierung (^{14}C -Datierung) ist eine der bekanntesten und häufigsten, absoluten Datierungsmethoden. Sie kommt vor allem bei organischen Materialien (Holz, Holzkohle, Torf, Elfenbein, Knochen, etc.) zum Einsatz¹⁷⁵.

Bei der Probeentnahme muss darauf geachtet werden, dass das Material nicht mit fremdem Kohlenstoff kontaminiert wird. Gewisse Bergungstechniken, z.B. das Festigen mit Kunstharz, kontaminieren das Material mit sehr altem Kohlenstoff, da die Produkte aus der Petrochemie stammen, und verfälschen die ^{14}C -Datierung¹⁷⁶. Dies kann auch durch Rückstände von organischen Lösungsmitteln geschehen¹⁷⁷. Das gleiche Risiko besteht wahrscheinlich auch bei flüchtigen Bindemitteln, sofern die Sublimation nicht vollständig ist.

5.2. Forschungsstand

Ende März 2008, kurz vor dem Eintreffen meiner eigenen Resultate, wurde am 73. Jahreskongress der *Society for American Archaeology*, ein Forschungsprojekt vorgestellt, welches sich mit einer ähnlichen Problematik beschäftigte. Pohl *et al.* widmeten sich ebenfalls der Fragestellung der Verfälschung der ^{14}C -Datierung durch CDAN. Sie bedienten sich jedoch einer anderen Datierungsmethode (Beschleunigermassenspektrometrischer Nachweis, AMS) und wuschen die Proben zusätzlich vorher im Soxhlet aus¹⁷⁸.

¹⁷⁵ Lorusso und Schippa, 1995, S. 134-142 ; Stuart, 2007, S.378 ; Bowman, 1991, S.117-118 ; Treziok, 1994, S.15-16

¹⁷⁶ Hedges, 2000, S.493

¹⁷⁷ Fischer, René, Laborassistent, Radiocarbon-Labor, Physikalisches Institut der Universität Bern, mündliche Mitteilung vom 11.01.2007

¹⁷⁸ Pohl *et al.*, 2008

Sie bestätigten, dass CDAN im Sinne der ^{14}C -Datierung „tot“ ist, da es aus der Petrochemie stammt. Das CDAN hatte jedoch keinen signifikanten Einfluss auf das Alter der Proben, da es wohl durch die Vorbehandlung entfernt wurde¹⁷⁹.

Diese Resultate sind sehr wertvoll für die hier durchgeführten Untersuchungen, da die Resultate einerseits verglichen werden können und sich die Methoden andererseits ergänzen.

5.3. Fragestellung

Damit das Produkt gezielter eingesetzt werden kann, muss das Risiko der Verfälschung der ^{14}C -Datierung durch CDAN untersucht werden. Von Seiten der Abteilung Archäologie des ADB bestand ein grosses Interesse an der Abklärung dieser Risiken. Dabei standen folgende Fragen im Vordergrund :

- Verfälscht eine CDAN Behandlung die ^{14}C -Datierung auch nach der Sublimation (Einfluss von Rückständen) ?
- Kann das Alter von Funden auch durch Kontamination mit CDAN-Dämpfen, z.B. bei der Lagerung zusammen mit Objekten, welche mit CDAN geborgen wurden, verfälscht werden ?

5.4. Methodik

Um den Einfluss von CDAN auf das Alter von ^{14}C -Proben zu bestimmen, sollen Proben vor und nach der CDAN-Behandlung datiert werden. Der anschliessende Vergleich des Alters soll Aufschluss über eine mögliche Verfälschung geben.

Die Untersuchungen zur Verfälschung wurden im Labor der Universität Bern mit der konventionellen Methode durchgeführt.

5.5. Untersuchung der Verfälschung der Radiokarbondatierung durch Cyclododecan

5.5.1. Prinzip

Die ^{14}C -Datierung ist eine absolute Datierungsmethode, welche auf einem nuklearen Phänomen basiert. Kohlenstoff hat drei natürliche Isotope¹⁸⁰ : ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C . Die ersten beiden sind stabil,

¹⁷⁹ *Ib.*

während ^{14}C radioaktiv ist. Es wird in der höheren Atmosphäre durch den Effekt von kosmischer Strahlung nach und nach aus Stickstoff produziert und anschliessend zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Letzteres gelangt über die Atmosphäre und das Wasser in den biologischen Kreislauf von Menschen, Tieren und Pflanzen. Rund 99% des Kohlenstoffs auf unserem Planeten besteht aus ^{12}C , 1% aus ^{13}C und nur 10⁻¹⁰% aus ^{14}C . Dieses Verhältnis unterliegt Schwankungen, welche nicht nur in der Atmosphäre, sondern im ganzen biologischen Kreislauf stattfinden. D.h. lebende Menschen, Tiere und Pflanzen haben die gleiche Kohlenstoffzusammensetzung in sich, wie die sie umgebende Atmosphäre. Stirbt jedoch ein Organismus, so ist dieser Austausch unterbrochen und die Kohlenstoffzusammensetzung bleibt eigentlich die gleiche wie zum Zeitpunkt des Todes (bzw. des Fällens des Baumes, etc.)¹⁸¹.

Es ist jedoch bekannt, dass sich die instabilen ^{14}C -Atome nach und nach wieder durch Abgabe eines Neutrons in Stickstoff umwandeln. Die Rate dieses Zerfalls wird durch die Halbwertszeit $T_{1/2}$ ausgedrückt. Für ^{14}C beträgt diese 5730±40 Jahre. Die Halbwertszeit ist beständig und unabhängig von äusseren Faktoren. Sie ist somit zuverlässiger als jede Uhr. Kennt man den ursprünglichen ^{14}C -Gehalt in der Atmosphäre und im Biokreislauf, den aktuellen ^{14}C -Gehalt eines organischen Materials und die Halbwertszeit, so kann berechnet werden, wie alt ein organisches Material ist¹⁸².

In der Praxis ist diese Berechnung jedoch nicht ganz so einfach, da Korrekturen angebracht werden müssen :

Das Verhältnis $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ hat während der letzten tausend Jahre, wegen Variationen der kosmischen Strahlung und wegen Schwankungen der Intensität des geomagnetischen und elektromagnetischen Feldes der Erde, ständig geschwankt. Durch die Industrielle Revolution und den Einsatz von Atombomben stieg der Gehalt an ^{14}C während der letzten 200 Jahre zusätzlich sehr stark an. Deshalb müssen die Datierungen anhand einer Kalibrierungskurve korrigiert werden¹⁸³.

¹⁸⁰ Isotope desselben Elements haben die gleiche Anzahl Protonen und eine verschiedene Anzahl Neutronen.

¹⁸¹ Lorusso und Schippa, 1995, S. 134-147 ; Stuart, 2007, S.378-385 ; Bowman, 1991, S.117-130 ; Treziok, 1994, S.9-18 ; Gillespie, 1984, S.1-33 ; Wagner, 2000, S.445-463 ; Hedges, 2000, S.465-493

¹⁸² *Ib.*

¹⁸³ *Ib.*

Hinzu kommen Verfälschungen und Kontamination des Probenmaterials. Im ersten Fall kennt man den sogenannten Reservoir-Effekt, bei dem lebende Organismen alten Kohlenstoff aufnehmen, z.B. Meerestiere über gelöstes Kalkgestein. Kontamination kann z.B. durch kohlenstoffhaltiges Mineral, Erdschichten oder Wasser, Wurzelresten oder Huminsäure, aber auch Kunststoffe und andere Erdölprodukte geschehen.

Die ^{14}C -Datierung ist für die Archäologie besonders interessant, weil sie Datierungen bis zu einem maximalen Alter von ungefähr 50'000 Jahren BP (before present) ermöglicht¹⁸⁴.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Methoden zur Messung des ^{14}C -Gehaltes :

- Konventionelle Methode : Messung der von den zerfallenden Kernen ausgehenden Strahlung¹⁸⁵
- Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry AMS) : Messung des Isotopen-Verhältnis.¹⁸⁶

Erstere Methode ist älter und wird am häufigsten angewendet. Sie ist günstiger als AMS, dauert jedoch mehrere Tage, während AMS nur 10-30 Minuten dauert (exkl. der Vorbereitung der Proben). Hinzu kommt, dass die konventionelle Methode 10-15 Gramm Kohlenstoff benötigt (dies entspricht z.B. 50g Holz, 200g Knochen), für AMS genügen hingegen ein wenig 10-100 Milligramm¹⁸⁷.

5.5.2. Beprobung

Das Physikalische Institut der Universität Bern stellte bereits datiertes Holz und Zellstoff zur Verfügung. Dadurch wurde der Aufwand um die Hälfte verringert, da die Proben nur noch nach der CDAN-Behandlung zu datieren waren und so ein möglicher Einfluss des CDAN auf das Resultat der Datierung ermittelt werden konnte. Es wurden vier Proben unterschiedlichen Alters (von modern bis zur Datierungsgrenze) gewählt (s. Abb. 58). Das Zellstoff stammt aus der Papierindustrie und wird als moderne Referenzprobe verwendet.

¹⁸⁴ *Ib.*

¹⁸⁵ Gillespie, 1984, S.2-3

¹⁸⁶ Gillespie, 1984, S.2-3

¹⁸⁷ Lorusso und Schippa, 1995, S. 134-147 ; Stuart, 2007, S.378-385 ; Bowman, 1991, S.117-130 ; Treziok, 1994, S.9-18 ; Gillespie, 1984, S.1-33 ; Wagner, 2000, S.445-463 ; Hedges, 2000, S.465-493

*Abb. 58 : Proben für Radiokarbondatierung
vor der Behandlung mit CDAN*



Die vier Proben wurden mit einer Pipette komplett mit ca. 100g CDAN-Schmelze bedeckt. Danach liess man das CDAN bei 58°C im Wärmeschrank sublimieren (s. Abb. 59 bis Abb. 61)

*Abb. 59 : Holzprobe mit CDAN-Schmelze
behandelt*



*Abb. 60 : Beschleunigte Sublimation der mit
CDAN behandelten Proben im Ofen bei 50°C*



Abb. 61 : Holzprobe nach der beschleunigten Sublimation



5.5.3. Datierung der Proben

Die für die Altersbestimmung erforderliche Präparation, die Aufbereitung und die Datierung des Probematerials erfolgten im Radiocarbon-Labor des Physikalischen Institutes der Universität Bern. Dieses Labor arbeitet mit der konventionellen Methode. Die Fragestellung sowie die Resultate wurden mit den Mitarbeitern des Labors besprochen.

Im Radiocarbon-Labor wurden die Proben nach der oben beschriebenen Behandlung mit CDAN in kleine Stücke geschnitten und während fünf Tagen mehrmals abwechslungsweise in Lauge (2%) und Säure (2%)¹⁸⁸ bei 70°C gewaschen und danach bei 100°C getrocknet¹⁸⁹. Zwei der Ausgangsproben aus Holz (B-9191 und B-9190) wurden auf Grund der ersten Datierung bereits vor der CDAN-Behandlung der Säure-Base-Behandlung unterzogen und anschliessend noch einmal. Die Zellstoffproben wurde bei Datierung vor der CDAN keiner Säure-Base-Behandlung unterzogen, danach jedoch schon¹⁹⁰.

Danach wurden die Proben unter Luftabschluss im O₂-Strom zu CO₂ verbrannt. „ *Diesem CO₂ werden ca. 15cm³ STP entnommen und massenspektrometrisch auf den Gehalt an ¹³C untersucht. Der Hauptteil des aus der Probe gewonnenen CO₂ wird katalytisch unter Zugabe von H₂ zu CH₄ reduziert, dem Füllgas der Proportionalzähler zur Bestimmung der ¹⁴C-Aktivität der Probe¹⁹¹.*“

¹⁸⁸ Salzsäure 2% und Natronlauge 2% (R.Fischer, Laborassistent, Radiocarbon-Labor, Physikalisches Institut der Universität Bern, mündliche Mitteilung, 29.04.2008)

¹⁸⁹ Radiocarbon-Labor Physikalisches Institut der Universität Bern, Brief, 14.05.2008

¹⁹⁰ R.Fischer, Laborassistent, Radiocarbon-Labor, Physikalisches Institut der Universität Bern, mündliche Mitteilung, 3.06.2008

¹⁹¹ Fischer, 2007, S.1

5.6. Resultate

Die Resultate der Datierungen sind in der unterstehenden Tabelle ersichtlicht (s. Tab. 22).

B-6122	Zellulose SIGMA	
$D^{14}C = (257,5 \pm 2.7) \text{ ‰}$	$\delta^{13}C = (-24,0 \pm 0.2) \text{ ‰}$	
Zellulose Cyclododecan behandelt		
$D^{14}C = (260,0 \pm 2.9) \text{ ‰}$	$\delta^{13}C = (-24,0 \pm 0.2) \text{ ‰}$	
B-9191	Holz VIRI 2007 Sample L	2210 \pm 30 Jahre BP
$D^{14}C = (-240,9 \pm 2.2) \text{ ‰}$	$\delta^{13}C = (-25,3 \pm 0.2) \text{ ‰}$	
Holz Sample L Cyclododecan behandelt		2210 \pm 30 Jahre BP
$D^{14}C = (-240,1 \pm 2.2) \text{ ‰}$	$\delta^{13}C = (-25,4 \pm 0.2) \text{ ‰}$	
B-8739	Holz Riedberg	4150 \pm 30 Jahre BP
$D^{14}C = (-403,5 \pm 2.0) \text{ ‰}$	$\delta^{13}C = (-25,3 \pm 0.2) \text{ ‰}$	
Holz Riedberg Cyclododecan behandelt		4140 \pm 30 Jahre BP
$D^{14}C = (-402,7 \pm 1.9) \text{ ‰}$	$\delta^{13}C = (-23,1 \pm 0.2) \text{ ‰}$	
B-9190	Holz VIRI 2007 Sample K	>58'000 Jahre BP
Holz Sample K Cyclododecan behandelt		>58'000 Jahre BP

Tab. 22 : Resultate der ^{14}C -Datierungen des Radiocarbon-Labors des Physikalischen Institutes der Universität Bern. Dabei steht die ursprüngliche Datierung über der Datierung nach der CDAN-Behandlung. Links oben steht jeweils die Probennummer, wobei der Buchstabe „B“ das Labor bezeichnet, in welchem die Altersbestimmung durchgeführt wurde. In der oberen Mitte steht der Name der Probe. $D^{14}C$ bezeichnet die Abweichung der ^{14}C -Aktivität der Probe im Vergleich mit der ^{14}C Aktivität eines Eichgases in Promille. Bei der Berechnung von $D^{14}C$ werden durch Normierung auf $\delta^{13}C$ mögliche Fraktionierungen berücksichtigt. $\delta^{13}C$ gibt an wie weit es in der Natur und/oder im Labor zu einer Verschiebung in der isotonenmässigen Zusammensetzung des Kohlenstoffes, d.h. zu einer Fraktionierung gekommen ist. Rechts stehen die Altersbestimmungen. Es wird gerundet auf Jahre BP ausgedrückt¹⁹².

¹⁹² *Ib.*

5.7. Diskussion

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die CDAN-Behandlung das Alter der Proben nicht oder nur sehr schwach verändert hat (s. Tab. 22).

An dieser Stelle möchte ich die Beurteilung des Radiocarbon-Labors des Physikalischen Instituts der Universität Bern zitieren :

„Angenommen die mit dem Konservierungsmittel behandelten Proben B-8739 und B-9191 waren mit 1% Cyclododecan verunreinigt gewesen, so hätten sich daraus um 80 Jahre zu hohe Alter ergeben. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall. Bei allen Proben ist der Unterschied mit/ohne Cyclododecanbehandlung < 1 Sigma, was bei 2-5000 Jahre alten Proben einem statistischen Messfehler von ± 30 Jahren entspricht. Die gefundenen Differenzen von 0-10 Jahre lassen auf eine Verunreinigung von höchstens 0,2% schliessen. Die Messresultate werden somit durch die Cyclododecan-Behandlung nicht verfälscht¹⁹³.“

Die Diskussion soll anhand eines Vergleichs der eigenen Untersuchung und der Untersuchung von Pohl *et al.* weitergeführt werden (s. Tab. 23 und Kapitel 5.2).

¹⁹³ Radiocarbon-Labor, Physikalisches Institut der Universität Bern, Brief vom 14.05.2008

	Eigene Untersuchungen	Untersuchungen von Pohl <i>et al.</i>
Labor	Radiocarbon-Labor des Physikalischen Instituts der Universität Bern	NSF - Arizona Accelerator Mass Spectrometry (AMS) Facility, University
Methode	Konventionelle Methode : Messung der von den zerfallenden Kernen ausgehenden Strahlung	Beschleunigermassenspektrometrischer Nachweis (AMS)
Datiertes Material	Moderner Zellstoff und drei archäologische Holzproben	Behälter aus Rinde (Material auf Zellulose-Basis)
Auswaschen mit Soxhlet	Nein	Ja
Säure-Base-Vorbehandlung	Ja	Ja
Zeitpunkt der Datierung	Vor und nach der Sublimation	Vor, während und nach der Sublimation
Alter der Proben	>58'000 BP, 4150 ± 30 BP, 2210 ± 30 BP und modern	Ca. 2631 BP und modern

*Tab. 23 : Vergleich der Untersuchungen am Radiocarbon-Labor des Physikalischen Instituts in Bern und der Untersuchungen von Pohl *et al.*¹⁹⁴ zur Verfälschung der Radiokarbonatierung durch CDAN.*

Die beiden Untersuchungen ergänzen sich: Die Datierungsmethoden unterscheiden sich nicht nur in der Technologie, sondern auch in der Probemenge. Bei der AMS-Datierung werden sehr kleine Probemengen (mg) genommen. Gerade bei einem grösseren Objekt, welches mit CDAN behandelt wurde, besteht in der Praxis ein gewisser Zufallsgrad, dass eine mehr oder weniger stark kontaminierte Stelle gewählt wird. Die Beprobung für die konventionelle Methode ist hingegen destruktiver.

Da die Proben am Radiocarbon-Labor des Physikalischen Instituts der Universität Bern nicht mit dem Soxhlet ausgewaschen wurden, und ebenfalls keine Verfälschung aufwiesen, waren entweder kaum CDAN-Rückstände vorhanden oder sie wurden bei der folgenden Vorbehandlung ausgelöst. Pohl *et al.*

¹⁹⁴ Pohl *et al.*, 2008

Haben auch Proben datiert haben, bei welchen die Sublimation noch nicht abgeschlossen war und konnten ebenfalls keine Verfälschung feststellen. Deshalb liegt die Tatsache, dass keine Verfälschung stattfindet nicht zwingend an der Reversibilität des Produktes. Wahrscheinlicher ist, dass das CDAN durch die übliche Vorbehandlung mit Säuren und Basen entfernt wird. Dabei wäre es möglich, dass das apolare CDAN nicht direkt von der Säure-Base-Behandlung, sondern durch andere verseifte Stoffe die während dieser Behandlung entstehen, aus dem Holz ausgelöst wird¹⁹⁵.

Ob die Datierung mit der konventionellen Methode bei grösseren Mengen von CDAN auf den Probekörpern ohne Soxhlet-Vorbehandlung, also ohne Auslösen des verbleibenden CDAN, auch nicht verfälscht wird, ist jedoch weiterhin unsicher.

Pohl *et al.* haben mit einem modernen Objekt und einem Objekt mit einem Alter von ca. 2631 Jahren BP gearbeitet¹⁹⁶. Am Radiocarbon-Labor der Universität Bern wurde mit vier Proben gearbeitet. Die Jüngste war ebenfalls modern. Die Älteste erreichte mit mehr als 58'000 Jahren BP die Datierungsgrenze. Dazwischen lagen die Proben mit 4150 ± 30 BP und 2210 ± 30 BP. Theoretisch würde der sehr alte, „radiokarbon-tote“ Kohlenstoff im CDAN, das Alter einer ebenfalls sehr alten Probe weniger beeinflussen als das einer jüngeren Probe¹⁹⁷.

5.8. Schlussfolgerung : Das Risiko der Verfälschung der Radiokarbondatierung

Mit zwei verschiedenen Datierungsmethoden und Vorbehandlungsprozeduren wurde das gleiche Resultat erzielt : Eine Behandlung der Probekörper mit CDAN verfälscht die ¹⁴C-Datierung in beiden Fällen nicht. Das Risiko einer Verfälschung der Datierung durch CDAN ist also gering. Trotzdem sollte das Produkt mit Bedacht angewendet werden und wenn möglich Proben datiert werden, welche nicht kontaminiert sind.

¹⁹⁵ R.Fischer, Laborassistent, Radiocarbon-Labor, Physikalisches Institut der Universität Bern, mündliche Mitteilung, 3.06.2008

¹⁹⁶ Pohl *et al.*, 2008

¹⁹⁷ R.Fischer, Laborassistent, Radiocarbon-Labor, Physikalisches Institut der Universität Bern, mündliche Mitteilung, 3.06.2008

6. Fallbeispiele

6.1. Zielsetzung

Anhand der Fallbeispiele soll das gewonnene Wissen des vorausgehenden Teils der Diplomarbeit auch praktisch angewendet und überprüft werden.

6.2. Wahl der Fallbeispiele

Die Abteilung Archäologie wurde gebeten, mich bei möglichen CDAN-Bergungen zu informieren und hinzuzuziehen. So kamen mehrere Bergungseinsätze zustande. In zwei der Fälle handelte es sich um bemalten römischen Wandverputz. Im dritten Fall wurden Teile der Skelette zweier Gräber geborgen. Zusätzlich sollen noch die Resultate einer Bergung von Keramikfragmenten aus dem Jahre 2004 mit verglichen werden. Leider konnten keine Befunde mit Materialkombinationen geborgen werden. Dies hätte differenziertere Anforderungen an die Sublimationsbeeinflussenden Massnahmen mit sich gebracht.

6.3. Ausrüstung und Materialien

Am ADB stehen zwei Cyclo-Bergungs-Handkoffer zur Verfügung (s. Abb. 62). Diese enthalten jeweils :

CDAN, Baumwollgaze, Plastikpipetten, Löffel, Schere, Gipsbinden, Alufolie, Gardinenbleischnur, Heizplatte, Metall Gefäss, Topfdeckel, Latex-Schutzhandschuhe, Feinstaubmasken.

Abb. 62 : «Cyclo-Koffer» des ADB



Für die folgenden Bergungen wurde auf Grund der erwarteten Komplexität, zusätzlich folgendes Material mitgenommen (s. Abb. 63) :

Airbrush, Kompressor, Sprühpistole und Zubehör, kleine Heizplatte, Aluschalen, synthetischer Gips und Glasfaserplatten, Waage, Messbecher, Fotoentwicklerschale, Küchenpapier, Haushaltsfolie, Abfallsäcke, Schaumstoffmatten, Platten und Stangen zum Unterstechen, Kabelrolle, Photoausrüstung

*Abb. 63 : Zusätzliches Material für grössere
Blockbergungen*



6.4. Selektive Sublimation : Jegenstorf, Solothurnstrasse

6.4.1. Befund

Das Fragment römischen Wandverputzes wurde bei der Ausgrabung einer römischen Villa gefunden.

Das Objekt war an mehreren Stellen durch Wurzeln aufgebrochen. Die Wurzeln hatten sich durch das Objekt gebohrt und waren teilweise im Mörtel festgewachsen. Die bemalte Seite war nach unten orientiert und vor der Bergung nicht sichtbar (s. Abb. 64).

Abb. 64 : Wandverputzfragment in Situ



6.4.2. Auftrag

Die Fragmente sollen im Kontext geborgen werden. Die anschliessende Freilegung soll zeigen, ob und wie der Verputz bemalt ist. Ziel ist die Ermöglichung der Dokumentation einer eventuellen Bemalung und die Erhaltung des Ensembles.

6.4.3. Bergung

- Trockenreinigung der Verputzrückseite mit dem Pinsel.
- Auftragen einer CDAN-Schicht mit der Sprühpistole.



Abb. 65

- Auflegen von zwei Doppel-Lagen Baumwollgaze (je eine horizontale und eine vertikale Lage), welche ebenfalls mit der CDAN-Sprühpistole gefestigt wurden.



Abb. 66

- Isolation des CDAN mit Haushaltsfolie¹⁹⁸.



Abb. 67

- Verstärkung mit Gipsbinden.



Abb. 68

- Abtragen der umliegenden Erde und Bergung des Objektes. Dicke Wurzelstränge hatten das Objekt durchbohrt und konnten nur mühsam umgraben und abgetrennt werden.



Abb. 69

¹⁹⁸ Diese Isolation wurde vorgenommen, da bei früheren Bergungen beobachtet werden konnte, dass sich vor allem Verstärkungen mit synthetischem Gips nur schlecht vom CDAN lösen lassen. Dies könnte sowohl an einer chemischen Verbindung, als auch an einer mechanischen Verzahnung, z.B. mit freiliegender Gaze, liegen.

6.4.4. Konservatorische Massnahmen im Atelier

6.4.4.1. Freilegung und Reinigung

Die Vorderseite des Objekts wurde zuerst mit Spachtel und Pinsel freigelegt und mit einem Gemisch aus Wasser und Ethanol gereinigt. Dabei wurde die Erde angeweicht und anschliessend mit dem *Airbrush* bei geringem Druck (2bar) entfernt. Es zeigte sich, dass die einheitlich rote Bemalung nur noch stellenweise erhalten war. Ein weisser Strich unter der oberen roten Pigmentschicht diente wohl als Vorzeichnung (s. Abb. 70). Die erhaltene Pigmentschicht hatte eine gute Kohäsion und puderte nicht.



Abb. 70 : Gereinigte Vorderseite

6.4.4.2. Drehen des Blockes

Es wurde beschlossen, vor dem Drehen und der Eliminierung des CDAN's auf der Rückseite, die Vorderseite mit einem *Facing* zu verbinden, damit keine Zusammenhänge verloren gehen.

Eine Gazeschicht wurde auf die Vorderseite des Objektes aufgelegt. An den Bruchstellen wurde die Gaze in Falten gelegt, um später genug Freiraum zu haben, um die Bruchstücke bewegen und zusammenfügen zu können. Eine Kartonform schützte die Gazefalten vor dem CDAN. Dieses wurde mit der Sprühpistole aufgetragen und anschliessend mit dem Föhn eingeschmolzen (s. Abb. 71 und Abb. 72).

Abb. 71 : Besprühung der Vorderseite mit CDAN

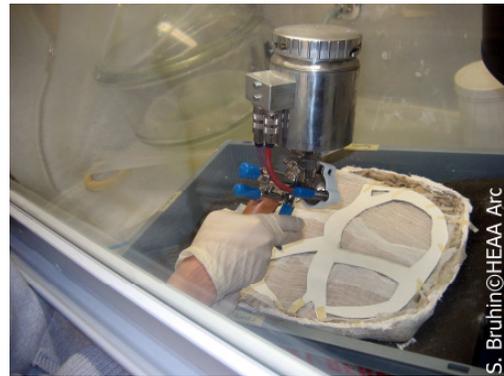


Abb. 72 : Facing aus CDAN und Baumwollgaze



Danach wurde eine Schaumstoffmatte auf die Oberfläche des Blocks gelegt und das Ganze konnte anschliessend mit Hilfe einer Plastikplatte gedreht werden. Daraufhin wurde der Gips aufgeschnitten und entfernt. Auch die Plastikfolie liess sich problemlos entfernen (s. Abb. 73).

Abb. 73 : Gedrehter Block mit äusserer CDAN-Gaze-Schicht



6.4.5. Selektive Beeinflussung der Sublimation im Atelier

6.4.5.1. Entfernung der Gaze-CDAN-Schichten.

Zuerst wurde die Sublimation bei 50°C im Wärmeschrank beschleunigt. Dieser Prozess läuft selbstständig ab und erlaubt dem Konservator während dieser Zeit anderen Aufgaben nachzugehen. Um die Sublimation des *Facings* zu verhindern, wurde Plastikfolie unterlegt. Deren Rand wurde mit Hilfe eines Heissluftgebläses¹⁹⁹ mit dem CDAN verschmolzen. Der so erhaltene, geschlossene Raum sättigte sich mit CDAN und die Sublimation wurde dadurch verzögert.

Nach 20 Stunden wurde der Block aus dem Wärmeschrank geholt. Die Plastikfolie hatte sich aufgrund der Sublimation des CDAN teilweise abgelöst. Sie wurde ganz entfernt, um das Fortschreiten der Sublimation zu beurteilen : Obwohl die Oberfläche des CDAN noch intakt schien, hatten sich die drei Anwendungsschichten (2x CDAN-Gaze, 1x CDAN-Sprühschicht) teilweise bis ganz von einander getrennt. Die oberste CDAN-Gaze-Schicht liess sich vorsichtig entfernen (s. Abb. 74). Die zweite Schicht war noch an einer Stelle mit der Spray-Schicht auf dem Objekt verbunden. Die Sublimation konnte an dieser Stelle mit dem Föhn lokal beschleunigt werden. An der Oberfläche des CDAN wurde mit dem Thermometer 50°C gemessen. Nach vier Stunden war das Voranschreiten der Sublimation schon deutlich sichtbar. Um den Warmluftstrom besser nutzen und leiten zu können, wurde dem Föhn gegenüber eine Wand aus Karton aufgestellt.



Abb. 74 : Ablösen der CDAN-Gaze-Schichten

Nach weiteren acht Stunden war die unterste Gazeschicht auch an dieser Stelle abgelöst. Durch die warme Luft war dort auch das CDAN der untersten Sprühschicht und des *Facing* sublimiert.

¹⁹⁹ Leisters®, Labor S, Leister Process Technologies, Galileostrasse 10, CH-6056 Kägiswil

6.4.5.2. Freilegen der einzelnen Fragmente

Als Folge der Manipulation war die CDAN-Schicht über den Bruchstellen des Verputzes ebenfalls gebrochen. Durch lokal beschleunigte Sublimation wurde ein Fragment nach dem anderen freigelegt (s. Abb. 75 und Abb. 76). Anschliessend konnten diese gefestigt und geklebt werden. Die Sublimation wurde mit dem Föhn beschleunigt. Die umliegenden Zonen wurden mit Haushaltfolie und Sandsäcken abgedeckt und mit Kartonwänden abgeschirmt. Je Fragment (ca. 120cm² – 220cm²) dauerte die Sublimation ca. einen Tag.



Abb. 75 : Etappen der beschleunigten Sublimation mit dem Föhn auf einem der vier grossen Fragmente

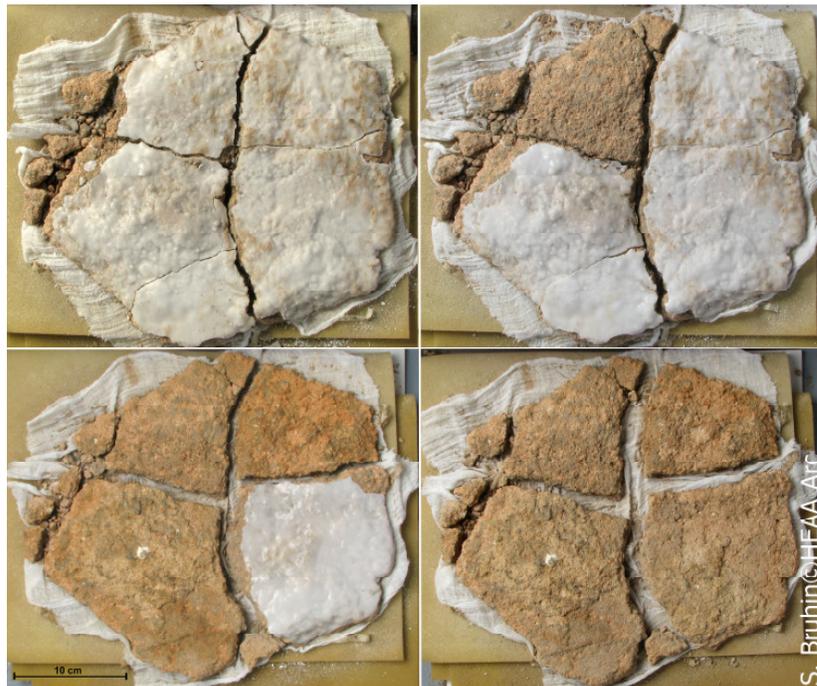


Abb. 76 : Etappen der selektiven Sublimation der vier grossen Fragmente

Es konnte jedoch nicht verhindert werden, dass auch das CDAN des *Facings* sublimierte und deshalb die Sicherung der Vorderseite verloren ging.

6.4.6. Abschluss der Behandlung

Der pulvernde Mörtel konnte anschliessend gefestigt werden. Die Bruchstellen wurden geklebt. Das Objekt konnte nun wieder auf die Vorderseite gedreht werden (s. Abb. 77).



Abb. 77 : Endzustand

6.5. Beschleunigte Sublimation : Kallnach, Hinterfeld

6.5.1. Befund

Der bemalte römische Wandverputz wurde im Bereich einer früheren Sondierung *in Situ* gefunden. Er zog sich über eine Ecke, wobei er in ein längeres und ein kürzeres Stück aufgeteilt wurde (s. Abb. 78).

Obwohl er sich noch an der Wand befand, löste er sich am oberen Rand schon fast vollständig von der Mauer und drohte abzufallen. Zwischen dem Mörtel und der Mauer hatte sich schon eine Schicht Erde von mehreren Zentimetern Dicke gebildet. Der Verputz war stark fragmentiert und die einzelnen Fragmente waren durch den Druck der Erde unterschiedlich stark nach vorne gedrückt und verschoben worden.

Während der Grabung war erkennbar, dass der Verputz polychrom bemalt war. Über die Art des Dekors konnte noch keine Aussage gemacht werden.



Abb. 78 : Wandverputz in Situ

6.5.2. Auftrag

Der instabile Befund erforderte eine Notbergung ohne weitere Freilegung. Diese sollte anschliessend im Atelier erfolgen. Sowohl Vor- als auch Rückseite sollten gereinigt und dokumentiert werden. Das Ziel war die Ermöglichung einer Studie der Motive. Über die Möglichkeit einer Montage auf einen Träger oder einer Demontage soll erst danach entschieden werden.

6.5.3. Bergung

- Sicherung des oberen Randes des Wandverputzes mit einer Brücke aus Baumwoll-Gaze und CDAN. Dabei wurde der obere Rand mit der Mauer verbunden um zu verhindern, dass er sich, durch sein Eigengewicht und die mechanischen Einflüsse der Festigung und Verstärkung, welche für die Bergung notwendig waren, nicht weiter ablöste oder sogar abfiel.



Abb. 79

- Grobe Freilegung und Reinigung des Befundes mit Spachtel und Pinsel. Mehr liess der Zustand des Wandverputzes nicht zu, da einzelne Fragmente abzufallen drohten.
- Auftragen einer CDAN-Sprühschicht.



Abb. 80

- Abtragen des unteren Bauschutttes durch die Grabungsequipe mit dem Bagger.



Abb. 81

- Freilegung des unteren Verputzrandes.



Abb. 82

- Festigung der freigelegten Stellen mit einer CDAN-Sprühschicht.



Abb. 83

- Auflegen einer Doppellage Baumwollgaze, welche ebenfalls mit einer CDAN-Sprühschicht gefestigt wurden.
- Verstärkung mit einer Kappe aus synthetischem Gips und Glasfasermatte (zwei Lagen). Unter die dritte und letzte Lage wurden aufgeschnittene Heizungsrohr-Isolationen aus Polyethylen(PE)-schaum als Verstrebung eingearbeitet.



Abb. 84

- Der gefestigte und verstärkte Block wurde drei Tage lang belassen, damit der Gips aushärten und die Koordinaten aufgezeichnet werden konnten.



Abb. 85

- Nach vier Tagen wurden die Gaze-CDAN-Brücken vom oberen Rand der Mauer abgezogen. Der Wandverputz wurde anschliessend von der Mauer abgelöst. Die durch die Ecke getrennten Stücke wurden separat geborgen. Dank der Erdschicht zwischen Mauer und Verputz ging dieser Vorgang problemlos von statten.



Abb. 86

Die Bergung in Kallnach war aus verschiedenen Gründen aufschlussreich. Das CDAN konnte nicht nur zur Bergung einer vertikalen Fläche, sondern auch zur temporären Sicherung des Befundes eingesetzt werden, um zu verhindern, dass er von der Mauer abstürzte. Generell gilt, dass CDAN auf einer gereinigten Oberfläche besser haftet, und dass deshalb die Erdschicht so stark wie möglich eliminiert werden soll. In Kallnach wurde die Erde jedoch belassen und die Haftung der CDAN-Schicht war über die lehmige Erdschicht trotzdem genügend stark, um den fragmentierten Wandverputz zusammen zu halten und abzunehmen.

6.5.4. Konservatorische Massnahmen im Atelier

6.5.4.1. Freilegung und Reinigung der Rückseite

Die Rückseite des Mörtels wurde zuerst mit Spachtel und Pinsel freigelegt. Anschliessend wurde der Mörtel mit dem *Airbrush* (Wasser) gereinigt (s. Abb. 87 und Abb. 88). Es zeigte sich, dass der Abdruck der Mauer im Mörtel erhalten war. Ausserdem wurden auch Abdrücke von Magerung, wie

Stroh, sichtbar. Diese wertvollen Herstellungsspuren wurden fotografisch dokumentiert und sollen erhalten bleiben.



Abb. 87 : Rückseite des Wandverputzes vor der Reinigung



Abb. 88 : Gereinigte Rückseite des Wandverputzes

6.5.4.2. Drehen mit Hilfe eines provisorischen Trägers

Es wurde beschlossen, den Wandverputz ein erstes Mal ungefestigt zu drehen, um zuerst die Vorderseite begutachten zu können. Dazu wurde auf der Rückseite ein provisorischer Träger aufgebaut :

- Auffüllen der Hohlstellen mit PE-Perlen oder PE-Schaum um Schlüssel mit der späteren Verstärkung zu vermeiden.



Abb. 89

- Anbringen von Säulen aus PE-Schaum, welche später entfernt werden sollen, um Löcher zu schaffen, durch welche das Wasser der nachfolgenden Reinigung abfließen kann.

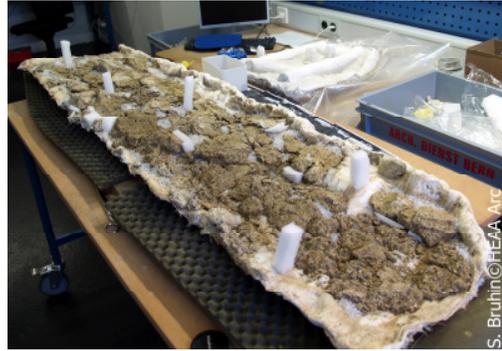


Abb. 90

- Isolation mit Plastikfolie, damit keine Verbindungen mit der Verstärkung der Rückseite entstehen können.
- Auftragen dreier Schichten von mit Glasfasermatte laminiertem, synthetischem Gips, wobei unter die dritte Schicht Verstrebungen aus aufgeschnittenen PE-Schaum-Röhren eingearbeitet wurden.
- Nach dem Aushärten des Gipses wurde die Bergung mit Spannssets gesichert und gedreht.



Abb. 91

- Abnehmen der unteren Gipskappe.



Abb. 92

6.5.5. Beschleunigte Sublimation im Atelier

6.5.5.1. Entfernung der Cyclododecan-Gaze-Schichten

Die Sublimation der oberen Schichten wurde grossflächig mit Wärmelampen (Infrarotlampe und Fotolampen) beschleunigt (s. Abb. 95). Dabei fiel auf, dass das CDAN schon unter 50°C schmolz. Dies könnte mit der Strahlung und deren Absorption durch das Produkt zusammen hängen. Ausserdem schmolzen auch die Trenn- und Trägermaterialien aus Polyethylen (PE-Schaum, -Folie und -Perlen) bei 40-45°C. Deshalb wurde nur mit Temperaturen zwischen 35 und 40°C gearbeitet (Kontrolle mit Thermometer). Die Gazeschichten konnten nach und nach von einander abgezogen werden. Dabei war noch CDAN im Gewebe enthalten, welches somit mechanisch entfernt wurde. An manchen Stellen war es notwendig, die Sublimation lokal mit dem Föhn zu beschleunigen. Die Entfernung der Gaze Schichten dauerte für das kleinere Eckstück ca. eine Woche (s. Abb. 93 und Abb. 94).

Abb. 93 : Fortgeschrittene Sublimation auf dem kleineren Eckstück des Wandverputzes (nach Beschleunigung mit Infrarot Lampe)



Abb. 94 : Kleineres Eckstück des Wandverputzes nach Entfernung der Gaze durch beschleunigte Sublimation mit Infrarotlampe



*Abb. 95 : Beschleunigte Sublimation durch Erwärmen
mit der Fotolampe*



6.5.5.2. Elimination der direkt anhaftenden Cyclododecan-Schicht

Da die CDAN-Schicht unter der Gaze schon teilweise Lücken aufwies, wurde bei der weiteren Sublimation keine direkte Strahlung oder Ventilation auf die empfindliche Oberfläche gerichtet. Eine Alufolie diente als Schutzschicht zwischen dem Objekt und der wärmenden Lichtquelle (s. Abb. 96). Dadurch fand unter der Alufolie immer noch eine Erwärmung statt. Das Objekt trocknete jedoch weniger schnell aus und war vor den Strahlen geschützt. Zusätzlich wurde es regelmässig mit Wasser besprüht. Durch diese Massnahmen war die weitere Sublimation langsamer. Es muss mit einer Zeitspanne von bis zu einem Monat gerechnet werden.

*Abb. 96 : Schutz der Oberfläche vor Licht und
Austrocknung mit Alufolie*

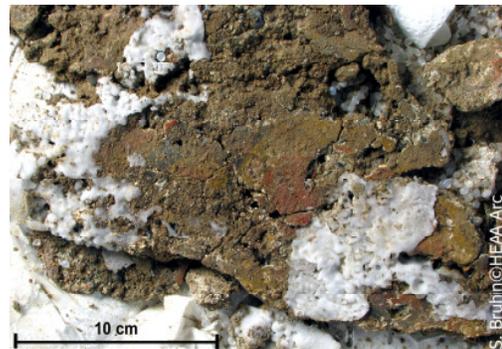


Auch hier brachte die mitgefestigte Erdschicht interessante Aspekte mit sich : Die Erde bildete eine schützende und isolierende Schicht zwischen dem CDAN und der Objekt Oberfläche. Sie erwies sich für die Eliminierung als Vorteil, da CDAN-Schollen durch Anlösen der darunter liegenden Erde einfach abgenommen werden konnten. Die Farbschicht war stark degradiert und reagierte empfindlich auf die mechanischen Einflüsse der Reinigung. Hier ergab sich durch das CDAN ein weiterer Vorteil : Das Produkt konnte durch Aufwärmen soweit eingeschmolzen werden, dass es sowohl die Erdschicht, als auch die Malschicht festigte. Durch das Fortschreiten der Sublimation konnte die Erde nach und nach

entfernt werden, bis das Niveau der, zu diesem Zeitpunkt immer noch gefestigten, Malschicht erreicht war.

6.5.6. Weiterführung der Behandlung

Die Vorderseite wurde ebenfalls mit dem *Airbrush* (Wasser) gereinigt. Auch hier wurde mit relativ niedriger Druck gearbeitet (2bar). Dabei wurde wie folgt vorgegangen : Das Objekt wurde täglich gereinigt. So konnte die Erde, welche durch die fortschreitende Sublimation gelöst wurde, nach und nach abgetragen werden, bis das gewünschte Oberflächen-Niveau erreicht war. Schon auf dem kleineren Eckstück wurde sichtbar, dass der Verputz gelb, rot, schwarz und grün bemalt war (s. Abb. 97).



*Abb. 97 : Polychrome Bemalung auf der Vorderseite
des Wandverputzes*

Die Sublimation konnte aus zeitlichen Gründen nicht abgeschlossen werden und die Behandlung des Objektes wurde an das Team des Konservierungslabors weitergegeben.

6.6. Mittelfristig verzögerte Sublimation : Spiez, Einigen

6.6.1. Befund

In Einigen am Thunersee wurden zwei frühbronzezeitliche Frauenbestattungen gefunden. Von den mehreren tausend Jahre alten Skeletten war noch ein grosser Anteil der Knochen erhalten (s. Abb. 98 und Abb. 99). Diese befanden sich jedoch in einem stark degradierten Zustand. Das Knochenmaterial wurde durch die umliegende Erde zusammen gehalten und war sehr brüchig und bröselig.



Abb. 98 : Bestattung mit fast vollständig erhaltenem Skelett



Abb. 99 : Bestattung mit erhaltenem Schädel, sowie Arm- und Bein Knochen

6.6.2. Auftrag

Damit die Anthropologen die Knochen auswerten konnten, mussten diese geborgen werden, ohne dass sie weiter zerfielen. Deshalb wurden durch die Anthropologen die Skeletteile bezeichnet, welche für sie von Bedeutung waren. Dies waren : Die beiden Schädel, der Unterkiefer des einen, sowie der Oberkörper und der untere Beinbereich des anderen Skelettes. Dabei sollten beide letzteren Befunde im Block geborgen werden, um deren Zusammenhang zu erhalten.

6.6.3. Bergung

- Maximales Freilegen der Knochen, ohne dass deren Stabilität verloren ging. Auf eine Reinigung mit dem *Airbrush*²⁰⁰ wurde verzichtet, da die Knochen den Druck des Wassers nicht ertrugen.



Abb. 100

- Abgrenzung der Bergungsråder mit einer Gardinenbleischnur²⁰¹. Bei den Schädeln und dem Kiefer war dies nicht nötig, da die Objekte nicht in einem Block, sondern mit einer direkt anliegenden Verstärkung geborgen wurden.



Abb. 101

- Abdecken der umliegenden Fläche mit Alufolie, um sie vor dem CDAN zu schützen.



Abb. 102

²⁰⁰ Bei früheren Bergungen erwies sich das Vorreinigen von Knochen mit dem *Airbrush* als sehr praktisch. Das CDAN verband sich besser mit der gereinigten Oberfläche, zusätzlich musste diese Oberfläche im Atelier nicht mehr gereinigt werden.

²⁰¹ Die Ränder der Blöcke wurden mit Gardinenbleischnur begrenzt, da mit späteren Röntgenaufnahmen der Bergungen gerechnet wurde. Bei früheren Bergungen am ADB erwies sich dies als nützlich, da dadurch die Ränder der Bergung auch auf dem Röntgenbild erkennbar waren.

- Auftragen einer CDAN-Schicht mit der Sprühpistole.



Abb. 103

- Auflegen einer Lage Baumwollgazestreifen, welche mit einer CDAN-Sprühschicht gefestigt wurde.



Abb. 104

- Entfernen der Alufolie und weiteres Abtragen der umliegenden Erde.



Abb. 105

- Festigung der Ränder mit der selben CDAN-Anwendung wie oben beschrieben.

- Der untere Beinbereich wurde zusätzlich mit Gipsbandagen verstärkt. Die Blockbergung des Brustbereiches war grösser und wurde deshalb sicherheitshalber mit synthetischem Gips, welcher mit Glasfasermatte laminiert wurde, verstärkt. Die Schädel und der Kiefer wurden durch die CDAN-Gaze-Schicht genügend verstärkt.



Abb. 106

- Die Schädel, der Unterkiefer und die Arme konnten problemlos mit einem Spachtel abgelöst werden, da sie nur noch auf kleiner Fläche mit dem Boden verbunden waren.



Abb. 107



Abb. 108

- Der Fussbereich und der Brustkorb waren grossflächiger und schwieriger zu bergen. Beide waren nur von einer Seite gut erreichbar, da die restlichen drei von den Grabwänden aus Stein begrenzt waren. Beim Fussbereich versuchten wir, unsere Hände unter die Bergung zu schieben und sie so zu heben. Dabei ging ca. 20% des Bergungsinhaltes verloren. Den Brustkorb unterschoben wir deshalb mit dünnen Metallstangen. So gelang es, den Block ohne Verluste zu bergen.



Abb. 109

6.6.4. Verzögerung der Sublimation zur mittelfristigen Lagerung

Die Bergungen wurden direkt in das klimatisierte Behälterlager des ADB gebracht und warten dort auf die Auswertung durch die Anthropologen (s. Abb. 110). Durch Einpacken in Haushaltsfolie und durch die kühle Temperatur von 16°C im Lager wurde die Sublimation erfolgreich verzögert.



Abb. 110 : Lagerung der verpackten Bergungen im klimatisierten Lager

6.7. Langfristig verzögerte Sublimation : Finsterhennen, Uf der Höchi

6.7.1. Befund

Im Jahre 2004 wurden in Finsterhennen stark degradierte und zerscherbte Keramikfragmente *in Situ* gefunden (s. Abb. 111). Das Material verfügte kaum noch über interne Kohäsion und die Keramikoberfläche drohte in der Erde kleben zu bleiben.

Abb. 111 : Keramikscherben in Situ



6.7.2. Auftrag

Die Fragmente sollten zur späteren Studie intakt geborgen werden.

6.7.3. Bergung

- Freilegung und Reinigung mit *Airbrush* (Wasser)



Abb. 112

- Festigung der Scherben durch Auflegen von mit CDAN-Schmelze getränkten Gazebinden und Aufgiessen von CDAN mit der Pipette.



Abb. 113

- Bergung durch vorsichtiges Ablösen von der Erdschicht.



Abb. 114

6.7.4. Verzögerung der Sublimation zur langfristigen Lagerung

Aus Mangel an Zeit wurde ein grosser Teil der CDAN-Bergungen vakuumverschweisst und eingelagert. Erst nach vier Jahren wurden die Komplexe zur Studie wieder aus dem Lager geholt. Einige der verschweissten Folien waren beschädigt und das CDAN dieser Bergungen war teilweise bis ganz sublimiert. Das CDAN in den intakten Folien war jedoch noch vollständig vorhanden und sicherte die Funde weiterhin (s. Abb. 115). Dies zeigt, dass das luftdichte Verpacken, welches einer Verkleinerung des Raumvolumens bzw. einer Sättigung gleich kommt, die Sublimation während langer Zeit stoppen kann.

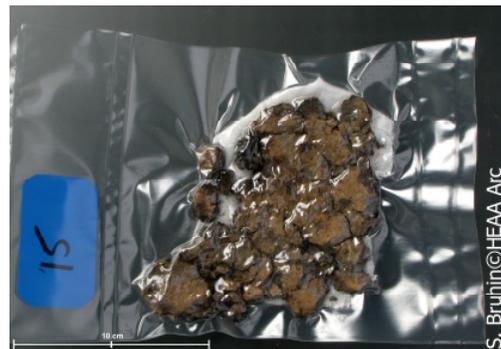


Abb. 115 : Eingeschweisste CDAN-Bergung nach vier Jahren. Das CDAN ist noch vollständig vorhanden.

6.8. Diskussion der Fallbeispiele

6.8.1. Diskussion der Bergungstechniken

In allen drei Fallbeispielen wurde die gleiche Anwendungstechnik verwendet : eine Kombination aus CDAN-Sprüschichten und Gazeverstärkungen.

Unterschiede gab es jedoch in der mechanischen Verstärkung der CDAN-Kapsel. Beim kleinsten Fund, dem Unterkiefer des einen Skelettes von Einigen, war keine weitere Verstärkung nötig. Bei den mittelgrossen Funden wurde die CDAN-Schicht zusätzlich mit Gipsbinden verstärkt. Bei den grösseren Befunden musste auf ein komplexeres System mit synthetischem Gips, welcher mit Glasfasermatte laminiert wurde, zurückgegriffen werden. Im Falle der Wandmalerei von Kallnach wurden zusätzlich noch Verstrebungen mit eingebaut.

Die Wahl der Verstärkung hängt also stark von den Dimensionen des zu bergenden Befundes ab. Das CDAN alleine garantiert nicht genügend mechanische Stabilität um auch grosse Befunde zusammen zu halten.

Kallnach ist die erste *in Situ*-Abnahme einer Wandmalerei mit CDAN am ADB. Das CDAN entsprach dabei der Idee des temporären Trägers, welcher später durch einen permanenten Träger ersetzt wird²⁰². Bei den üblichen Methoden wird dabei oft mit Kunststoffen gearbeitet, die trotz Lösungsmitelesatz nie vollständig entfernt werden können²⁰³. Dadurch fällt bei einer CDAN-Bergung auch die Diskussion der Kompatibilität und Löslichkeit der Kunststoffe, welche zur Bergung und Festigung der Vor- und Rückseite benützt werden, weg²⁰⁴.

6.8.2. Diskussion der Bearbeitung und Beeinflussung der Sublimation im Atelier

Die drei Fallbeispiele erforderten sowohl verzögerte, spontane, beschleunigte als auch selektive Sublimation. In allen drei Fällen waren keine Materialkombinationen vorhanden. Während die Wandverputze eher zweidimensionale Befunde darstellten, waren die Skelette stark dreidimensional..

Die Sublimation wurde lokal und grossflächig beschleunigt und verzögert. Zur Beschleunigung wurden Wärmeschrank (erhöhte Temperatur), Föhn (Ventilation und erhöhte Temperatur) und wärmende Lampen (Infrarot und Halogen) eingesetzt. Zur Verzögerung wurden Verpacken und Abdecken (Verkleinerung des Raumvolumens, bzw. Sättigung) eingesetzt.

Mit komplexeren Installationen hätte die Sublimation wohl effektiver beeinflusst werden können. Zum Entwickeln solcher Installationen blieb mir leider keine Zeit, aber ich möchte hier folgende Ideen erwähnen :

²⁰² Herold, 1994, S.91-92

²⁰³ Brajer, 2002, S.3

²⁰⁴ *Ib.*, S.17

- Gleichmässige Ventilation von grossen Flächen durch grossflächig angelegte Gebläse (ev. erwärmbar)
- Wärmbare Feuchtekammer, in welcher die Sublimation bei Objekten, welche nicht austrocknen sollen, durchgeführt werden kann
- Wärmbare Kammer mit Ventilation und Luftabzug.
- Kammer mit regulierbarem Unterdruck (bzw. Vakuumschrank)

Trotzdem konnte gezeigt werden, dass die Sublimationsgeschwindigkeit auch in der Praxis durch die Beeinflussung einzelner Faktoren stark beeinflusst werden kann.

6.9. Schlussfolgerung der Fallbeispiele

Die Fallbeispiele bestätigten die Resultate der vorherigen Untersuchungen in vielen Punkten. Gleichzeitig wurden die Anwendungstechniken weiter entwickelt und die Grenzen ausgelotet.

Die Grenzen der Technik wurden hauptsächlich durch die Dimensionen der verschiedenen Bergungen aufgezeigt. Die erfolgreiche Bergung der nicht komplett freigelegten Wandmalerei von Kallnach zeigte jedoch, dass hier die Möglichkeiten weiter reichen, als ursprünglich vermutet.

Es zeigte sich, dass das Umsetzen des theoretischen Wissens zur Sublimation von CDAN in der Praxis schwierig um zu setzen ist, da meistens nicht alle Faktoren kontrolliert werden können. Doch auch mit den üblichen im Konservierung-Restaurierungslabor vorhandenen Mitteln lässt sich die Sublimation schon deutlich und gezielt beeinflussen.

Schlussfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurden, nach einer ausführlichen Recherche zum Forschungsstand, verschiedene Aspekte der Sublimation von Cyclododecan betrachtet. Diese waren:

- Der Sublimationsprozess und dessen Beeinflussbarkeit
- Das Risiko von CDAN-Rückständen im Objekt
- Das Risiko der Verfälschung der Radiokarbondatierung durch CDAN-Rückstände

Gravimetrische und thermoanalytische Untersuchungen zeigten, dass sich die Sublimationsgeschwindigkeit von CDAN durch verschiedene klimatische Faktoren stark beeinflussen lässt. Dies ermöglicht sowohl die Beschleunigung der Sublimation vor der Weiterbehandlung der Objekte, als auch die Verzögerung der Sublimation während der mittelfristigen Lagerung. Mit entsprechenden Werkzeugen kann die Sublimation auch lokal beschleunigt oder verzögert werden, sodass Objekte und Objektteile selektiv bearbeitet werden können.

In der Einleitung wurden Begriffe vorgestellt, welche eine Alternative zum umstrittenen Begriff der „Reversibilität“ darstellen. In diesem Sinne widmete sich ein Teil der Arbeit dem Begriff der „Entfernbarkeit / Elimination“. Auch wenn CDAN durch seine Fähigkeit zu Sublimieren theoretisch über eine Art „Auto-Elimination“ verfügt, so zeigten die Untersuchungen, dass es in der Realität doch nicht zu 100% reversibel ist. Ausserdem variiert die Menge der Rückstände je nach Material. Die Entfernbarekeit von CDAN ist deshalb in Frage zu stellen, kann jedoch bei allen Materialien durch die geringe Menge der Rückstände relativiert werden.

Als weitere Alternative zum Begriff „Reversibilität“ wurde die Aussage „Verfälscht keine Analysen“ gewählt. Diesem Aspekt wurde in der Arbeit mit der Untersuchung des Risikos der Verfälschung der Radiokarbondatierung nachgegangen. Das Risiko stellte sich als nicht vorhanden oder sehr gering heraus. Dies liegt jedoch eher an der Elimination der CDAN-Kontamination während der Vorbehandlung der Proben als an dem Nichtvorhandensein der Rückstände.

Am Schluss der Arbeit konnte anhand von Fallbeispielen gezeigt werden, dass gerade das theoretische Wissen zum Sublimationsablauf nicht immer einfach umsetzbar ist, da es schwierig ist alle Faktoren zu kontrollieren. Trotzdem war es möglich die Sublimation effizient zu beschleunigen, zu verlangsamen oder lokal zu beeinflussen.

Die Ziele der Diplomarbeit wurden erreicht und ausblickend möchte ich die Bereiche erwähnen, in welchen meiner Meinung nach weiterhin ein Forschungsbedarf besteht.

Um die mit den Rückständen verbundenen Risiken noch besser einschätzen zu können, müssten weiter Untersuchungen zur Langzeitstabilität dieser Rückstände durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang war auch erstaunlich, dass bei den Rückständen in den Objekten Substanzen vorhanden waren, welche im frischen CDAN nicht detektiert wurden. Dies beweist nicht, dass diese durch eine Umwandlung auf dem Objekt oder bei der Anwendung entstanden. Diese Möglichkeiten sind jedoch auch nicht auszuschliessen, und bieten deshalb eine Piste für weiter Untersuchungen.

Da auch in den Referenzproben, welche nicht mit CDAN behandelt wurden, mit GC Rückstände von CDAN bestimmt wurden, wäre es interessant die mögliche Kontamination von Objekten durch CDAN-Dämpfe zu überprüfen.

Ausserdem möchte ich noch die Gesundheitsrisiken erwähnen, welche zum heutigen Zeitpunkt, gerade in Anbetracht der grossen verwendeten Mengen an geschmolzenem CDAN, noch ungenügend abgeklärt sind.

Zusammenfassend kann ich sagen, dass ich persönlich viel von meinem Diplomjahr profitiert habe und über die Zusammenarbeit mit verschiedenen Institutionen in neue Teilbereiche der Konservierungswissenschaften Einblick erhielt. Ich hoffe, dass ich mit meiner Arbeit einen Beitrag zum gezielten Einsatz von CDAN geleistet habe.

Bibliografie

- Arni, 1998 : Arni, Arnold. *Grundkurs Chemie I*. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 1998.
- Ashley-Smith, 1996 : Ashley-Smith, Jonathan. *Science for Conservators. Volume 3, Adhesives and Coatings*. reprint, Butler and Tanner Ltd, London, 1996.
- Bandow, 1999a : Bandow, Cornelia. Cyclododecan in der Papierrestaurierung – Fixierung von wasserlöslichen Farben vor der Nassbehandlung. *Restaurator*, 1995, N.105/5, S.326-329.
- Bandow, 1999b : Bandow, Cornelia: Fixierung von wasserlöslichen Stempeln und Farben – wie bewähren sich die neuen Methoden in der Praxis ? In. *Preprint vom 9. Internationalen Kongress des Iada, Kopenhagen, 12-21 August 1999*. Iada, Kopenhagen, 1999.
- Bergeron und Rémillard, 1991: Bergeron, André und Rémillard, France. *L'archéologue et la conservation, Vade mecum québécois*. Publication du Québec, Québec, 1991.
- Bertholon, 1998 : Bertholon, Régis. Réflexions autour de l'évolution de la conservation en archéologie. In Deyber-Persignat, Dominique. *Le dépôt archéologique, conservation et gestion pour un projet scientifique et culturel. Assises nationales de la conservation archéologique. Bourges 26, 27, 28 novembre 1998*. Bourges, 1998, S.44-47.
- Bingham *et al.*, 2001 : Bingham, Eula *et al.* *Patty's toxicology. Vol. 4, Hydrocarbons, organic nitrogen compounds*. John Wiley, New York, 2001.
- Blüher *et al.*, 1999 : Bühler, Agnes *et al.*. Aqueous conservation treatment of 20th century papers containing water-sensitive inks and dyes. *Restaurator : international journal for the preservation of library and archival material*. 1999, Vol.20, N.3+4, S.181-197.
- Born, 1982 : Born, Hermann. Bergung und Aufbewahrung als wichtige Konservierungsvoraussetzung bei Metallfunden. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 1982, N.2, S.54-61.
- Bowman, 1991 : Bowman, Sheridan. Questions of Chronology. In Bowman, Sheridan (Hrsg.). *Science and the Past*. British Museum Press, London, 1991, S.117-138.
- Brajer, 2002 : Brajer, Isabelle. *The transfer of wall paintings*. Archetype Publications, London, 2002.
- Brinch Madsen, 1994 : Brinch Madsen, Helge. *Handbook of field conservation*. Royal Danish Academy of fine Arts, Kopenhagen, 1994.

- Brückle *et al.*, 1999 : Brückle, I. *et al.* Cyclododecane : Technical Note on Some Uses in paper and Objects Conservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1999, N.38, S.162-175.
- Bruselius Scharff und Nielsen, 2003 : Bruselius Scharff, Annemette und Nielsen, Ingelise : The use of cyclododecane for the fixation of bleeding dyes on paper and textiles : a critical evaluation of application methods. *Dyes in history and archaeology*, 2003, N.19, S.149-154.
- Caspi und Kaplan, 2001 : Caspi, Sara und Kaplan, Emily. Dilemmas in transporting unstable ceramics: a look at cyclododecane. *American Institute for Conservation of Historic and Artistic Work, Objects Speciality Group postprints*, 2001, N.8, S.116-135.
- Chavigner, 1990 : Chavigner, Françoise. Intervention sur le terrain: le mobilier. In Berducou, Marie-Claude (Hrsg.). *La conservation en archéologie*. Masson, Paris, 1990, S.36-77.
- Chevalier, 2001 : Chevalier, Séverine. Le cyclododécane : un agent de protection temporaire ? Les effets de son application sur différentes traces et papiers lors d'un traitement aqueux. *Conservation-restauration des biens culturels*, 2001, N.17/18, S.69-73.
- Cleere, 2005 : Cleere, Duygu Camurcuoglu. Cyclododecane reinvestigated : an experimental study on using cyclododecane to secure unstable ceramic surfaces prior to transportation. *Conservation news: UKIC*, 2005, N.94, S.26-28.
- Chickos *et al.*, 1998 : Chickos, James *et al.* Sublimation enthalpies at 298.15 K using correlation gas chromatography and differential scanning calorimetry measurements. *Thermochimica Acta*, 1998, N.313, S.101-110.
- Confer, 2006 : Confer, Sara. *Cyclododecane : an examination of the rate of sublimation from various textile substrates*. Queen's University, Kingston, Ont., Canada, 2006, *unveröffentlicht*.
- Cronyn, 1990 : Cronyn, J.M. *The Elements of Archeological Conservation*. Routledge, London, 1990.
- Derrick *et al.*, 1999 : Derrick, Michelle. R. *et al.* *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- DIN 50 008, 1981: DIN 50 008. *Konstantklimate über wässrigen Lösungen, Gesättigte Salzlösungen – Glycerinlösungen*. Deutsche Normen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1981.

- Dunitz und Shearer, 1960 : Dunitz, J. D. und Shearer, H. M. M. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen III. Die Struktur des Cyclododecans. *Helvetica Chimica Acta*, 1960, Vol.43, N.1, S.18-35.
- Eyermann, 2001 : Eyermann, Tania. *Traitement de deux mottes prélevées in situ- Emploi du cyclododécane*. Mémoire de maitrise, MST CRBC Paris, Panthéon-Sorbonne, 2001, *unveröffentlicht*.
- Felici *et al.*, 2003 : Felici Alberto *et al.* Considerazioni sulla protezione provvisoria della superficie dalle decorazione a « stucco forte » : il caso della Canonica di San Martino a Montughi. *OPD restauro*, 2003, N.15, S.93-102.
- Fengel und Wegener, 1983 : Fengel, Dietrich und Wegener, Gerd. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1983.
- Fischer, 2007 : Fischer, René. *Altersbestimmung nach der ¹⁴C Methode*. Infoblatt des Radiocarbon-Labors des Physikalischen Institut – Universität Bern, 2007, *unveröffentlicht*.
- Fischer, 1994 : Fischer, Andrea. *Reste von organischen Materialien an Bodenfunden aus Metall – Identifizierung und Erhaltung für die archäologische Forschung*. Diplomarbeit, Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 1994, *unveröffentlicht*.
- Geffroy, 2004 : Geffroy, Anne-Marie. *Conservation-restauration d'un instrument scientifique, un théodolite de la fin du XIXe siècle du musée des arts et métiers : étude comparative du comportement au vieillissement artificiel de trois vernis sur laiton*. Mémoire de fin d'études, Institut national du patrimoine (IFROA), Saint-Denis, France, 2004, *unveröffentlicht*.
- Geller und Hiby, 2000 : Geller, Brigit und Hiby, Gudrun. *Munich : Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut, Vol.10, Flüchtige Bindemittel in der Papierrestaurierung sowie Gemälde und Skulpturenrestaurierung*. 2000.
- Geller, 1997 : Geller, Brigit. *Untersuchung und Anwendung der flüchtigen Bindemittel Cyclododecan und Camphen in der Papierrestaurierung*. Diplomarbeit, FH Köln, 1997, *unveröffentlicht*.
- Gillespie, 1984 : Gillespie, Richard. *Radiocarbon User's Handbook*. Oxford University Comitee for Archaeology, Oxford, 1984.

- Ginoux und Viand, 2001 : Ginoux, Nathalie und Viand, Antide. Objets et milieux: le problème de la conservation à moyen terme des prélèvements en blocs. *Cahier technique de l'ARAAFU n°9: XVIIe Journées des Restaurateurs en Archéologie, IRRAP les 26 et 27 septembre 2001*, S.5-9.
- Grimm und Meinel, 2006 : Grimm, Corinna und Meinel, Sabine. Die Restaurierung der Rolandskulptur in Halle. *Denkmalpflege in Sachsen-Anhalt*. 2006, Vol.14, N.2, S.131-141.
- Gruber, 2005 : Gruber, Walter. Restaurierung eines Deckengemäldes von Antonio Bellucci im Palais Liechtenstein. *Museum aktuell*, 2005, N.113, S.60-61.
- Hamann und Lucker, 2002 : Hamann, Jan und Lucker, Thomas. Restaurierung und Rekonstruktion des Grabmals des Grafen Alexander von der Mark von Johann Gottfried Schadow. *Jahrbuch der Berliner Museen*, 2002, N.44, S.277-284.
- Hangleiter *et al.*, 1995 : Hangleiter, Hans Michael *et al.* Flüchtige Bindemittel. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 1995, N.2, S.385-392.
- Hangleiter, 1998a : Hangleiter, Hans Michael. Erfahrungen mit flüchtigen Bindemitteln – Teil 1 : Welche Materialien eignen sich und wie wird bei der temporären Hydrophobierung von Wandmalereien vorgegangen ? *Restaurio*, 1998, N.104/5, S.314-319.
- Hangleiter, 1998b : Hangleiter, Hans Michael. Erfahrungen mit flüchtigen Bindemitteln – Teil 2 : Vorübergehende Verfestigung, schützende oder verdämmende Versiegelung von Oberflächen an Gemälden, Stein oder Wandmalereien. *Restaurio*, 1998, N.104/7, S.468-473.
- Hangleiter, 2000: Hangleiter, Hans-Michael. Vorübergehender Schutz empfindlicher Oberflächen über den Umgang mit flüchtigen Bindemitteln. Vortrag VDR-Tagung Berlin. In *Hangleiter.com*, [abrufbar im Internet]. 13.01.2007 [Stand: 2000], URL : <http://www.hangleiter.com/index.htm>.
- Hangleiter und Saltzmann 2005: Hangleiter, Hans-Michael und Saltzmann, Leonie. Cyclododecan - Neue Anwendungen. In *Hangleiter.com*, [abrufbar im Internet]. 13.01.2007 [Stand: 01.2005], URL : http://www.hangleiter.com/f_vor_cy_.htm.
- Havlinova *et al.*, 2005 : Havlinova, B. *et al.* Influence of fixatives and deacidification on the stability of arylmethane dyes on paper during the course of accelerated ageing. *Restaurator: international journal for the preservation of library and archival material*. 2005, Vol.26, N.1, S.1-13.

- Hedges, 2000 : Hedges, Robert E. M. Radiocarbon Dating. In Ciliberto, Enrico und Spoto, Giuseppe (Hrsg.). *Chemical Analysis. Volume 155, Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, S.465-501.
- Herold, 1994 : Herold, Karl. *Konservierung von archäologischen Bodenfunden: Wandmalerei, Mosaik*. Böhlau Verlag, Wien, 1994.
- Hesse *et al.*, 1987 : Hesse, Manfred *et al.* *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Band 3*. überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, 1987.
- Hiby, 1997a : Hiby, Gudrun. *Der Einsatz des flüchtigen Bindemittels Cyclododecan bei der Konservierung und Restaurierung von Gemälden und Skulpturen*. Diplomarbeit. FH Köln, 1997, unveröffentlicht.
- Hiby, 1997b : Hiby, Gudrun. Das flüchtige Bindemittel Cyclododecan – Materialeigenschaften und Verwendung bei der Restaurierung von Gemälden und gefassten Objekten. *Restaurio*, 1997, N.104/2, S.96-103.
- Hiby, 1999 : Hiby, Gudrun. Cyclododecan als temporäre Transportsicherung – Materialeigenschaften des flüchtigen Bindemittels bei Bild und Fassungsschichten. *Restaurio*, 1999, N.105/5, S.385-363.
- Invista, 2005 : Invista. *Sicherheitsdatenblatt Cyclododecane*. Nach EG-Richtlinie 2001/58/EG. Version 2.0. überarbeitet am 07.03.2005.
- Jägers und Jägers, 1999 : Jägers, Elisabeth und Jägers, Erhard. Volatile binding media – useful tools for conservation. In Oddy, W. Andrew und Carroll, Sara (Hrsg.). *Reversibility : does it exist ?*. Occasional papers, British Museum, 2002, S.37-42.
- Jägers, 2002 : Jägers, Elisabeth. Flüchtige Bindemittel als Hilfsmittel für die Textilrestaurierung. In Martius, Sabine und Russ, Sibylle (Hrsg.). *Historische Textilien : Beiträge zu ihrer Erhaltung und Erforschung*. Veröffentlichung des Instituts für Kunsttechnik und Konservierung im Germanischen Nationalmuseum, Nürnberg, 2002, S.77-86.
- Jägers, 1996 : Jägers, Elisabeth. Partielle Behandlung von textilen Objekten – Möglichkeiten und Grenzen herkömmlicher und neuer Methoden. In. *2. Ehemaligentreffen der Abegg-Stiftung Riggisberg, 1.-2. November 1996*, Riggisberg, 1996, S.66-70.
- Jänsch, 2000 : Jänsch, Ulrike. *Cyclododecan als Festigungsmittel bei der Restaurierung von archäologischem Eisen*. Diplomarbeit, FHTW Berlin, 2000, unveröffentlicht.

- Jeberien, 2002 : Jeberien, Alexandra. Cyclododecan für archäologische Funde. *Restauro*, 2002, N.7, S.509-511.
- Jing, 2005 : Jing, Ni. Modellfreie Kinetik. *Mettler Toledo, Usercom*, 2005, N.21, S.6-8.
- Keynan und Eyb-Green, 2000 : Keynan, Daria und Eyb-Green, Sigrid. Cyclododecan and modern paper: a note one ongoing research. *WAAC Newsletter*, 2000, Vol.22, N.3.
- Kochsiek, 1992 : Kochsiek, M. *Grundlagen der Massenbestimmung*. Mettler-Toledo AG, Greifensee, 1992.
- Korenberg, 2006 : Korenberg, Capucine. Corrosion on Metallic Tokens Stored in Polyurethane Foam. *Studies in Conservation*, 2006, N.51, S.1-10.
- Krainer, 2008 : Krainer, Kerstin. Malschichtbefestigung an einer barocken Wanddekoration auf Leinwand unter Verwendung von Cyclododecan. *VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, 2008, N.1, S.54-63.
- Kremer Pigmente, 2006a : Kremer Pigmente. Details Cyclododecan. In *Kremer Pigmente* [abrufbar im Internet]. 2006 [Abrufdatum: 17.10.2007], URL : <http://www.kremerpigmente.com/shopint/PublishedFiles/87100.pdf>
- Kremer Pigmente, 2006b : Kremer Pigmente. Details Cyclododecan Spray. In *Kremer Pigmente* [abrufbar im Internet]. 2006 [Abrufdatum: 17.10.2007], URL : <http://www.kremerpigmente.de/87099.htm>
- Kremer Pigmente, 2003 : Kremer Pigmente. Sicherheitsdatenblatt. In *Kremer Pigmente* [abrufbar im Internet]. 22.08.2003 [Abrufdatum: 17.10.2007], URL : <http://kremerpigmente.de/shopint/PublishedFiles/87100MSDS.pdf>.
- Lavoie, 2006 : Lavoie, Myriam. *Cyclododecane as a temporary sealing agent on vegetable-tanned leather during chemical cleaning of associated metal components*. Queen's University Kingston, Ont., Canada, 2006, *unveröffentlicht*.
- Lee, 2004 : Lee, Hyun Sook. *Stain removal on ivory using cyclododecane as a hydrophobic sealing agent*. Queen's University, Kingston, Ont., 2004, *unveröffentlicht*.

- Lejars und Bertin-Bengtsson, 2001 : Lejars, Thierry und Bertin-Bengtsson, Florence. Prélever en motte: dans quel cas? *Cahier technique de l'ARAAFU n°9: XVIIe Journées des Restaurateurs en Archéologie, IRRAP les 26 et 27 septembre 2001*, ARAAFU, 2001, S.10-14.
- Lorusso und Schippa, 1995 : Lorusso, Salvatore und Schippa, Bruno. *La méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels*. Erec, Puteaux, 1995.
- Maish and Risser, 2002 : Maish, Jeffrey P. and Risser, Erik. A case study of cyclododecane and latex rubber in the molding of marble. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2002, Vol.41, N.2, S.127-137.
- Merck, 2006 : Merck. Sicherheitsdatenblatt. In *Merck* [abrufbar im Internet]. 22.06.2006 [Abrufdatum: 17.10.2007], URL : www.chemdat.info.
- Mettler Toledo AG, 2007: Mettler Toledo AG. TGA/DSC Produkte Broschüre, Thermal Analysis Excellence. In *Mettler Toledo*. [abrufbar im Internet]. 07.2007 [Abrufdatum: 12.11.2007], URL : http://ch.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/4/TGA_DSC_1_Product_Brochure_Editorial-Generic_1186143058785_files/51724558_TGA_DSC1_Brosch_D.pdf.
- Meyer und Hotz, 1976 : Meyer, Edwin F. und Hotz, Carol A. Cohesive Energies in Polar Organic Liquids. 3. Cyclic Ketones. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1976, Vol. 21, N.3, S.274-279.
- Meyer und Relier, 1987 : Meyer, Nicole und Relier, Caroline (Hrsg.). La conservation des sites et du mobilier archéologiques, principes et méthodes. In. *Etudes et Documents sur le Patrimoine Culturel*. UNESCO, N.15, 1987.
- Möller *et al.*, 1988 : Möller, M. *et al.* Conformationally Disordered Mesomorphic Phases of Cyclododecane and Cyclotetradecane. In Kleintjens, L. A. and Lemstra, P. J. (Hrsg.). *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Band. 2*, Elsevier Applied Science Publication, London, 1988, S.154-158.
- Muros und Hirx, 2004 : Muros, Vanessa und Hirx, John. The use of cyclododecane as a temporary barrier for water-sensitive ink on archaeological ceramics during desalination. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2004 Vol.43, N.1, S.75-89.
- Neuner, 2001 : Neuner, Monika. Consolidation et protection temporaire: un exemple de traitement des matériaux vitreux à l'aide de cyclododécane. *CoRé: conservation et restauration de patrimoine culturel*, 2001, N.10, S.18-21.

- Neuner und Hubert, 2001 : Neuner, Monika und Hubert, Marie-Odile. Le cyclododécane: nouvelles perspectives: pour l'imperméabilisation et la consolidation temporaire. *Conservation et restauration des biens culturels*, 2001, N.17/18, S.61-68.
- Nicca, 2000 : Nicca, Martina. *Flüchtige Bindemittel als temporäre Festigung von pudrenden Farbschichten auf Stein oder Keramik während der Entsalzung*. Diplomarbeit, HEAA Arc, La Chaux-de-Fonds, 2000, *unveröffentlicht*.
- Nichols und Mustalish, 2002 : Nichols, Kimberly und Mustalish, Rachel. Cyclododecane in paper conservation discussion. *The Book & Paper Group*, 2002, N.21, S.81-84.
- Palazzi, 1999 : Palazzi, Sergio. Reversibility: Dealing with a ghost. In Oddy, W. Andrew und Carroll, Sara (Hrsg.). *Reversibility : does it exist ?*. Occasional papers, The British Museum Press, London, 1999, S.175-179.
- Pancella und Bart, 1989 : Pancella, Renato und Bart, Richard. Identification des liants organiques dans les couches picturales par chromatographie en phase gazeuse. *Zeitschrift für Kunsttechnologie*, 1989, N.3, S.101-111.
- Perkins Arenstein *et al.*, 2004 : Perkins Arenstein, Rachael *et al.* An investigation of cyclododecane for molding fossil specimens. *Romer prize session*, October 2004.
- Pizzi, 2004 : Pizzi, Laura. Il restauro del Sant'Orso della chiesa parrocchiale di Cogne. *Bollettino della Soprintendenza per i Beni Culturali*. 2003/2004, N.1, S.223-225.
- Pohl, 2008 : Pohl, Christie M. Cyclododecane : Does This Subliming Fixative for Archaeological Materials Affect ¹⁴C-Dating ? Poster präsentiert in. *Society for American Archaeology, 73^d Annual Meeting, March 26-30, 2008*, Vancouver, Canada, 2008.
- Pool, 2006 : Pool, Marilen. Health and Safety, some Chemical Things Considered: Cyclododecane. *Aic News*, Januar 2006, Vol.31, N.1, S.16-17.
- Relier, 1997 : Relier, Caroline. *La Conservation du mobilier Archéologique de la fouille au dépôt; Les interventions sur le terrain, principes et généralités*. UTICA, Saint-Denis, 1997.
- Relier und Queixalos, 1997 : Relier, Caroline und Queixalos, Innocence. *La Conservation du mobilier Archéologique de la fouille au dépôt; Le Métal*. UTICA, Saint-Denis, 1997.

- Riedl und Hilbert, 1998 : Riedl, Nicole und Hilbert, Georg. Cyclododecan im Putzgefüge – Materialeigenschaften und Konsequenzen für die Anwendung in der Restaurierung. *Restauro*, 1998, N.104/7, S.494-499.
- Roduit, 2007 : Roduit, Bertrand. Determination of thermal aging, Time to Maximum Rate under adiabatic conditions (TMR_{ad}) and Self-Accelerating Decomposition Temperature (SADT) based on advanced kinetic evaluation of DSC and C-80 data. In *AKTS AG* [abrufbar im Internet]. Juni 2007 [Abrufdatum: 01.07.2008], URL : <http://www.akts.com/dsc-kinetics.html>.
- Sachsse, 1991 : Sachsse, Hanno. *Nutzhölzer*. Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin, 1991.
- Scharff und Huesmann, 1998: Scharff, Werner und Huesman, Ingrid. Conservation of archaeological metal artifacts: - Thermal Treatment methods for Iron Objects and temporary Consolidation of Fragile Corrosion Products with Volatile Binders. In Mourey, William und Robbiola, Luc (Hrsg.). *ICOM-CC Metal 98, Proceedings of the International Conference on metals Conservation, Draguignan France*, James & James Science Publishers Ltd, London, 1998, S.155-161.
- Scharff *et al.*, 2000 : Scharff, Werner *et al.* *Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg. Heft 57, Schutze archäologischer Funde aus Metall vor immissionsbedingter Schädigung*. Konrad Theiss Verlag GmbH & Co., Stuttgart, 2000.
- Schawe, 2003 : Schawe, Jürgen. Kinetische Untersuchungen an komplexen Reaktionen, Teil 1: Modellfreie Kinetik. *Mettler Toledo, Usercom*, 2003, N.18, S.13-16.
- Schubnell, 2005 : Schubnell, Markus. Methodenentwicklung in der thermischen Analyse: Teil 1. *Mettler Toledo, Usercom*, 2005, N.21, S.1-4.
- Sheets, 2006 : Sheets, Maria Valentina. Teaching an old dog new tricks: the case of the RCA Composition Nipper. *WAAC Newsletter*. 2006, Vol.28, N3, S.18-20.
- Smith, 1999 : Smith, Richard D. Reversibility: A questionable philosophy. In Oddy, W. Andrew und Carroll, Sara (Hrsg.). *Reversibility : does it exist ?*. Occasional papers, The British Museum Press, London, 1999, S.99-103.
- Stein *et al.*, 2000 : Stein, R. *et al.* Observations on cyclododecane as temporary consolidant for stone. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2000, Vol.39, N.3, S.355-369.
- Steinfeld *et al.*, 1989 : Steinfeld, Jeffrey I. *et al.* *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.

- Storer, 1991 : Storer, Roberta A. (Hrsg.). ASTM Designation: E 104 – 85, Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. *Annual Book of ASTM Standards*. 1991, Section 14, Vol.14.02 86-88.
- Stuart, 2007 : Stuart, Barbara H. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2007.
- Schwartz *et al.*, 2006 : Schwartz, Roman *et al.* *PTB-Bericht Mechanik und Akustik. PTB-MA-80, Leitfaden für Massebestimmungen hoher Genauigkeit*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, 2006.
- Tissier, 2007a : Tissier, Frédérique-Sophie. *Etude de la vitesse de sublimation du cyclododécane, en fonction du substrat et du mode d'application*. Dossier de méthodologie. Université de Paris1 Panthéon-Sorbonne, U.F.R 03 Histoire de l'Art et Archéologie. Master II Conservation - Restauration des Biens Culturels, Objets Archéologiques, 2007, *unveröffentlicht*.
- Tissier, 2007b : Tissier, Frédérique-Sophie. *Le cyclododécane en archéologie : Tests et applications pratiques*. Master II Conservation - Restauration des Biens Culturels, Objets Archéologiques, Université de Paris1 Panthéon-Sorbonne, 2007, *unveröffentlicht*.
- Trzeciok, 1994 : Trzeciok, Dietrich. Isotopenanalysen in der Archäometrie, Teil A. Datierung und Materialanalyse. In Hermann, Bernd, (Hrsg.). *Archäometrie, Naturwissenschaftliche Analysen von Sachüberresten*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, S.9-18.
- Uhlig, 2002 : Uhlig, Ulrike. Cyclododecane für archäologische Funde? Konservierung von archäologischem Eisen. *Restaurio*, 1998, N.8, S.580-583.
- Wagner, 2000 : Wagner, Günther A. Isotope analysis, dating, and provenance methods. In Ciliberto, Enrico und Spoto, Giuseppe (Hrsg.). *Chemical Analysis. Volume 155, Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, S.445-464.
- Wallon , 2007 : Wallon, Alice. *La Dormition de la Vierge : étude et restauration d'un bas-relief en pierre polychromée du XVIIe siècle*. Mémoire de fin d'études, Institut national du patrimoine, Département des restaurateurs, Saint-Denis La Plaine, France, 2007, *unveröffentlicht*.
- Wallner-Holle und Wächter, 2003 : Wallner-Holle, Helmgard und Wächter, Otto. Festigen und Fixieren: das Dauerpostulat an den Konservierenden. *Restauratorenblätter*, 2003, N.22/23, Papier, Pergament, Grafik und Foto, S.141-151.

Wimmer und Haberditzl, 1999 : Wimmer, Tanja und Haberditzl, Anna. Neue Fixierverfahren im Praxistest : Wasserempfindliche Farbmittel auf einer modernen Akte. *Restaura*, 1999, N.7, S.513-538.

Xarrié, 3005 : Xarrié, Mireia. *Glossary of Conservation I*. BALAAM, Barcelona, 2005.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 : Anordnung der Wasserstoff-Moleküle im CDAN-Modell.....	20
Abb. 2 : Anordnung der Moleküle in der Projektion : links mit Molekülen gleich geordneter Struktur, rechts mit drei Enantiomeren	21
Abb. 3 : Festigung der frühmittelalterlichen Dreifachbestattung mit einer CDAN-Sprühschicht	27
Abb. 4 : Festigung eines Skelettes in Bern mit einer CDAN Sprühschicht	27
Abb. 5 : Festigung des Kindergrabes mit der Sprühpistole	28
Abb. 6 : Blockbergung durch Einbandagieren.....	31
Abb. 7 : Eingiessen eines Fundes mit Gips.....	32
Abb. 8 : Blockbergung mit verstärkenden Holzwänden.....	32
Abb. 9 : Anbringen eines Facings zur Fundbergung	33
Abb. 10 : Festigung eines Fundes mit CDAN-getränkten Gazebinden	36
Abb. 11 : Auftragen einer CDAN-Sprühschicht mit der Heisswachspistole	36
Abb. 12 : Phasenwechsel.....	38
Abb. 13 : Darstellung der Aggregatzustände	38
Abb. 14 : Verteilung der Teilchen nach Teilchengeschwindigkeit	39
Abb. 15 : Probekörper aus Glas.....	48
Abb. 16 : Probekörper aus Keramik	48
Abb. 17 : Probekörper aus Holz.....	49
Abb. 18 : Probekörper aus Knochen.....	49
Abb. 19 : Probekörper aus Eisen	49
Abb. 20 : Probekörper aus Baumwollgaze.....	50
Abb. 21 : Beschichtung der in einer Silikonform gehaltenen Probekörper mit CDAN. Die weisse Kartonschicht verhindert, dass das CDAN die Ränder der Probekörper überschreitet.....	51
Abb. 22 : Probekörper aus Keramik in Behälter mit CDAN-Überschuss zur Sättigung.....	55
Abb. 23 : Schema des Versuchsaufbaus der durch Salzlösung klimatisierten Behälter	57
Abb. 24 : Darstellung der gemessenen Sublimationskurven anhand des Beispiels der Serie E.	58
Abb. 25 : Vergleich des Einflusses verschiedener Temperaturen auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas.	59

Abb. 26 : Vergleich des Einflusses verschiedener Temperaturen auf die Sublimationsdauer von aufgesprüheter CDAN-Schmelze auf Glas.....	59
Abb. 27 : Vergleich des Einflusses unterschiedlicher rF auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas.	61
Abb. 28 : Vergleich des Einflusses unterschiedlicher rF auf die Sublimationsdauer von aufgesprüheter CDAN-Schmelze auf Glas.	62
Abb. 29 : Vergleich des Einflusses der beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas.....	63
Abb. 30: Vergleich des Einflusses der beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme auf die Sublimationsdauer von aufgesprüheter CDAN-Schmelze auf Glas.....	64
Abb. 31 : Vergleich des Einflusses der verzögernden Faktoren Kühlen, Gefrieren und Sättigen auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze auf Glas.	65
Abb. 32 : Vergleich des Einflusses der beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme auf die Sublimationsdauer von aufgesprüheter Schmelze auf Glas.	66
Abb. 33 : Vergleich des Einflusses verschiedener Substrate auf die Sublimationsdauer von aufgestrichener CDAN-Schmelze.....	68
Abb. 34 : Vergleich des Einflusses verschiedener Substrate auf die Sublimationsdauer von aufgesprüheter CDAN-Schmelze.	68
Abb. 35 : Rissbildung in aufgestrichener CDAN-Schmelze nach Lagerung im Gefrierfach	72
Abb. 36 : Rissbildung in aufgesprüheter CDAN-Schmelze nach Lagerung im Gefrierfach	72
Abb. 37 : Einflussgrößen auf Waage und Wägegut	73
Abb. 38 : TGA Kurve von CDAN-Puder (STARe Software 8.10).....	78
Abb. 39 : DSC-Kurve von CDAN-Puder (STARe Software 8.10).	79
Abb. 40: TGA Kurve von geschmolzenem CDAN (STARe Software 8.10).	80
Abb. 41: DSC-Kurve von geschmolzenem CDAN (STARe Software 8.10).....	80
Abb. 42 : Vergleich der sieben Reaktionsfortschrittskurven bei 58°C mit dem Mittelwert (rot, Konfidenz = 95%).	84
Abb. 43 : Mittelwert der sieben Messungen bei 58°C mit unterem und oberem Konfidenzintervall (n = 7, Konfidenz = 95%).....	85
Abb. 44 : Mittelwert von sechs der sieben Messungen bei 58°C (ohne zweite Messung) mit unterem und oberem Konfidenzintervall (n = 6, Konfidenz = 95%).	85
Abb. 45 : Gemessener (grau) und simulierter (blau) Reaktionsverlauf der Sublimation von CDAN-Puder bei 36, 42, 50 und 58°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).	86
Abb. 46 : Gemessener (grau) und simulierter (blau) Reaktionsverlauf der Sublimation von CDAN-Schmelze bei 36, 42, 50 und 58°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).....	87

Abb. 47 : Darstellung des simulierten Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder bei isothermen Temperaturen von –10, 0, 10, 20, 30, 40 und 50°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).....	88
Abb. 48 : Logarithmische Darstellung des simulierten Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder bei isothermen Temperaturen von –10, 0, 10, 20, 30, 40 und 50°C (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).	88
Abb. 49 : Simulation des Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder unter Einfluss der Klimawerte verschiedener europäischer Städte ab dem 1. August 2007 (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).	90
Abb. 50 : Simulation des Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder unter Einfluss der Klimawerte verschiedener Städte weltweit ab dem 1. August 2007 (AKTS-Thermokinetics-Software 2.56).	90
Abb. 51 : Simulation des Reaktionsverlaufes der Sublimation von CDAN-Puder unter Einfluss registrierter Temperaturwerte	91
Abb. 52 : Temperaturwerte welche für die Simulation des Reaktionsablaufes verwendet wurden.	92
Abb. 53 : Probekörper aus Keramik für die Überprüfung auf CDAN-Rückstände.	98
Abb. 54 : Aufbau der Soxhlet-Apparatur.....	98
Abb. 55 : Eindampfen der extrahierten Lösungen in Bechergläsern.....	98
Abb. 56 : Abgefüllte Lösungen für GC- und GC/MS-Untersuchung	99
Abb. 57 : Rückstände auf Glas nach beschleunigter Sublimation und Extraktion in Hexan (oben), sowie Referenzprobe (unten).	99
Abb. 58 : Proben für Radiokarbondatierung vor der Behandlung mit CDAN.....	108
Abb. 59 : Holzprobe mit CDAN-Schmelze behandelt.....	108
Abb. 60 : Beschleunigte Sublimation der mit CDAN behandelten Proben im Ofen bei 50°C.....	108
Abb. 61 : Holzprobe nach der beschleunigten Sublimation.....	109
Abb. 62 : «Cyclo-Koffer» des ADB	114
Abb. 63 : Zusätzliches Material für grössere Blockbergungen	115
Abb. 64 : Wandverputzfragment in Situ.....	115
Abb. 65	116
Abb. 66	116
Abb. 67	117
Abb. 68	117
Abb. 69	117
Abb. 70 : Gereinigte Vorderseite	118
Abb. 71 : Besprühung der Vorderseite mit CDAN.....	119

Abb. 72 : Facing aus CDAN und Baumwollgaze	119
Abb. 73 : Gedrehter Block mit äusserer CDAN-Gaze-Schicht	119
Abb. 74 : Ablösen der CDAN-Gaze-Schichten	120
Abb. 75 : Etappen der beschleunigten Sublimation mit dem Föhn auf einem der vier grossen Fragmente	121
Abb. 76 : Etappen der selektiven Sublimation der vier grossen Fragmente	122
Abb. 77 : Endzustand.....	122
Abb. 78 : Wandverputz in Situ	123
Abb. 79	124
Abb. 80	124
Abb. 81	124
Abb. 82	125
Abb. 83	125
Abb. 84	125
Abb. 85	126
Abb. 86	126
Abb. 87 : Rückseite des Wandverputzes vor der Reinigung.....	127
Abb. 88 : Gereinigte Rückseite des Wandverputzes	127
Abb. 89	127
Abb. 90	128
Abb. 91	128
Abb. 92	128
Abb. 93 : Fortgeschrittene Sublimation auf dem kleineren Eckstück des Wandverputzes (nach Beschleunigung mit Infrarot Lampe)	129
Abb. 94 : Kleineres Eckstück des Wandverputzes nach Entfernung der Gaze durch beschleunigte Sublimation mit Infrarotlampe.....	129
Abb. 95 : Beschleunigte Sublimation durch Erwärmen mit der Fotolampe.....	130
Abb. 96 : Schutz der Oberfläche vor Licht und Austrocknung mit Alufolie	130
Abb. 97 : Polychrome Bemalung auf der Vorderseite des Wandverputzes.....	131
Abb. 98 : Bestattung mit fast vollständig erhaltenem Skelett	132
Abb. 99 : Bestattung mit erhaltenem Schädel, sowie Arm- und Beinknochen	132
Abb. 100	133
Abb. 101	133
Abb. 102	133
Abb. 103	134

Abb. 104	134
Abb. 105	134
Abb. 106	135
Abb. 107	135
Abb. 108	135
Abb. 109	136
Abb. 110 : Lagerung der verpackten Bergungen im klimatisierten Lager	136
Abb. 111 : Keramikscherben in Situ	137
Abb. 112	137
Abb. 113	137
Abb. 114	138
Abb. 115 : Eingeschweisste CDAN-Bergung nach vier Jahren. Das CDAN ist noch vollständig vorhanden.	138

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 : Liste der verwendeten Probematerialien mit Beschrieb der Materialien, Gewicht und Dimensionen	47
Tab. 2 : Faktoren und die Organisation der Testserien. Unter den jeweiligen Faktoren sind die Abkürzungen der jeweiligen Testserien ersichtlich. In der zweiten Reihe sind der Durchführungsort, in der dritten die primären klimatischen Parameter und in der vierten die sekundären Parameter aufgelistet.	52
Tab. 3 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen.	60
Tab. 4 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen.	60
Tab. 5 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze bei unterschiedlicher Feuchte.	62
Tab. 6 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei unterschiedlicher Feuchte.	62
Tab. 7 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze bei den beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme.....	64
Tab. 8 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei den beschleunigenden Faktoren Ventilation, Unterdruck und Wärme.....	64

Tab. 9 : Für die untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgestrichene CDAN-Schmelze unter Einfluss verzögernder Faktoren können keine Angaben zur Sublimationsdauer gemacht werden.....	66
Tab. 10 : Untere und obere Grenze der Sublimationsdauer für aufgesprühte CDAN-Schmelze bei den verzögernden Faktoren tiefe und niedere Temperatur, sowie Sättigen.....	67
Tab. 11 : Untere und obere Grenzen der Sublimationsdauer für auf verschiedene Substrate aufgestrichene CDAN-Schmelze.	69
Tab. 12 : Untere und obere Grenzen der Sublimationsdauer für auf verschiedene Substrate aufgesprühte CDAN-Schmelze.	69
Tab. 13 : Berechnung der benötigten Menge CDAN zur Sättigung eines Volumens von 1l.	71
Tab. 14 : Zusammenfassung der Interpretationen des Einflusses der Sublimationsfaktoren... ..	75
Tab. 15 : TGA-Messbedingungen geordnet nach Temperatur und Beprobung.	81
Tab. 16 : TGA-Messbedingungen geordnet nach Temperatur und Beprobung.	82
Tab. 17 : Auswertung des Ausreissertests der sieben Messungen bei 58°C.....	85
Tab. 18 : Sublimationsdauer bei Temperaturschritten von 10°C zwischen -10°C und 50°C.	89
Tab. 19 : Beeinflussung der Sublimationsgeschwindigkeit in Schritten von 10°C, ausgehend von 20°C.	89
Tab. 20 : Mit GC gemessene CDAN-Rückstände in verschiedenen Materialien im Verhältnis zur ursprünglich angewendeten Masse.....	101
Tab. 21 : Mit GC gemessene Cyclododecanol-Rückstände in Keramik, Knochen und Textil im Verhältnis zur ursprünglich angewendeten CDAN-Masse.....	102
Tab. 22 : Resultate der ¹⁴ C-Datierungen des Radiocarbon-Labors des Physikalischen Institutes der Universität Bern.....	110
Tab. 23 : Vergleich der Untersuchungen am Radiocarbon-Labor des Physikalischen Instituts in Bern und der Untersuchungen von Pohl et al. zur Verfälschung der Radiokarbondatierung durch CDAN.....	112

Abkürzungen

ADB	Archäologischer Dienst des Kantons Bern
AMS	Accelerator Mass Spectrometry
BeLa	Behälterlager des archäologischen Dienstes Bern
¹⁴ C	Kohlenstoffisotop, Radiokarbon

CDAN	Cyclododecan, wird auch mit CDD abgekürzt. Am ADB wird die Abkürzung CDAN vorgezogen, da CDD auch für Cyclododecadien steht.
CDD	siehe CDAN
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
FTIR	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC / MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
HEAA Arc	Haute Ecole d'Arts appliqués Arc, La Chaux-de-Fonds
HKB	Hochschule der Künste, Bern
PE	Polyethylen
rF	relative Feuchte
TGA	Thermogravimetric Analysis

Sublimation von Cyclododecan

Anhang

Bruhin Stefanie

Pour l'obtention du Diplôme

des Hautes écoles spécialisées de Suisse Occidentale

29.08.2008

INHALTSVERZEICHNIS

ANHANG I.	UMFRAGE ZUM THEMA „ARBEITEN MIT CYCLODODECAN“	I-3
Anhang 1.01	Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan » - deutsche Version	I-3
Anhang 1.02	Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan » - französische Version	I-7
Anhang 1.03	Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan » - englische Version	I-11
Anhang 1.04	Auswertung der Umfrage zum Thema „Arbeiten mit Cyclododecan“	I-15
ANHANG II.	GRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN	II-30
Anhang 2.01	Messwerte	II-30
Anhang 2.02	Diagramme	II-31
Anhang 2.03	Fotografische Dokumentation	II-37
ANHANG III.	THERMOANALYTIK.....	III-47
Anhang 3.01	Liste der thermoanalytischen Messungen	III-47
Anhang 3.02	Statistische Auswertung und Simulationen	III-49
ANHANG IV.	FTIR SPEKTREN.....	IV-50
ANHANG V.	GASCHROMATOGRAPHIE UND GASCHROMATOGRAPHIE MIT MASSENSPEKTRUM	V-51
Anhang 5.01	Berechnungen der angewendeten Menge Cyclododecan	V-51
Anhang 5.02	Gewicht der Lösungen	V-52
Anhang 5.03	Berechnung der Masse der Cyclododecan–Rückstände	V-53
Anhang 5.04	Berechnung der Masse der Cyclododecanon–Rückstände	V-54
Anhang 5.05	Resultate und Spektren	V-55
ANHANG VI.	RESULTATE DER RADIOKARBONDATIERUNG	VI-114
Anhang 6.01	Brief mit Untersuchungsergebnis	VI-114
Anhang 6.02	Resultate der Radiokarbondatierung	VI-116
ANHANG VII.	KONSERVIERUNGS-RESTAURIERUNGSBERICHTE	VII-124

Anhang 7.01	Konservierungs-Restaurationbericht Lnr 10194	VII-124
Anhang 7.02	Konservierungs-Restaurationbericht Lnr 10247 und 10248	VII-132
ANHANG VIII.	AUSZUG AUS DEM HANDBUCH DES ADB	VIII-140
ANHANG IX.	GESUNDHEITSRISIKEN.....	IX-143
Anhang 9.01	Forschungsstand	IX-143
Anhang 9.02	Erster Bericht zur Evaluationen der Arbeitsplatzbelastung	IX-152
ANHANG X.	MATERIAL- UND GERÄTELISTE.....	X-158
ANHANG XI.	PRODUKTDATENBLÄTTER	XI-162
ANHANG XII.	THEMATISCHE BIBLIOGRAPHIE ZU CYCLODODECAN.....	XII-167

Anhang I. Umfrage zum Thema „Arbeiten mit Cyclododecan“

Anhang 1.01 Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan» - deutsche Version

Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan»

Sehr geehrte/r KonservatorIn-RestauratorIn, für meine Diplomarbeit, zum Thema des Umgangs von mit Cyclododecan gefestigten archäologischen Funden im Atelier und den Risiken für Objekt und RestauratorIn, habe ich diesen Fragebogen entwickelt. Ich möchte mir damit ein aktuelles Bild davon machen, wie Cyclododecan in den Restaurierungs-Ateliers angewendet wird. Die folgenden 14 Fragen sollten nicht mehr als 5 Minuten Ihrer Zeit beanspruchen. Ihre Informationen sind sehr wertvoll für mich und ich bitte Sie, diesen Fragebogen auszufüllen und an mich zurück zu senden (per E-Mail oder Post). Ich danke Ihnen jetzt schon herzlich für die aufgewendete Zeit und Ihre Hilfe.

Bei Fragen zu meiner Diplomarbeit oder dem Fragebogen hat stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung:

Stefanie Bruhin
Längsstrasse 14
CH-3012 Bern

+41 (0)79 545 64 60
Stefanie.bruhin@he-arc.ch

1. Zu welchem Zwecke verwenden Sie Cyclododecan ?

2. Auf welchen Materialien verwenden Sie Cyclododecan ?

3. Wie wenden sie Cyclododecan an ?

Lösung (welches Lösungsmittel ?)

Schmelze

(Spray oder Aufstreichen/Giessen ?)

Spray (kommerziell erhältlich)

4. Wie häufig verwenden Sie Cyclododecan in Ihrem Berufsalltag?

Täglich _____
Wöchentlich _____
Mehrere Male im Monat _____
Mehrere Male im Jahr _____
Weniger oft _____

5. Welches war die grösste Menge Cyclododecan, die sie bis jetzt für eine Anwendung verbraucht haben?

Weniger als 0.5kg _____
Weniger als 1kg _____
Weniger als 3 kg _____
Weniger als 5 kg _____
Mehr als 5 kg _____

6. Welche Methoden wenden Sie zur Beschleunigung der Sublimation (Verdunstung) an?

Keine _____
Ventilation _____
Wärme _____
Andere _____

7. Welche Methoden wenden Sie zur Verzögerung der Sublimation (Verdunstung) an?

Keine _____
Abdecken _____
Kühlen _____
Andere _____

8. Haben Sie nach der Behandlung mit Cyclododecan Rückstände auf den Objekten entdeckt ?

Ja _____
Nein _____

9. Wenn ja, wie sehen diese aus ?

10. Unternehemn Sie etwas gegen dies Rückstände? Wenn ja, was?

11. Wie bestimmen Sie den Zeitpunkt, zu welchem alles Cyclododecan sublimiert ist und das Objekt weiter behandelt werden kann (z.B. mit einem Schutzüberzug) ?

Wenn kein Cyclododecan mehr auf dem Objekt zu sehen ist

Nach einer bestimmten Zeitspanne (z.B. 3 Wochen, 3 Monate...)

Bitte Zeitangabe vermerken.

Wenn kein Cyclododecan mehr zu sehen ist, warte ich prinzipiell noch ein paar Tage /Wochen.

Bitte Zeitangabe vermerken

Andere

12. Welche Schutzmassnahmen treffen Sie, wenn sie mit Cyclododecan arbeiten?

Handschuhe (Material ?)

Mundschutz

Schutzbrille

Arbeitsschürze

Luftabzug

13. Haben Sie das Gefühl dass Cyclododecan Auswirkungen auf Ihre Gesundheit hat ? Wenn ja, welche ?

14. Anmerkungen :

Herzlichen Dank für das Ausfüllen des Fragebogens !

Anhang 1.02 Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan » - französische Version

Questionnaire sur la « sublimation du cyclododécane »

Madame, Monsieur,

J'ai développé ce questionnaire pour mon travail de diplôme dont le sujet concerne les objets archéologiques prélevés ou consolidés avec du cyclododécane, et les risques potentiels pour les objets ou le conservateur-restaureur. Il s'agit pour moi d'obtenir une vue d'ensemble de l'utilisation actuelle du cyclododécane dans les ateliers de conservation-restauration.

Les 14 questions suivantes ne devraient pas prendre plus de 5 minutes de votre temps. Vos informations me sont précieuses et je vous serais très reconnaissante de bien vouloir remplir ce questionnaire et de me le renvoyer par la poste ou par courriel. Je vous remercie par avance pour votre collaboration.

Si vous avez des questions concernant ce questionnaire ou mon travail de diplôme, n'hésitez pas à me contacter :

Stefanie Bruhin
Längsstrasse 14
CH-3012 Bern

+41 (0)79 545 64 60
Stefanie.bruhin@he-arc.ch

1. Dans quel but utilisez-vous le cyclododécane ?

2. Sur quels types de matériaux appliquez-vous le cyclododécane ?

3. Quelle méthode d'application utilisez-vous ?

Solution (quel solvant ?)

Fusion _____
(Vaporisé ou coulé / étallé?) _____
Spray (produit commercial) _____

4. A quelle fréquence utilisez-vous le cyclododécane dans votre vie professionnelle ?

Journalière _____
Hebdomadaire _____
Mensuel _____
Plusieurs fois par an _____
Moins souvent _____

5. Quelle est la plus grande quantité de cyclododécane que vous avez eu à appliquer ?

Moins de 0.5kg _____
Moins d' 1kg _____
Moins de 3 kg _____
Moins de 5 kg _____
Plus de 5 kg _____

6. Quelle méthode utilisez-vous pour accélérer la sublimation (évaporation) ?

Aucune _____
Ventilation _____
Chaleur _____
Autre _____

7. Quelle méthode utilisez-vous pour ralentir la sublimation du produit ?

Aucune _____
Recouvrement de la surface
/emballage _____
Refroidissement _____
Autre _____

8. Avez-vous constaté la présence de résidus tenaces de cyclododécane ?

Oui _____
Non _____

9. Si oui, pourriez-vous les décrire ?

10. Avez-vous entrepris un traitement pour vous débarrasser de ces résidus ? Si oui, lequel ?

11. Comment déterminez-vous le moment à partir duquel le cyclododécane devrait avoir totalement sublimé, et à partir duquel il est possible de poursuivre le traitement de l'objet (p.ex. application d'une couche de protection) ?

Quand il n'y a plus de traces visibles

Après un certain laps de temps _____

(S.v.p. de noter le temps d'attente)

Quand il n'y a plus de cyclododécane visible, j'attends par principe encore quelques jours/semaines. _____

(S.v.p. de noter le temps d'attente)

Autre _____

12. Comment vous protégez-vous quand vous travaillez avec le cyclododécane ?

Gants (matériau ?) _____

Masque _____

Lunettes de protection _____

Chemise de travail _____

Aspiration / ventilation

13. Avez-vous l'impression que le cyclododécane a des effets sur votre santé ? Si oui, lesquels ?

14. Remarques :

Merci beaucoup de votre collaboration !

Anhang 1.03 Fragebogen zum Thema « Arbeiten mit Cyclododecan » - englische Version

Questionnaire concerning « sublimation of cyclododecane »

Dear conservator-restorer, the aim of the questionnaire is to obtain an actual overview of the use of cyclododecane in the conservation laboratories. This knowledge is important for my dissertation, which focuses on archaeological objects, which have been consolidated with cyclododecane and the potential risks for the objects and the conservator-restorer.

The following 14 questions will not take more than 5 minutes. Your information is valuable for my work and I would be pleased, if you would find the time to fill in this questionnaire and to send it back to me (per post or e-mail). I thank you in advance for your collaboration.

If you have any questions about the questionnaire or my diploma, please do not hesitate to contact me :

Stefanie Bruhin
Längsassestrasse 14
CH-3012 Bern

+41 (0)79 545 64 60
Stefanie.bruhin@he-arc.ch

1. For which purpose do you use cyclododecane ?

2. On to which types of materials do you apply cyclododecane?

3. Which method of application do you use?

Solution (which solvent ?)

Melt

(Vaporised or poured/spread?)

Spray (available commercially)

4. How often do you use cyclododecane in your professional life ?

Daily

Weekly

Monthly

Several times a year

Less often

5. Which is the highest quantity of cyclododecane you have ever used ?

Less than 0.5kg

Less than 1 kg

Less than 3 kg

Less than 5

More than 5 kg

6. Which method do you use in order to accelerate the sublimation (evaporation)?

None

Ventilation

Heating

Other

7. Which method do you use in order to decelerate the sublimation (evaporation)?

None

Cover the surface/ packing

Cooling

Other

8. Have you found any residues of cyclododecane on the object after sublimation?

Yes

No

9. If yes, what do they look like?

10. Have you taken any measures to remove those residues? If yes, which measures ?

11. How do you determine, that all the cyclododecane has sublimated out of the object and you can continue other treatments on the (for example coating) ?

When there are no visible traces left

After a certain laps of time

(Please give time specification)

When there is no more
cyclododecane visible, I wait some
more days/weeks.

(Please give time specification)

Other

12. How do you protect yourself when working with cyclododecane ?

Gloves (material ?)

Mask

Goggles

Apron

Extractor hood

13. Did you notice any effects on your health when working with cyclododecane? If yes, can you describe them?

14. Notes :

Thank you very much for your collaboration !

Anhang 1.04 Auswertung der Umfrage zum Thema „Arbeiten mit Cyclododecan“

Zielsetzung

Der Fragebogen wurde entwickelt, um einen aktuellen Überblick der Anwendung von CDAN in der Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten zu erhalten. Das Ziel ist nicht eine statistische Auswertung, sondern das Sammeln von Informationen.

Aufbau des Fragebogens

Der Fragebogen umfasst vier Gebiete:

- Ziel der CDAN-Anwendung
- Arbeitsweise
- Reversibilität
- Gesundheitsrisiken

Im Fragebogen traten die Fragen in der Reihenfolge der obigen Gebiete auf, ohne dass diese gekennzeichnet waren. So konnte dem Fragebogen ein logischer Ablauf geben werden, ohne die Befragten stark zu beeinflussen.

Zielpersonen

Der Fragebogen wurde gezielt an vierzehn Einzelpersonen und Gruppen versendet, welche nach folgenden Kriterien ausgewählt wurden:

- Zielperson oder -Gruppe ist in Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten oder Fossilien tätig (die beiden Bereiche ähneln sich im Bezug auf die CDAN-Anwendung).
- Zielperson oder -Gruppe arbeitet mit CDAN.

Die Fragebögen wurden in drei Sprachen (Deutsch, Französisch, Englisch) versendet. Jeder Fragebogen lag einem persönlichen Schreiben bei. Dadurch diente die Umfrage auch zur Herstellung wichtiger Kontakte.

Von den vierzehn angeschriebenen Personen und Personengruppen retournierten zehn den Fragebogen. Weitere fünf Fragebogen wurden von Personen beantwortet, an welche dieser von Personen der ursprünglich angeschriebenen Gruppe weitergeleitet wurde. Alle fünf Personen entsprachen dem Profil. Total konnten also fünfzehn Fragebögen ausgewertet werden.

Auswertung

Fragen zum Gebiet „Ziel der CDAN-Anwendung“

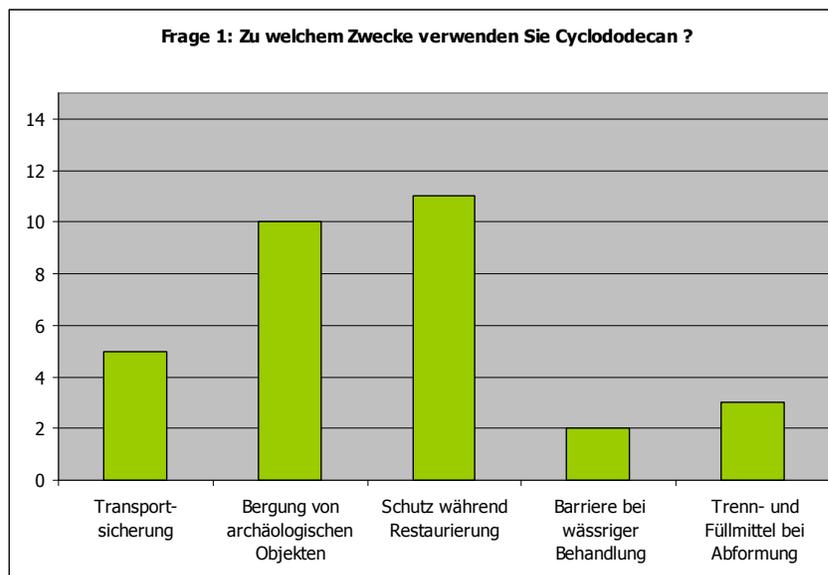
Frage 1

1. Zu welchem Zwecke verwenden Sie Cyclododecan ?

Ziele der Frage:

- Erhalten eines Überblicks des Zweckes der CDAN-Anwendung

Resultate:



Der grösste Teil der Befragten benutzt CDAN zum Schutz von Objekten (elf Personen) während der Restaurierung (z.B. mechanische Freilegung von Metallen) und zur Festigung bei Bergungen (zehn Personen). An zweiter Stelle steht die Transportsicherung mit CDAN (5 Personen). Als Trenn- und Füllmittel bei Abformungen kommt CDAN vor allem im Bereich der Fossilpräparation zum Einsatz (drei Personen). Nur zwei der befragten Personen benützten CDAN als Barriere bei wässriger Behandlung.

Interpretation:

Im Bereich der Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten wird CDAN vorwiegend zum Schutz während der Restaurierung, zur Festigung von Blockbergungen und zur Transportsicherung verwendet.

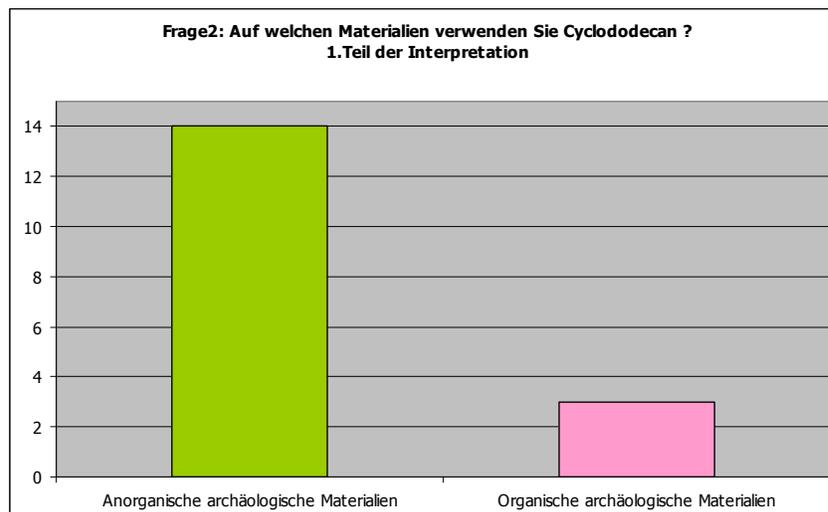
Frage 2

2. Auf welchen Materialien verwenden Sie Cyclododecan ?

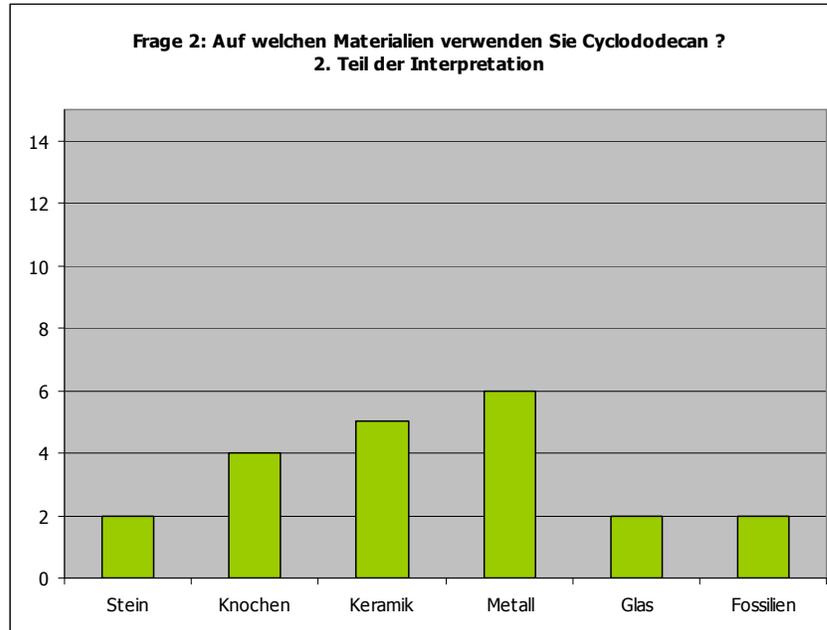
Ziele der Frage:

- Erhalten eines Überblicks der Materialien auf welchen CDAN angewendet wird
- Sammeln von Anhaltspunkten zur Wahl der Probekörper für spätere Testreihen

Resultate:



Nur drei der fünfzehn Befragten verwenden CDAN auf organischen Materialien. Der Grossteil der Befragten wendet CDAN auf folgenden anorganischen Materialien an:



Am Meisten wurde CDAN auf Keramik, Metall und Knochen angewendet. Auf Stein, Fossilien und Glas kommt es ebenfalls zum Einsatz.

Interpretation:

CDAN kommt am meisten auf den anorganischen, archäologischen Materialien zum Einsatz, vor allem auf Keramik, Knochen und Metall. Im Bereich der organischen Materialien wird es seltener verwendet.

Fragen zum Gebiet „Arbeitsweise“

Frage 3

3. Wie wenden sie Cyclododecan an ?

Lösung (welches Lösungsmittel ?)

Schmelze

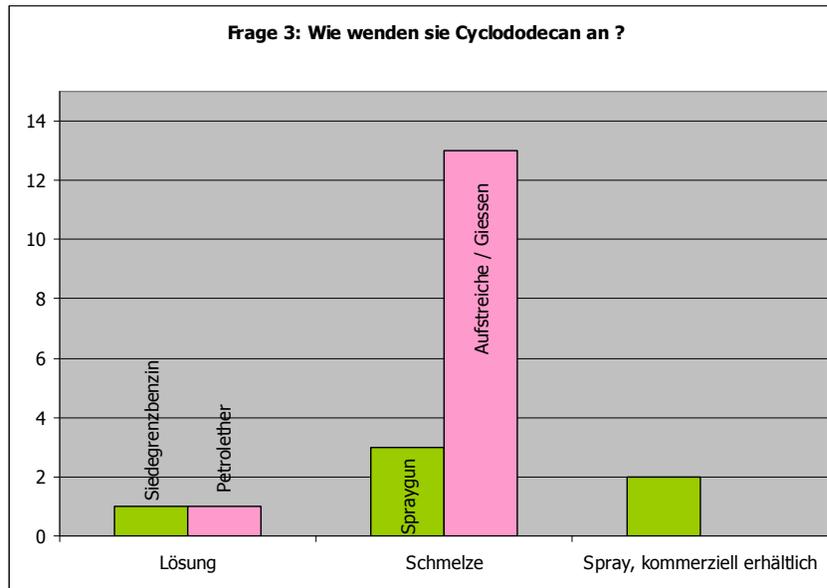
(Spray oder Aufstreichen/Giessen ?)

Spray (kommerziell erhältlich)

Ziele der Frage:

- Wissen, welche Anwendungstechniken am stärksten vertreten sind.
- Angaben zur Evaluation der Gesundheitsrisiken

Resultate:



Die Umfrage zeigt, dass CDAN am häufigsten als aufgestrichene oder gegossene Schmelze appliziert wird (dreizehn Antworten). Das Aufsprühen der Schmelze wurde hingegen nur von drei Restauratoren angegeben, welche sowohl diese Technik als auch die Aufstreichen/Giessen-Technik benützen. Noch schwächer vertreten sind der kommerziellerhältliche Spray und das gelöste CDAN.

Interpretation:

Die in dieser Arbeit betrachteten Anwendungsmethoden entsprechen den in dieser Umfrage am meisten angegebenen Methoden. Das Aufsprühen der Schmelze ist im Gegensatz zum Aufstreichen/Giessen dennoch eher schwach vertreten.

Frage 4

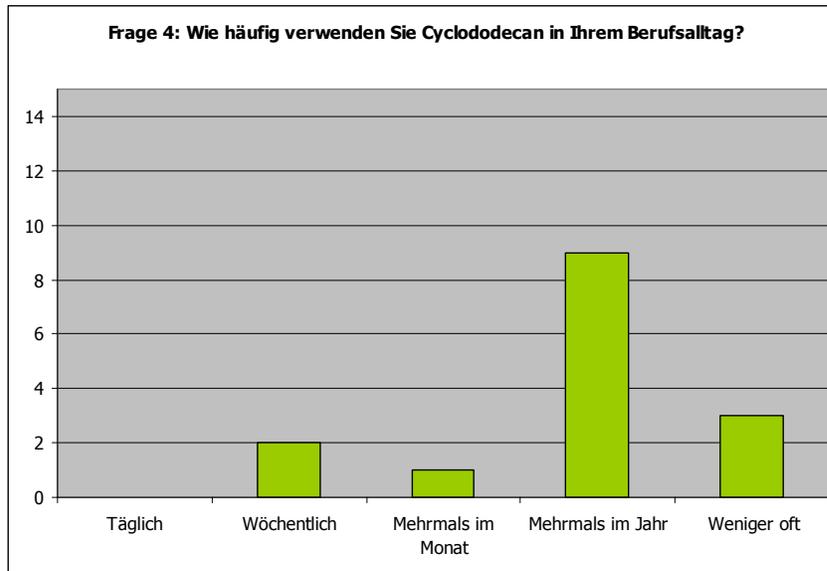
4. Wie häufig verwenden Sie Cyclododecan in Ihrem Berufsalltag?

Täglich	_____
Wöchentlich	_____
Mehrmals im Monat	_____
Mehrmals im Jahr	_____
Weniger oft	_____

Ziele der Frage:

- Informationen zu der Erfahrung des Befragten mit CDAN
- Angaben zur Häufigkeit und Stellung des CDAN-Einsatzes
- Angaben zur Evaluation der Gesundheitsrisiken

Resultate:



Drei Personen benützen CDAN seltener als jährlich. Der Grösste Teil der Befragten (neun) benützt es mehrmals jährlich. Nur eine Person benützt es monatlich und zwei Personen benützen es wöchentlich.

Interpretation:

CDAN kommt eher selten zum Einsatz, in den meisten Fällen mehrmals jährlich.

Frage 5

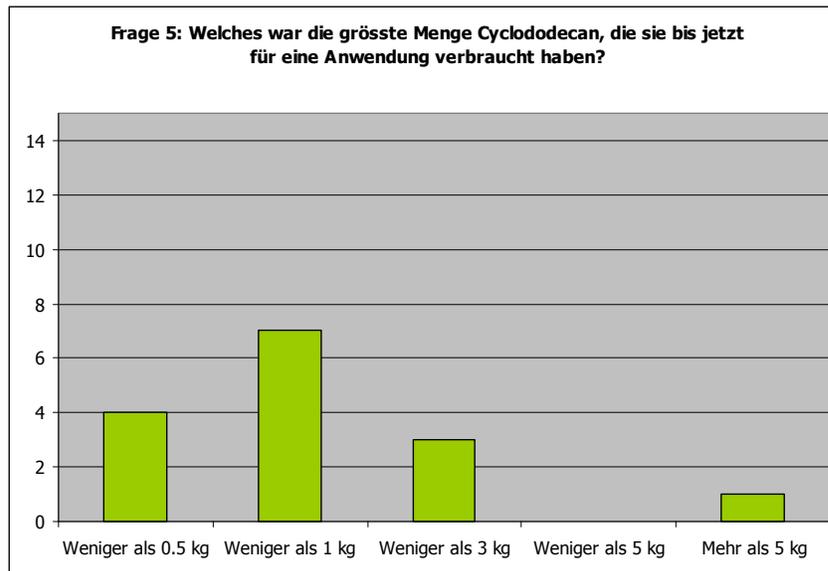
5. Welches war die grösste Menge Cyclododecan, die sie bis jetzt für eine Anwendung verbraucht haben?

Weniger als 0.5kg	_____
Weniger als 1kg	_____
Weniger als 3 kg	_____
Weniger als 5 kg	_____
Mehr als 5 kg	_____

Ziele der Frage:

- Anpassung der Applikations- und Bearbeitungsmethoden
- Angaben zur Evaluation der Gesundheitsrisiken

Resultate:



Sieben der Befragten haben schon einmal zwischen 0.5 und 1kg CDAN Angewendet. Vier der befragten Personen haben nie mehr als 0.5kg angewendet. Drei Personen haben zwischen 1 und 2kg, und nur eine Person hat mehr als 5kg angewendet.

Interpretation:

Der Einsatz von grossen Mengen (über 1kg) an CDAN ist eher selten.

Frage 6

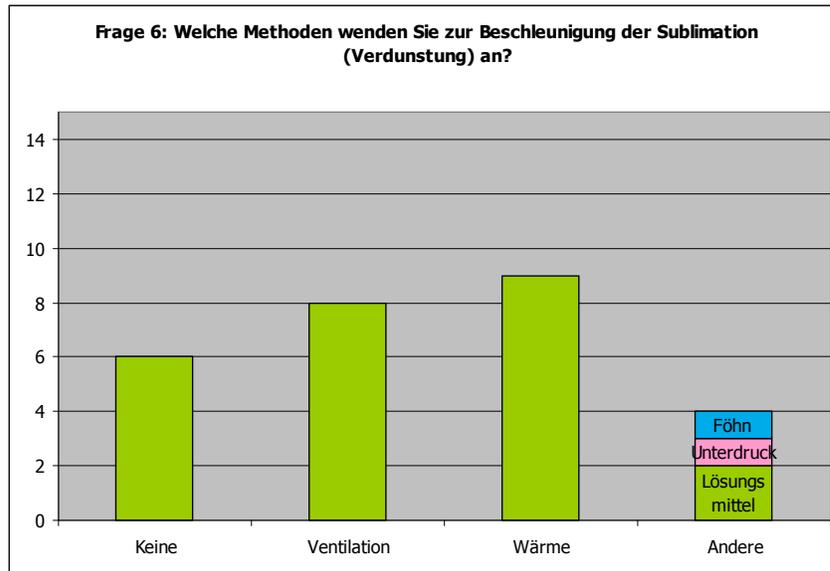
6. Welche Methoden wenden Sie zur Beschleunigung der Sublimation (Verdunstung) an?

Keine	_____
Ventilation	_____
Wärme	_____
Andere	_____

Das Ziel der Frage:

- Wissen, welche sublimationsbeschleunigenden Methoden angewendet werden

Resultate:



Sechs der Befragten benützen keine Methoden zur Beschleunigung der Sublimation. Ventilation und Wärme sind mit acht und neun Personen am stärksten vertreten. Zwei Personen benützen Lösungsmittel, eine Person Unterdruck und eine Person den Föhn.

Interpretation:

Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Beschleunigung der Sublimation genutzt. Wärme und Ventilation sind dabei die häufigsten.

Frage 7

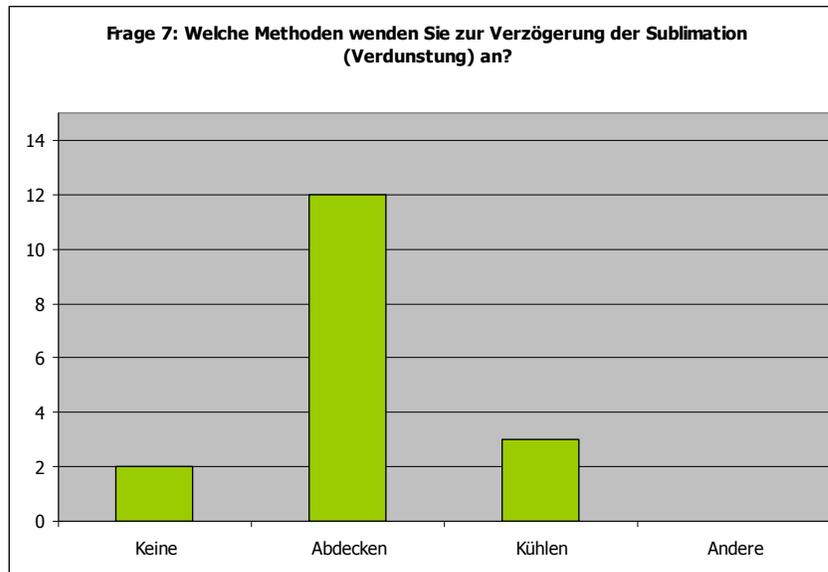
7. Welche Methoden wenden Sie zur Verzögerung der Sublimation (Verdunstung) an?

Keine	_____
Abdecken	_____
Kühlen	_____
Andere	_____

Ziel der Frage:

- Wissen, welche sublimationsverzögernden Methoden angewendet werden

Resultate:



Zwölf der Befragten verzögern die Sublimation durch Abdecken. Drei Personen kühlen um zu verzögern und zwei Personen wenden keine verzögernde Massnahmen an.

Interpretation:

Die Sublimation von CDAN wird hauptsächlich durch Abdecken verzögert. Kühlen ist weniger stark vertreten und andere Methoden, wie das Sättigen der Umgebung des Objektes mit CDAN, wurden nicht erwähnt.

Fragen zum Gebiet „Reversibilität“

Frage 8

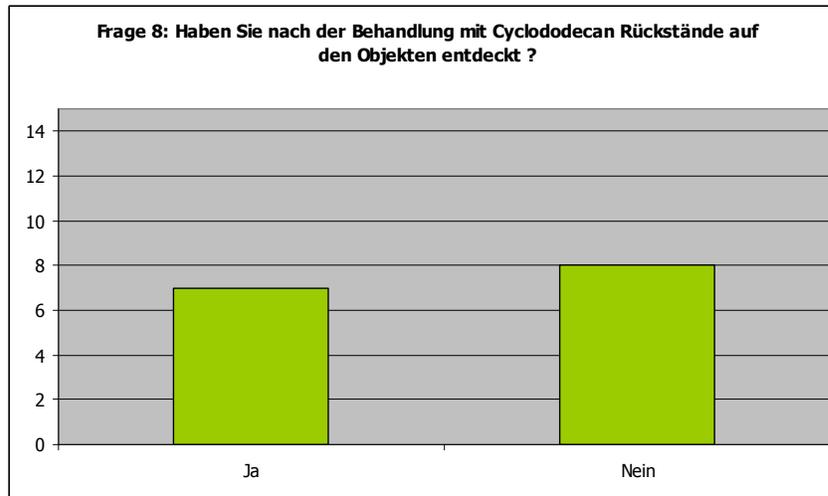
8. Haben Sie nach der Behandlung mit Cyclododecan Rückstände auf den Objekten entdeckt ?

Ja _____
Nein _____

Ziel der Frage :

- Wissen, ob CDAN Rückstände entdeckt wurden

Resultate:



Acht der fünfzehn Befragten hat Rückstände nach der Behandlung mit CDAN entdeckt.

Interpretation:

Das Resultat dieser Frage ist mit Vorsicht zu interpretieren. Da die hohe Anzahl von Personen, welche Rückstände bemerkt haben, möglicherweise an einer Sensibilisierung durch Recherchen und Analysen liegt.

Frage 9

9. Wenn ja, wie sehen diese aus ?

Ziel der Frage:

- Die Antworten können mit eigenen Beobachtungen verglichen werden und helfen das Erscheinungsbild der Rückstände zu charakterisieren.

Resultate:

Fünf Befragte haben die CDAN-Rückstände wie folgt beschrieben:

- "*Fine network of crystals or white accretions*"
- „*spinnenweben-artig weicher weißer Flaum.*“
- "*sehr feiner (fettartiger) Schleier*"
- "*whitish coloured tide lines*"

- *"Résidus en très faibles quantités identifiés par analyse FTIR après deux ans"*

Interpretation

Schliessen wir die analytische Identifizierung aus, so können zwei Erscheinungsbilder unterschieden werden :

- feiner fettartiger Schimmer
- weisse, flaum- oder netzwerkartige Ablagerung

Frage 10

10. Unternehemn Sie etwas gegen dies Rückstände? Wenn ja, was?

Ziel der Frage:

- Wissen ob versucht wird die Rückstände zu entfernen
- Kennen der Methoden welche zum Entfernen verwendet werden

Resultate:

Nur zwei der Befragten geben an, die Rückstände zu entfernen:

- *"Any residues have been easily removable with solvent swabs."*
- *„Die Objekte habe ich zur Sicherheit mit Petroleumether gereinigt.“*

Interpretation:

Es wird nur wenig gegen die Rückstände unternommen. Die Rückstände können mit Lösungsmittel entfernt werden.

Frage 11

11. Wie bestimmen Sie den Zeitpunkt, zu welchem alles Cyclododecan sublimiert ist und das Objekt weiter behandelt werden kann (z.B. mit einem Schutzüberzug) ?

Wenn kein Cyclododecan mehr auf dem Objekt zu sehen ist

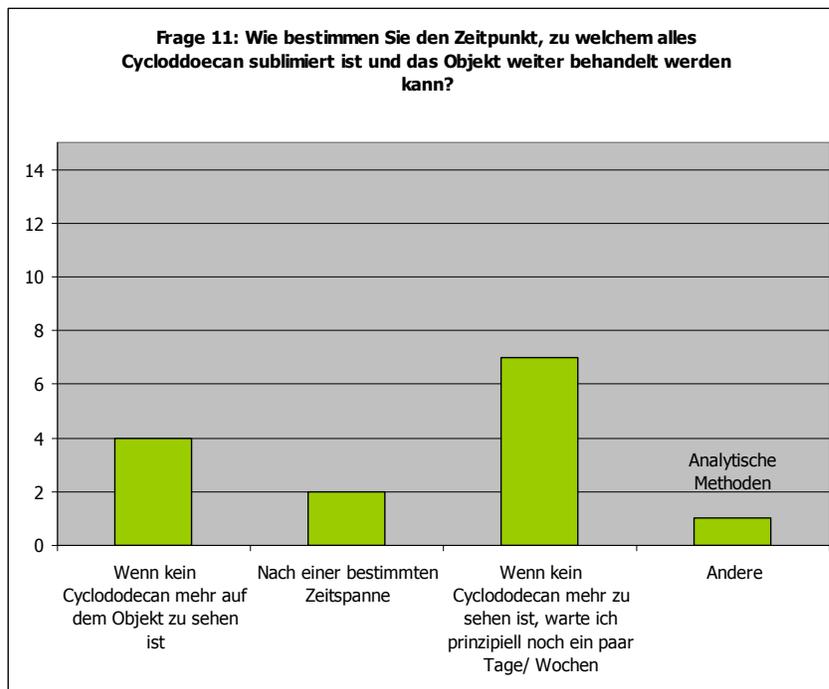
Nach einer bestimmten Zeitspanne (z.B. 3 Wochen, 3 Monate...)

Bitte Zeitangabe vermerken.	_____
Wenn kein Cyclododecan mehr zu sehen ist, warte ich prinzipiell noch ein paar Tage /Wochen.	_____
Bitte Zeitangabe vermerken	_____
Andere	_____

Ziel der Frage:

- Einschätzung der Sensibilisierung der Befragten auf die Möglichkeit von CDAN-Einschlüssen
- Sammeln der Kriterien welche benutzt werden um den Fortschritt der Sublimation zu beurteilen

Resultate:



Sieben der Befragten warten generell ein paar Tage oder Wochen nachdem kein CDAN mehr zu sehen ist. Vier Personen üben eine visuelle und zwei eine zeitliche Kontrolle aus.

Analytische Methoden werden ebenfalls zur Kontrolle der kompletten Sublimation benutzt.

Interpretation:

Der grössere Teil der Befragten scheint sich des Risikos von CDAN-Einschlüssen bewusst zu sein und verlässt sich auf eine Kombination von visuellem Beobachten und theoretischem Wissen.

Die analytischen Methoden werden im Verlauf der Interpretation dieses Fragebogens nicht weiter betrachtet, da sie dem Konservator-Restaurator nur selten zur Verfügung stehen.

Fragengruppe zum Gebiet „Gesundheitsrisiken“

Frage 12

12. Welche Schutzmassnahmen treffen Sie, wenn sie mit Cyclododecan arbeiten?

Handschuhe (Material ?)

Mundschutz

Schutzbrille

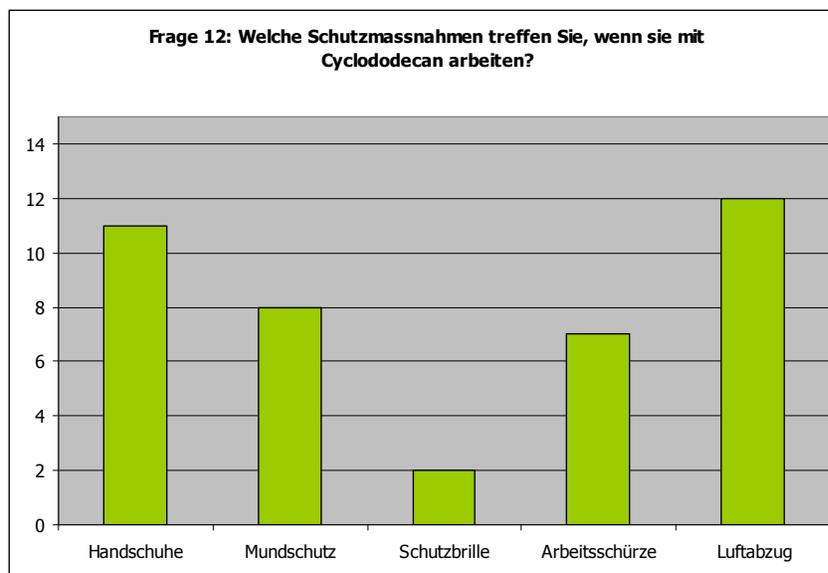
Arbeitsschürze

Luftabzug

Ziel der Frage:

- Die Frage soll zeigen ob und wie sich die Befragten bei der Arbeit mit CDAN schützen

Resultate:



Zwölf der vierzehn Befragten arbeiten mit Luftabzug. Nur elf benützen Handschuhe. Je acht arbeiten mit Mundschutz, sieben mit Arbeitsschürze und zwei tragen eine Schutzbrille.

Interpretation:

Die Befragten versuchen sich beim Arbeiten mit CDAN zu schützen. Dies wird auf unterschiedliche Weise gemacht und verschiedene Expositionswege werden geschützt oder auch nicht. Dies hängt wohl auch stark vom Empfinden des Befragten ab. Am meisten wird der Luftabzug benützt.

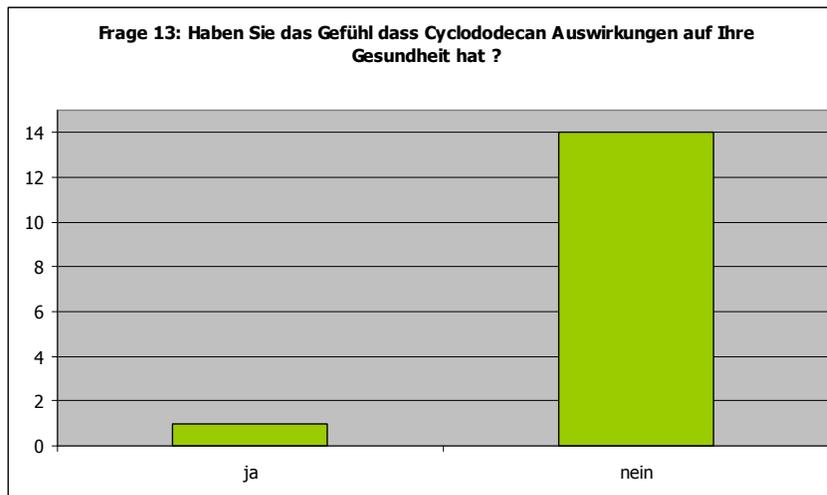
Frage 13

13. Haben Sie das Gefühl dass Cyclododecan Auswirkungen auf Ihre Gesundheit hat ? Wenn ja, welche ?

Ziel der Frage:

- Wissen, ob beim Arbeiten mit CDAN Einflüsse auf die Gesundheit beobachtet wurden.

Resultate:



Nur eine Person, hat das Gefühl, dass CDAN Auswirkungen auf ihre Gesundheit hat (Kopfschmerzen nach langen Arbeitsphasen mit CDAN.)

Interpretation:

Die Frage erlaubt nur subjektive Antworten und ist somit schwierig interpretierbar.

Zusammenfassung

Ziel der CDAN-Anwendung

Im Bereich der Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten wird CDAN vorwiegend auf anorganischen Fundobjekten zur Fundbergung, zum Schutz während der Restauration und zur Transportsicherung verwendet.

Arbeitsweise

CDAN wird im Bereich der Konservierung-Restauration von archäologischen Objekten hauptsächlich als Schmelze angewendet. Diese wird meistens aufgestrichen oder gegossen und selten aufgesprüht.

CDAN kommt eher selten zum Einsatz, in den meisten Fällen mehrmals jährlich.

Der Einsatz von grossen Mengen (über 1kg) an CDAN ist eher selten.

Zur Beschleunigung der Sublimation werden vor allem Wärme und Ventilation angewendet. Zur Verzögerung wird vorwiegend die Methode des Abdeckens angewendet.

Risiken für die Objekte

Ungefähr die Hälfte der Befragten konnte nach einer CDAN-Behandlung Rückstände in Form von fettartigem Schimmel oder weissen Ablagerungen auf dem Objekt erkennen. Eine Minderheit der Befragten hat die Rückstände anschliessend mit Lösungsmitteln entfernt.

Der grössere Teil der Befragten scheint sich des Risikos von CDAN-Einschlüssen bewusst zu sein und verlässt sich zur Kontrolle auf eine Kombination von visuellem Beobachten und theoretischem Wissen.

Gesundheitsrisiken

Die Mehrheit der Befragten konnte keinen negativen Einfluss auf die Gesundheit beobachten.

Beim Arbeiten mit CDAN werden verschiedene, nicht einheitliche Schutzmassnahmen ergriffen. Am meisten wird ein Luftabzug benützt.

Anhang II. Gravimetrische Untersuchungen

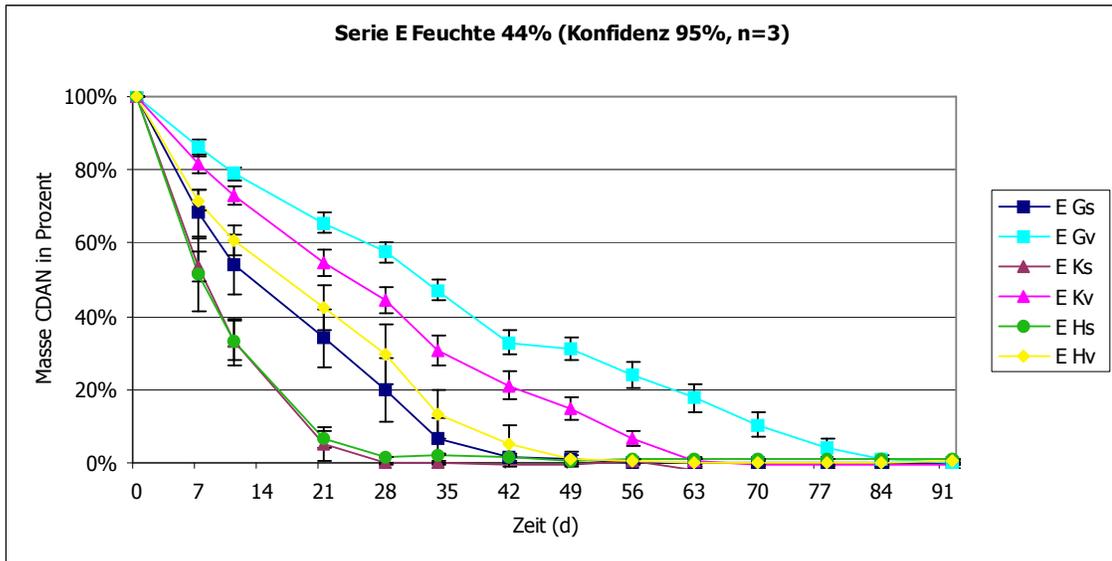
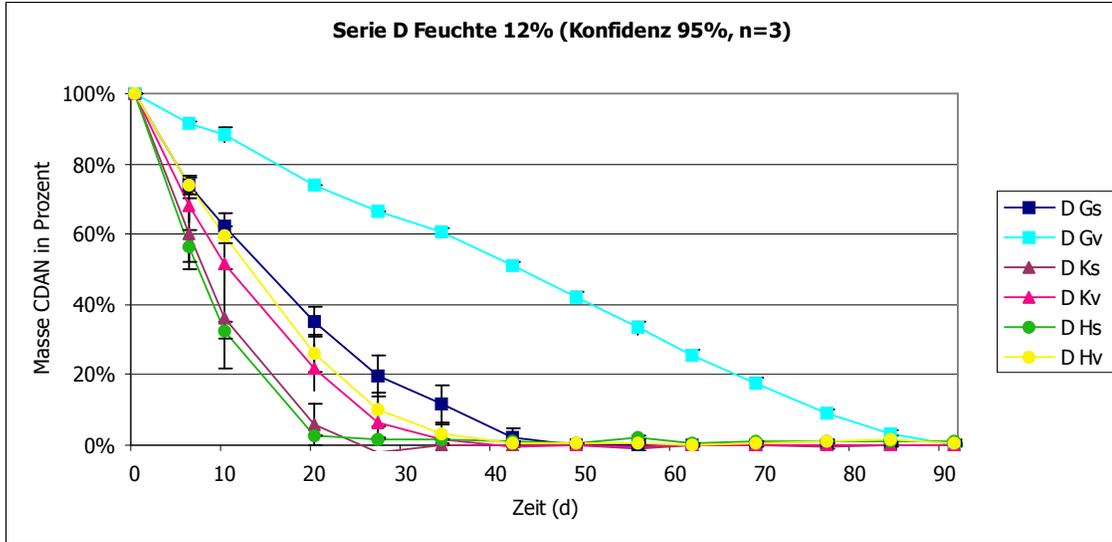
Anhang 2.01 Messwerte

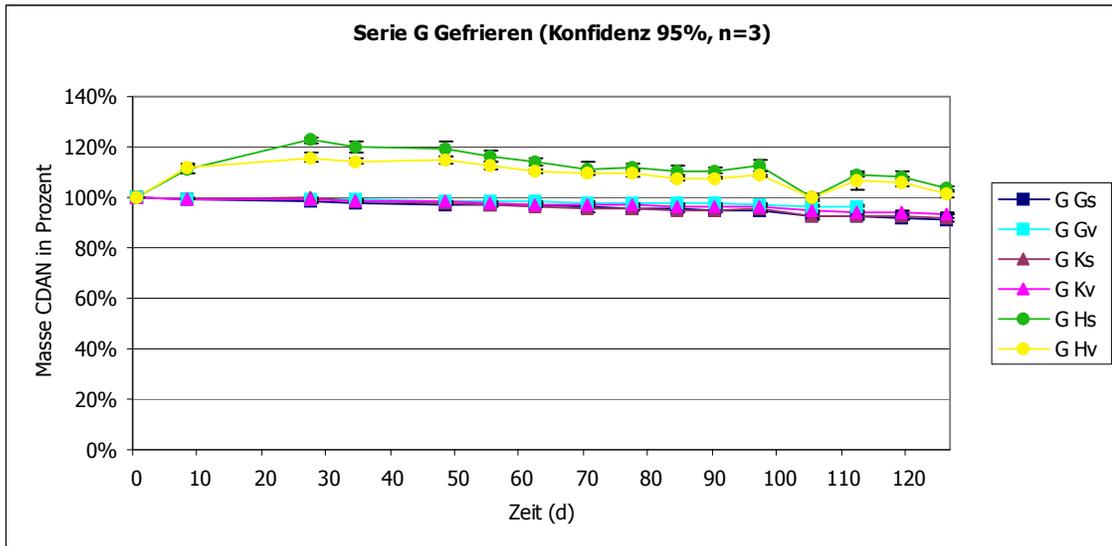
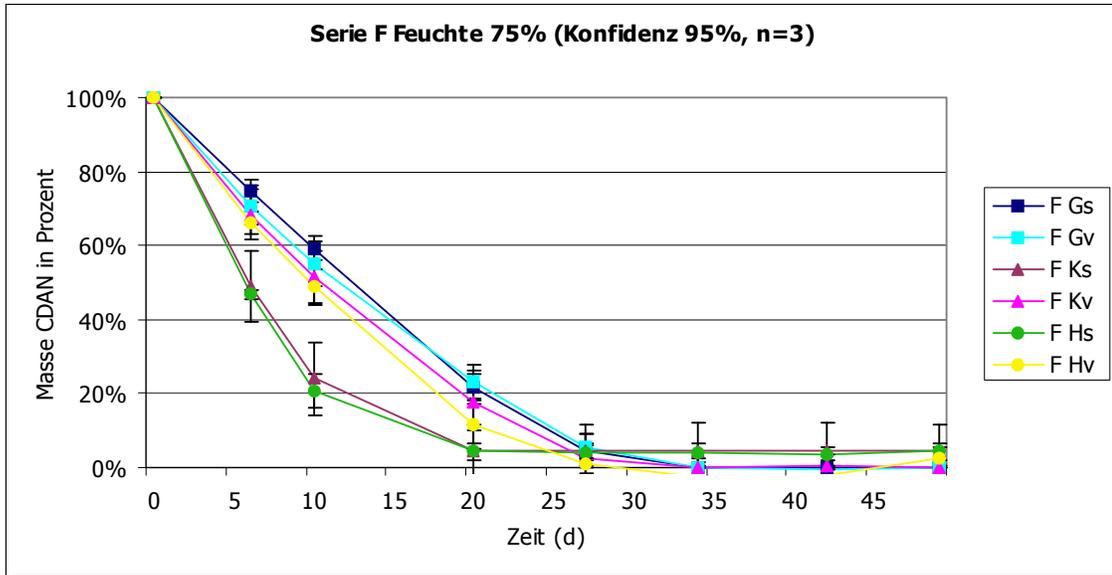
Wegen der grossen Anzahl von Messwerten wurde darauf verzichtet sie aus zu drucken. Die entsprechenden Excel-Tabellen sind auf der die beiliegende CD-Rom konsultierbar.

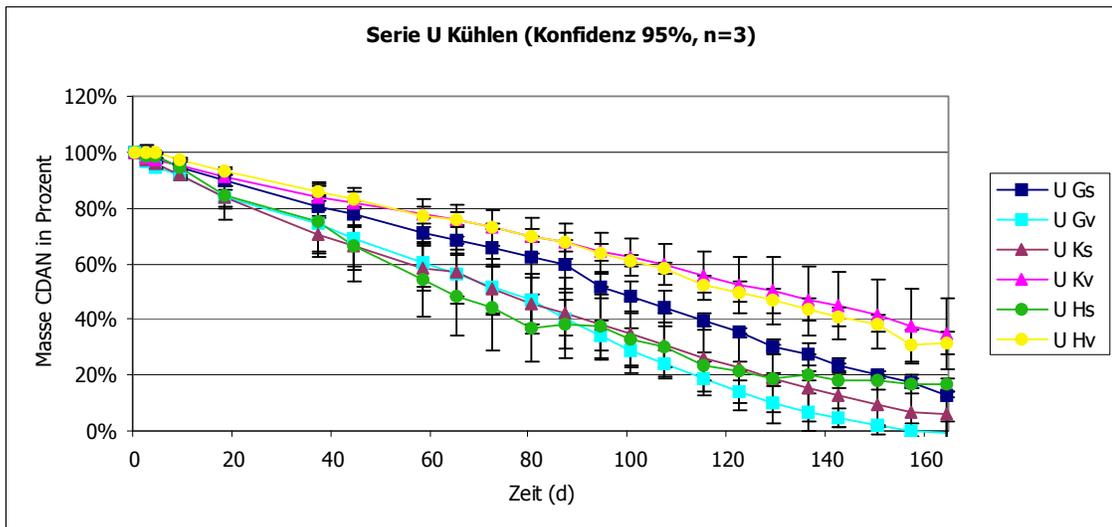
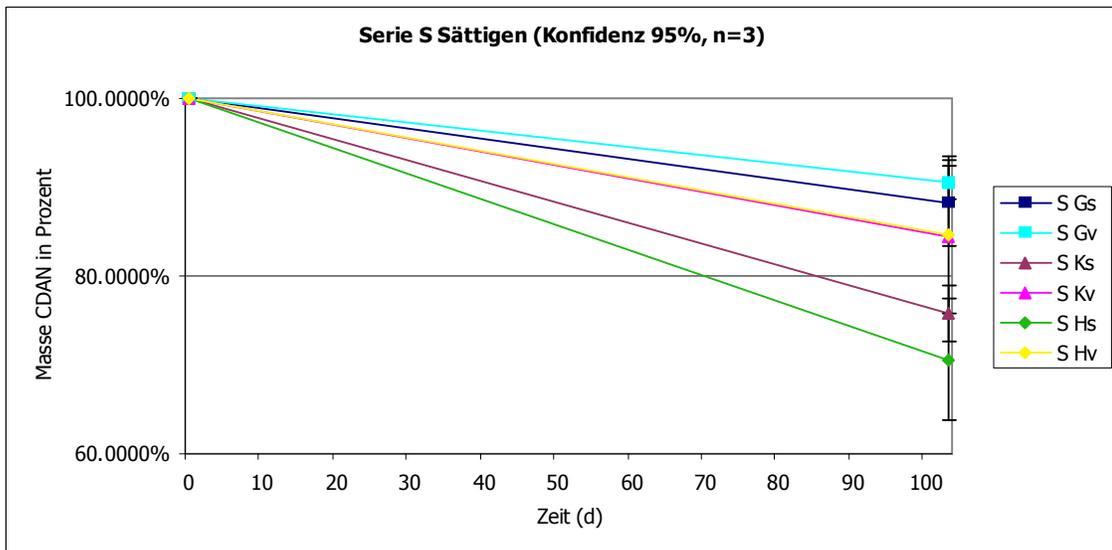
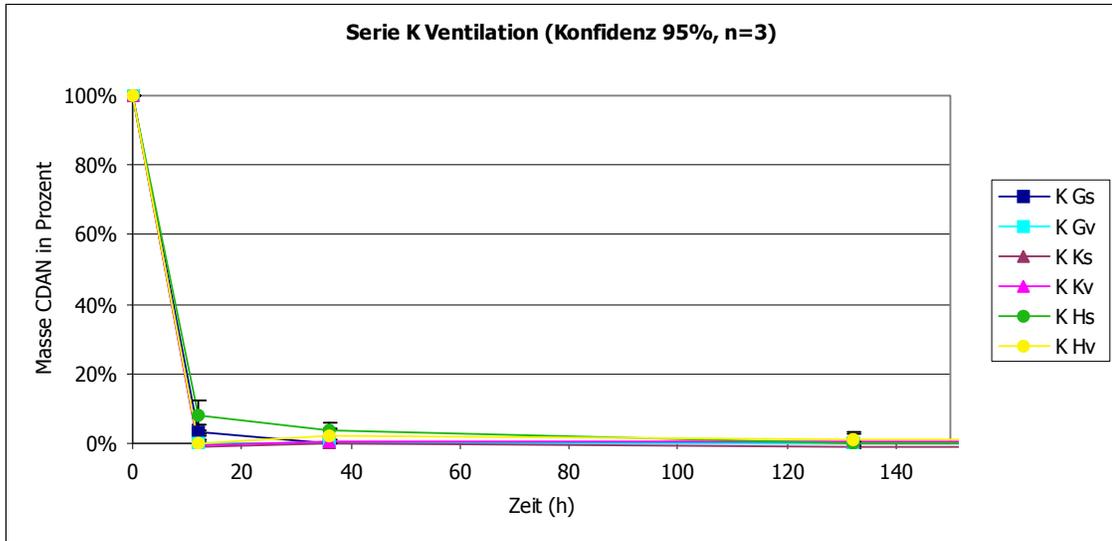
Anhang 2.02 Diagramme

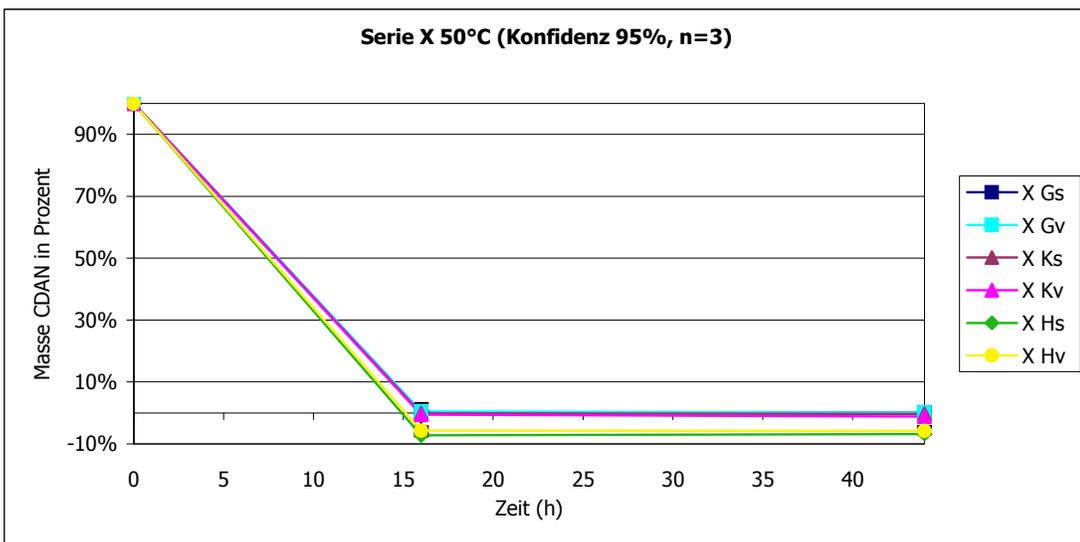
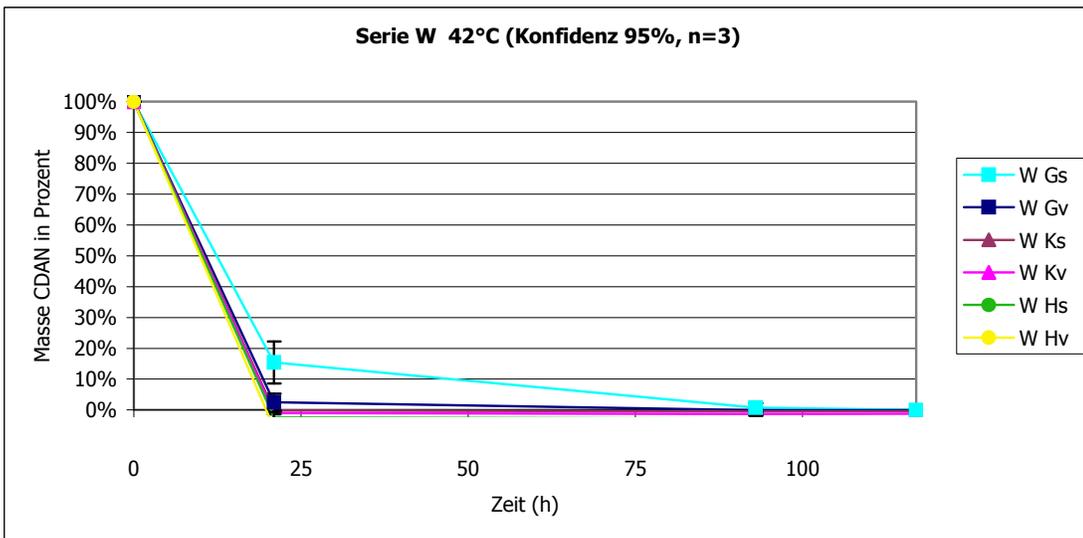
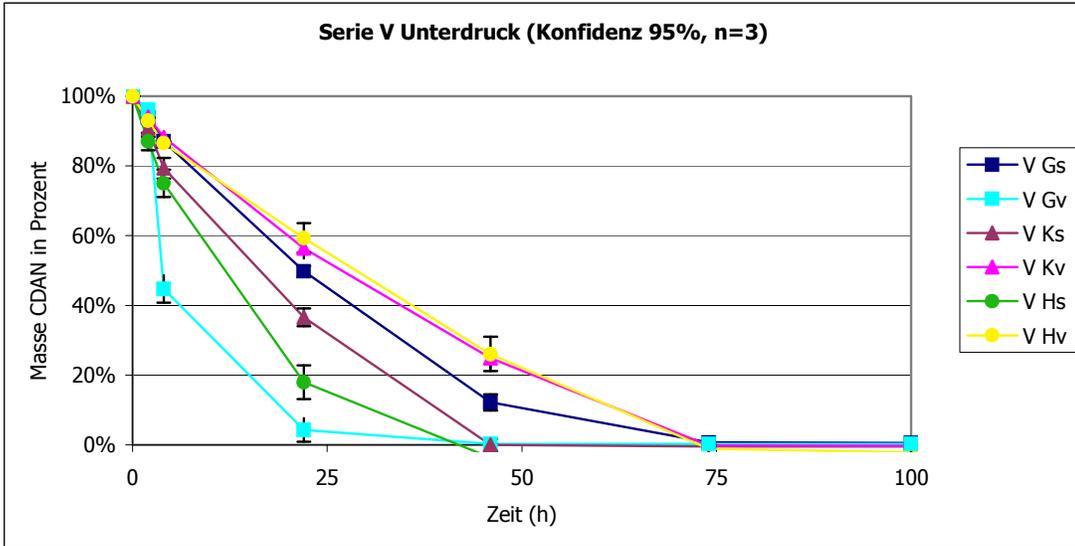
Die folgenden Diagramme enthalten die Kurvenverläufe der jeweiligen Testserien. Jede Kurve wurden drei Probekörper des gleichen Materials mit gleicher CDAN-Anwendung statistisch verrechnet. Der Kurvenverlauf stellt den Mittelwert dar, wobei bei den Messpunkten die Standardabweichung durch Balken angezeigt wird. (Konfidenz 95%, n=3).

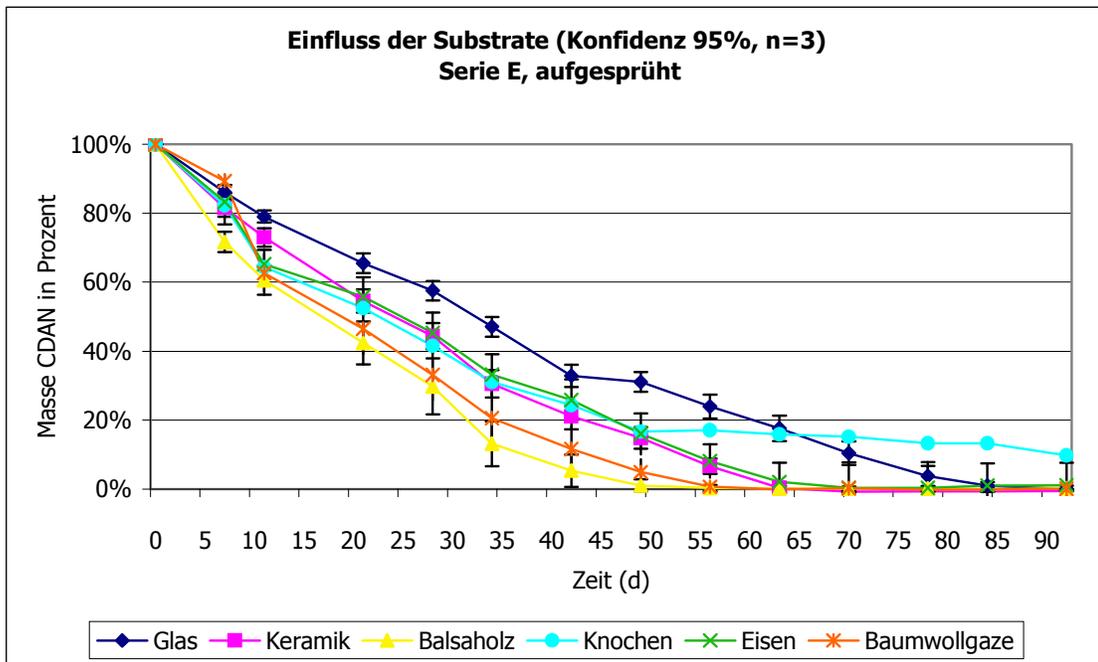
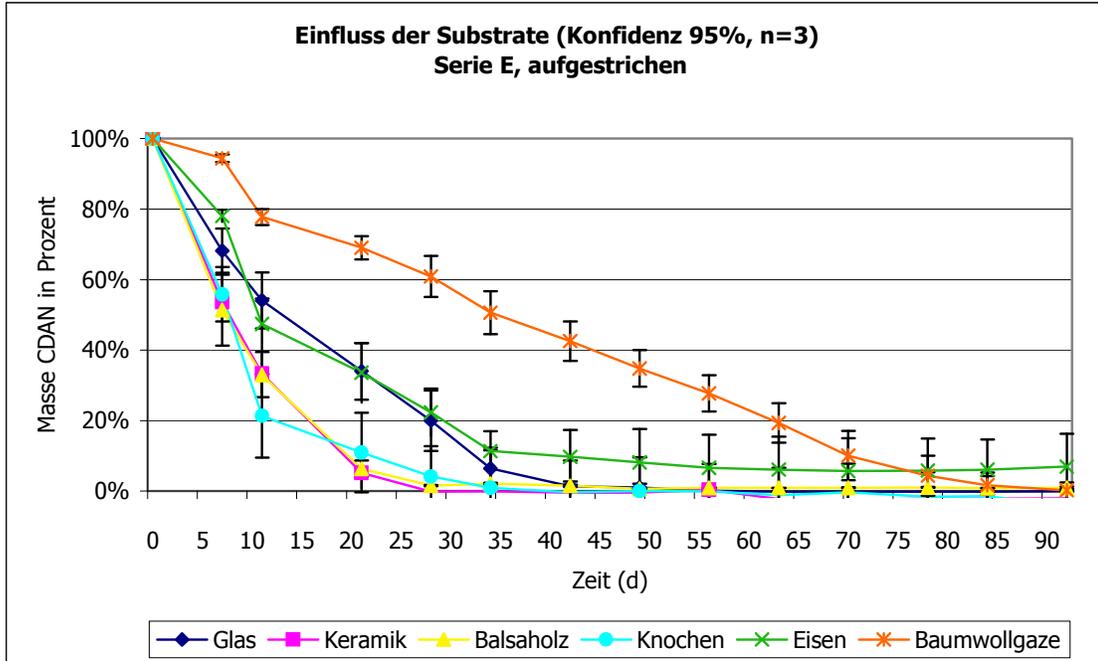
Erläuterung der Kurvenbezeichnungen	
Testserien	
D	Feuchte 12%
E	Feuchte 44%
F	Feuchte 75%
G	Gefrieren
K	Ventilation
S	Sättigen
U	Kühlen
V	Unterdruck
W	Wärme 42°C
X	Wärme 50°C
Materialien	
Glas	G
Keramik	K
Balsaholz	H
Knochen	O
Eisen	E
Textil	T
CDAN-Anwendung	
Aufstreichen der Schmelze	s
Aufsprühen der Schmelze	v





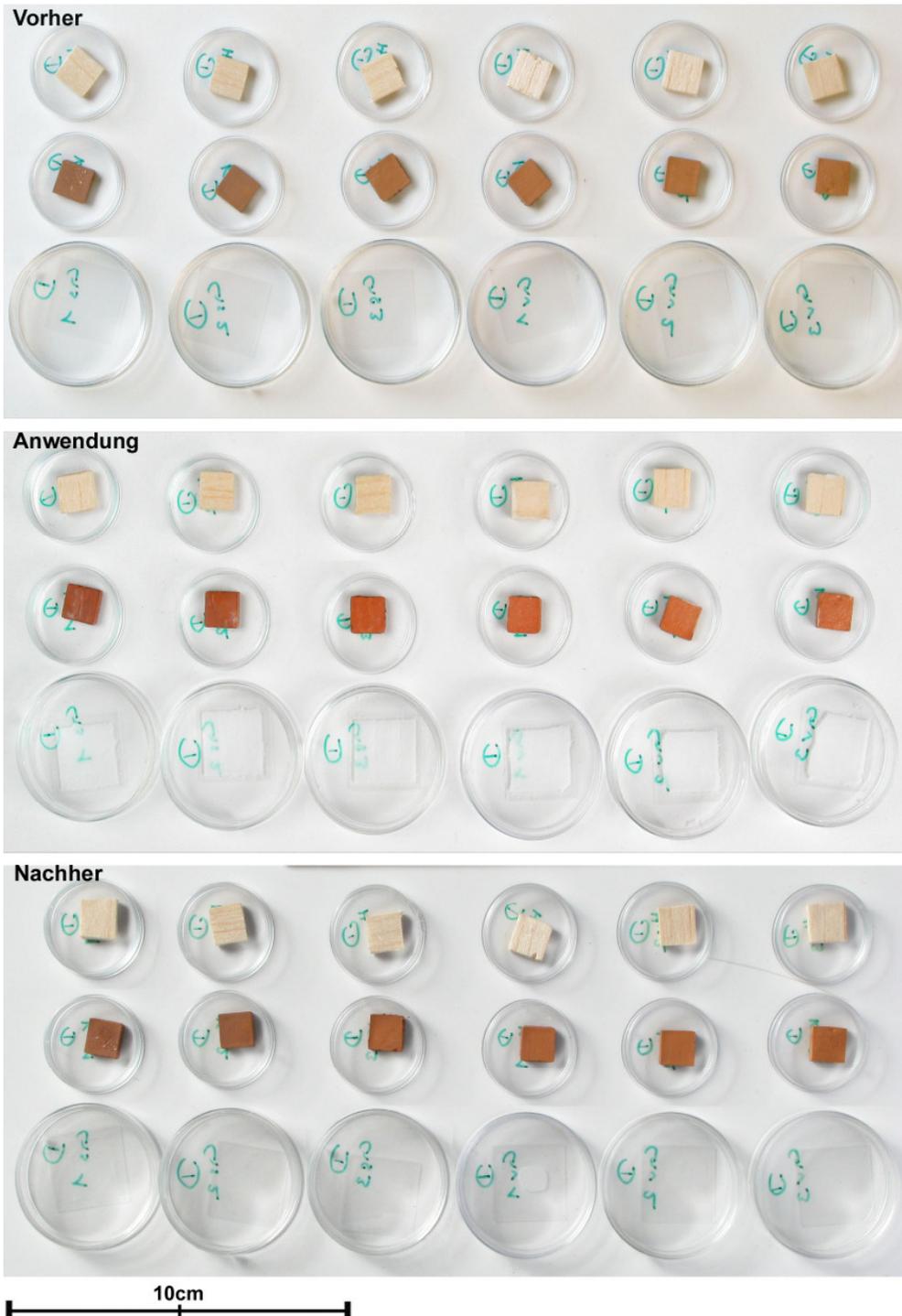




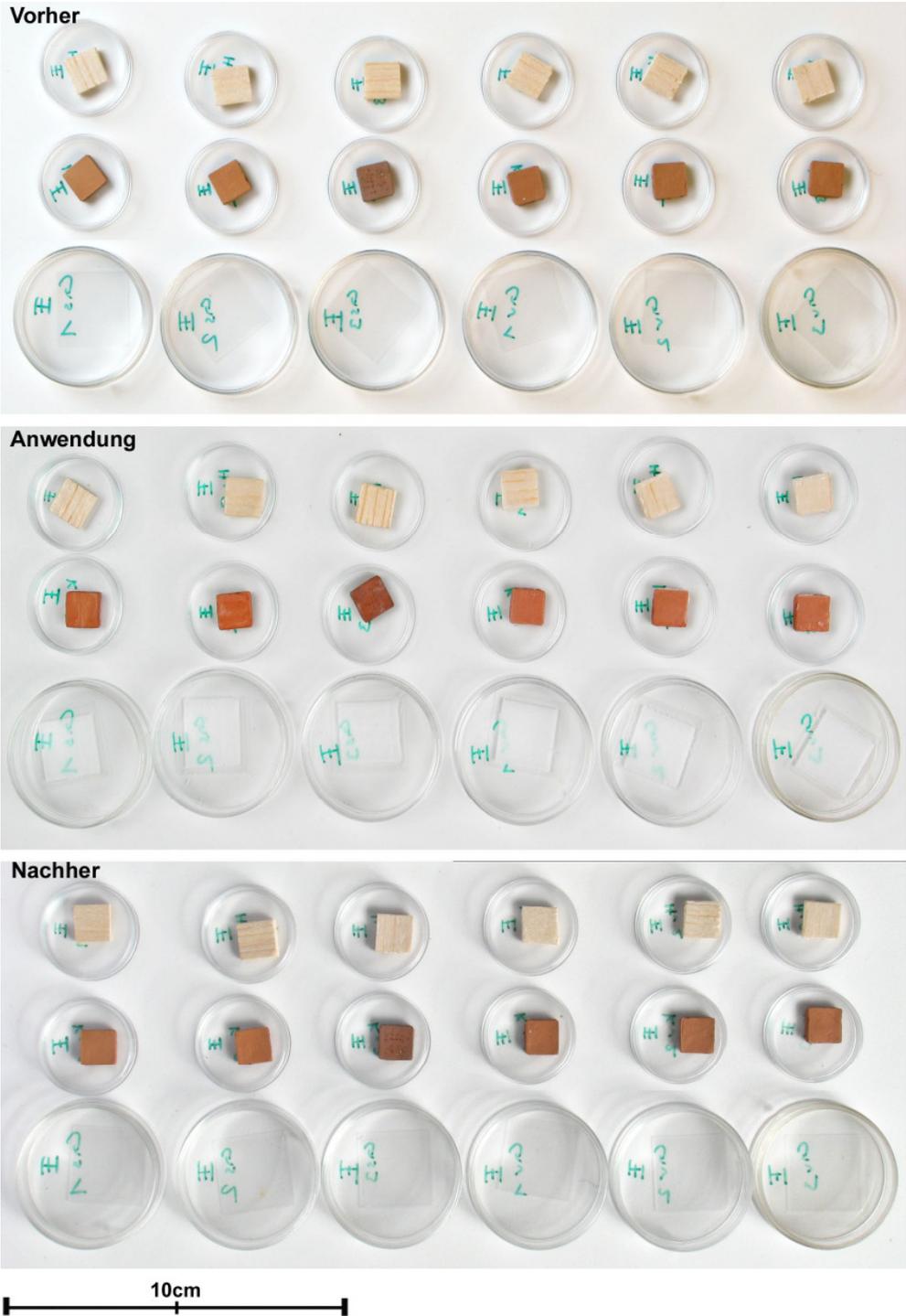


Anhang 2.03 Fotografische Dokumentation

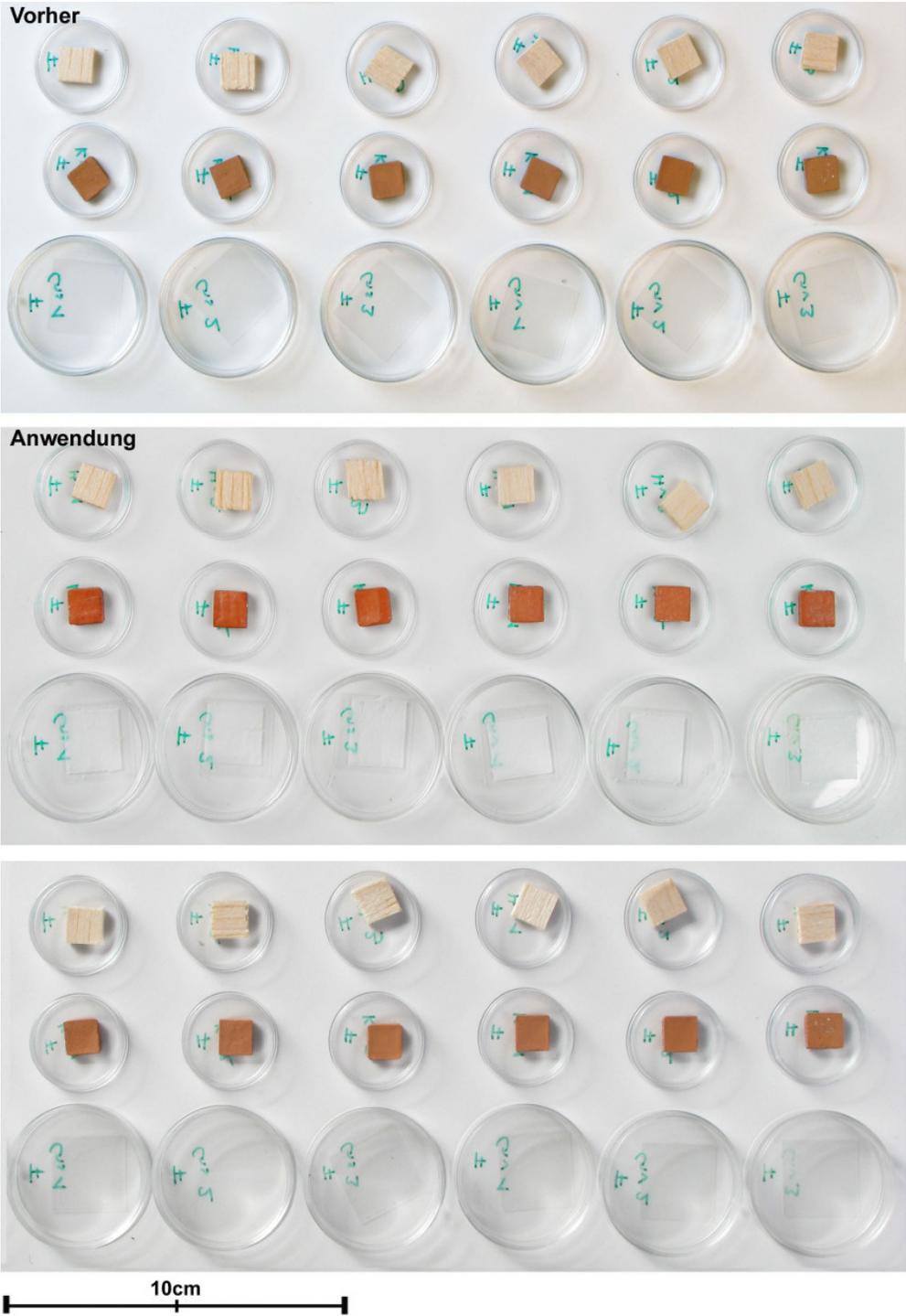
D : Feuchte 12%



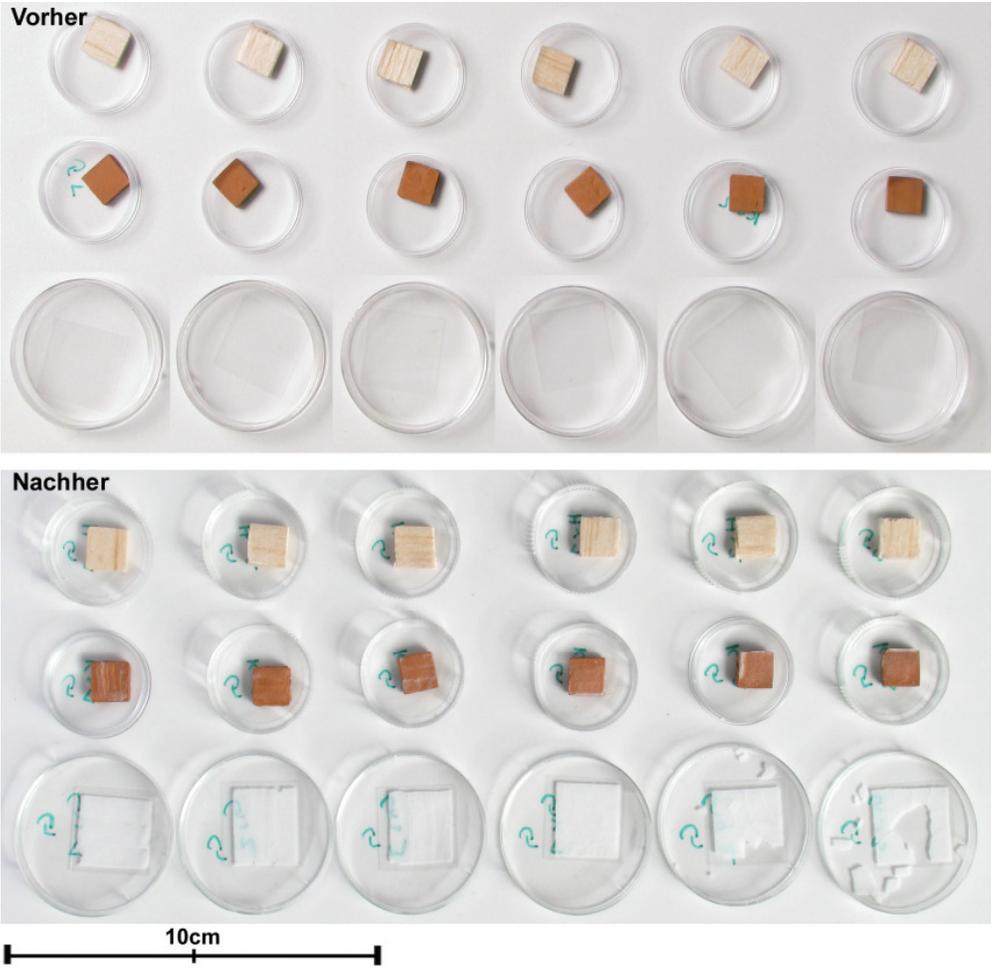
E : Feuchte 44%



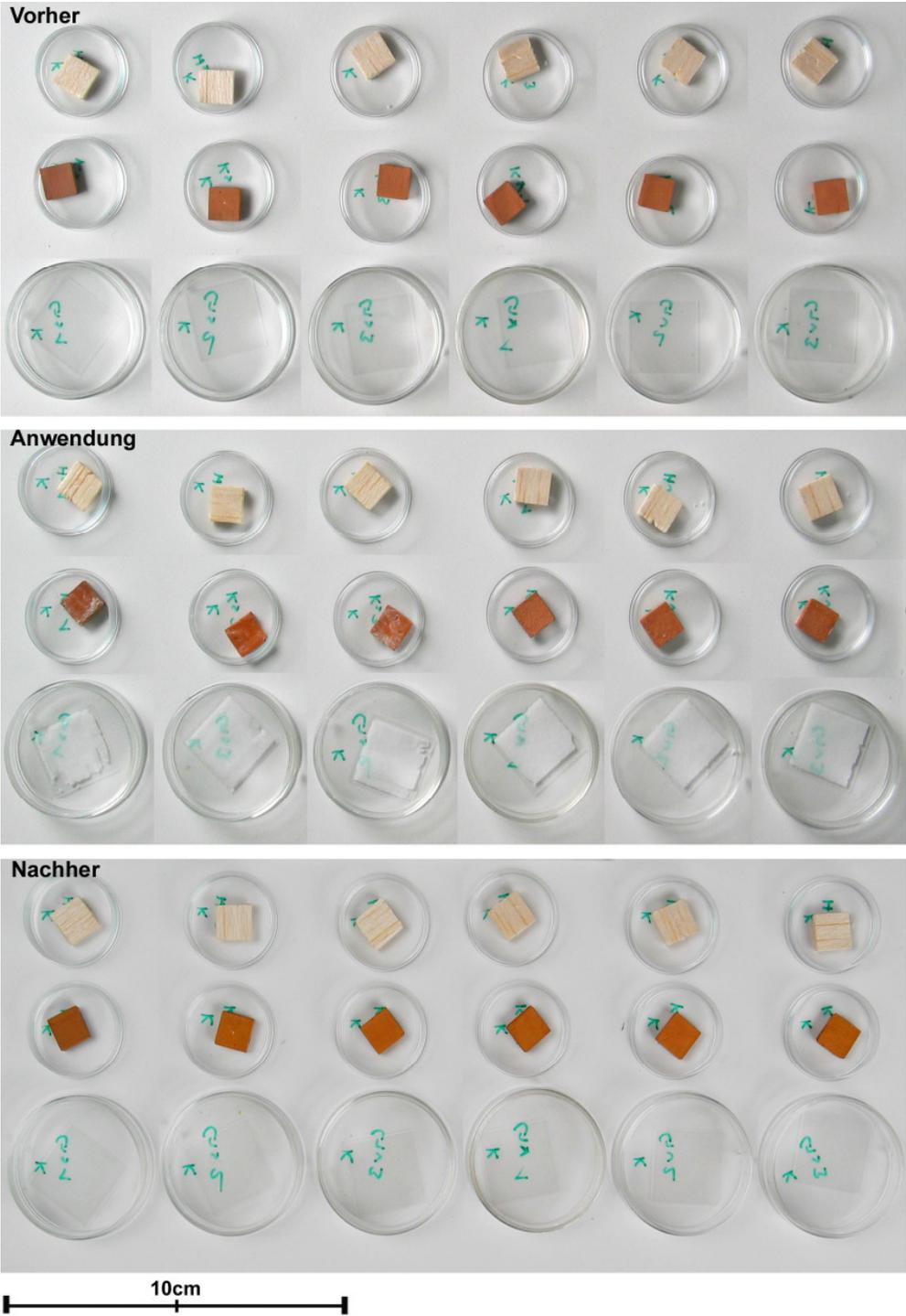
F : Feuchte 75%



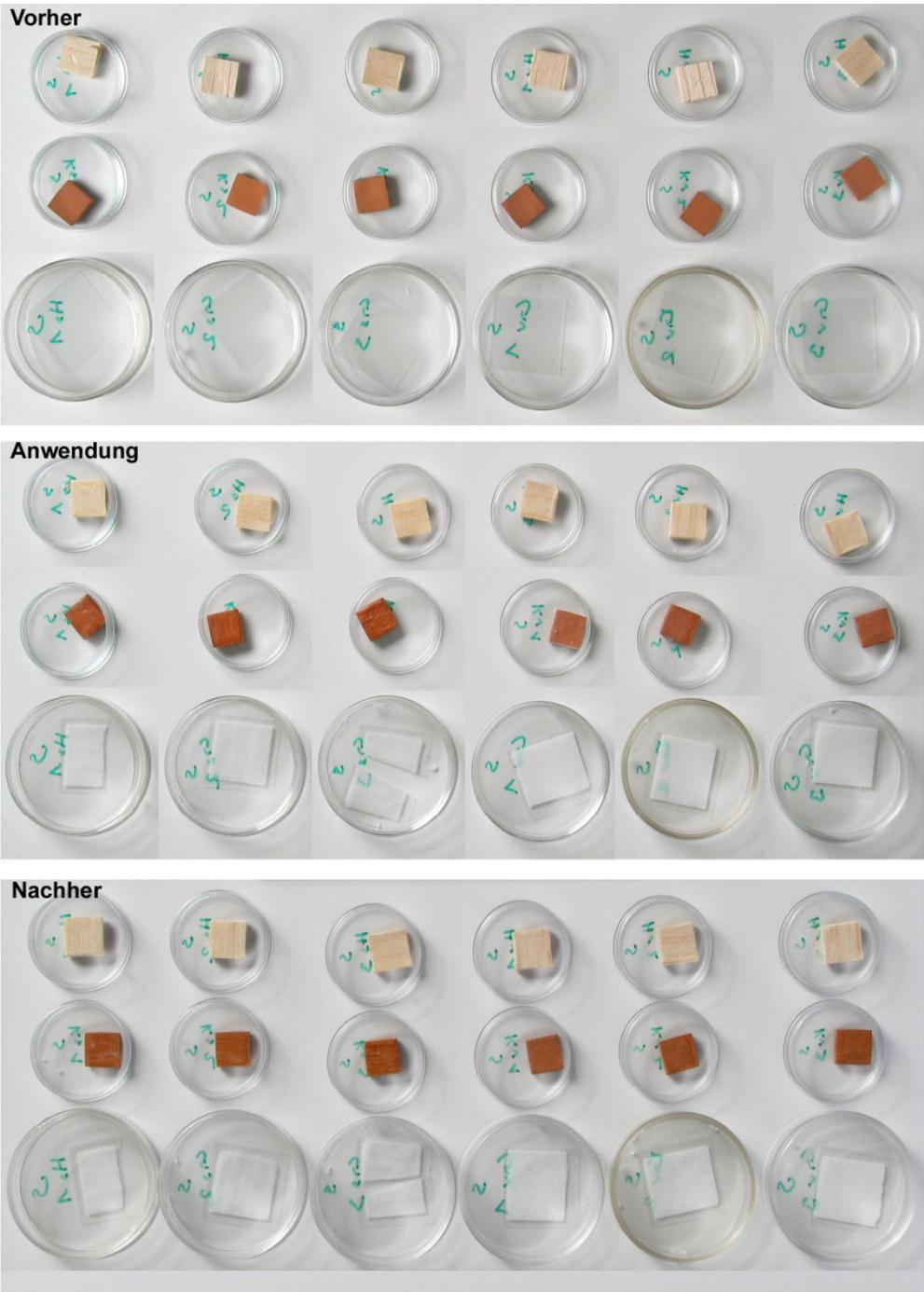
G = Gefrieren



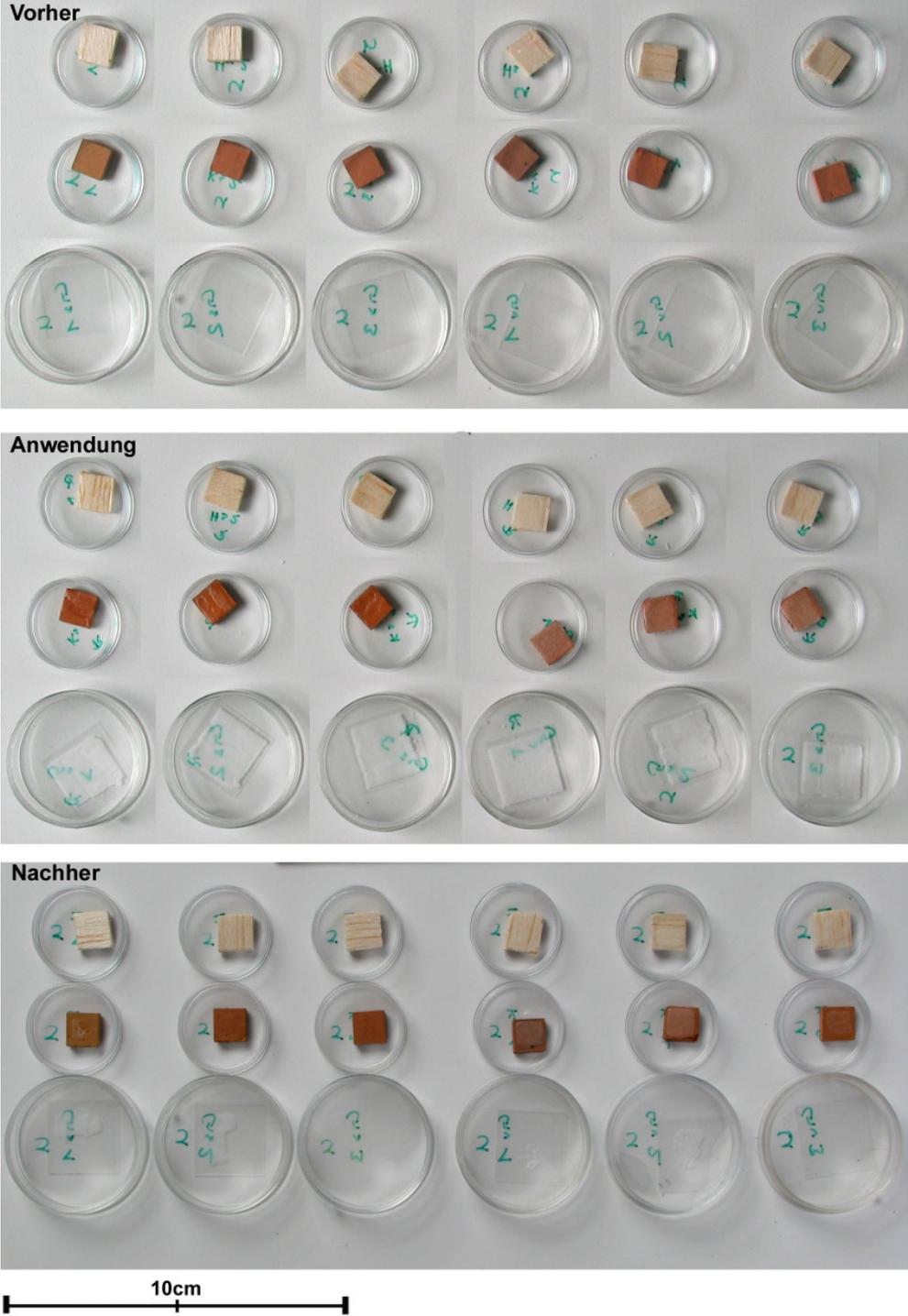
K : Ventilation



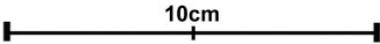
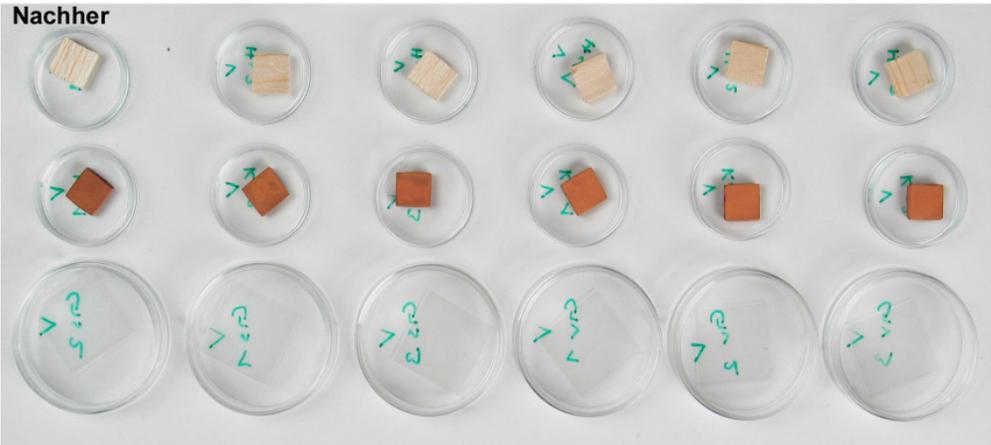
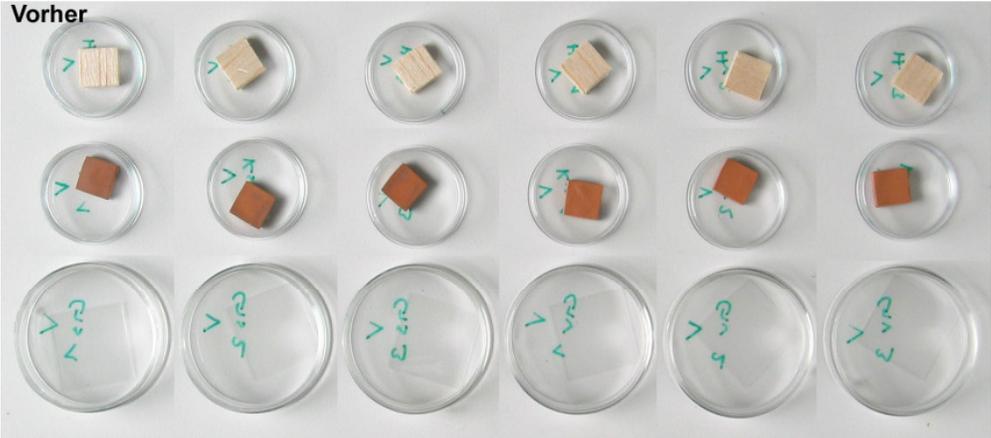
S : Sättigen



U : Kühlen



V : Unterdruck



W : Wärme 42°C



X : Wärme 50°C



Anhang III. Thermoanalytik

Anhang 3.01 Liste der thermoanalytischen Messungen

TGA					
	Name	Datum	m Probe (mg)	m Tiegel leer (mg)	m total (mg)
1	SB_TG_CDAN_Test1melt_-50-200_100Kmin_Air	08.11.07	1.599	32.695	34.294
2	SB_TG_CDAN_Test1_25-600_100Kmin_Air20	08.11.07	1.599	32.041	33.640
3	SB_TG_CDAN_Test1melt_58°C_Air	08.11.07	0.905	32.705	33.610
4	SB_TG_CDAN_Test2melt_58°C_Air	08.11.07	0.647	32.775	33.422
5	SB_TG_CDAN_Test1melt_40°C_Air20	08.11.07	0.909	33.288	34.197
6	SB_TG_CDAN_Test1melt_powder_58°C_Air20	15.11.07	0.809	32.343	33.152
7	SB_TG_CDAN_Test1_powder_58°C_Air20	15.11.07	1.111	33.524	34.635
8	SB_TG_CDAN_Test1melt_powder_58°C_Air20	15.11.07	5.344	31.959	37.303
9	SB_TG_CDAN_Test1melt_50°C_Air20	15.11.07	1.090	33.161	34.251
10	SB_TG_CDAN_Test3_powder_58°C_Air20	16.11.07	1.522	32.733	34.255
11	SB_TG_CDAN_Test1melt_powder_42°C_air20	20.11.07	1.362	32.755	34.117
12	SB_TG_CDAN_Test1_powder_50°C_Air20	21.11.07	1.117	33.221	34.338
13	SB_TG_CDAN_Test2melt_powder_50°C_Air20_1200min	23.11.07	1.274	32.664	33.938
14	SB_TG_CDAN_Test1_powder_Air20_720min	23.11.07	1.342	32.412	33.754
15	SB_TG_CDAN_Test2_powder_42°C_Air20_720min	29.11.07	1.552	32.722	34.274
16	SB_TG_CDAN_Test2_powder_42°C_Air20_720min	30.11.07	1.471	32.497	33.968
17	SB_TG_CDAN_Test3_powder_42°C_Air20_999min	11.12.07	1.514	33.334	34.848
18	SB_TG_CDAN_Test3_powder_42°C_Air20_999min	12.12.07	1.125	32.703	33.828
19	SB_TG_CDAN_Test4_powder_42°C_Air20_1440min	13.12.07	1.377	32.554	33.931
20	SB_TG_CDAN_Test5_powder_42°C_Air20_1440min		1.317	32.556	33.873
21	SB_TGA_Ueberprüfung_Messwerte1_CDAN_20Air		5.574	32.236	37.810
22	SB_TGA_Ueberprüfung_Messwerte2_CDAN_20Air		5.369	32.817	38.186
23	SB_TGA_Ueberprüfung_Messwerte3_CDAN_20Air		2.789	32.666	35.455

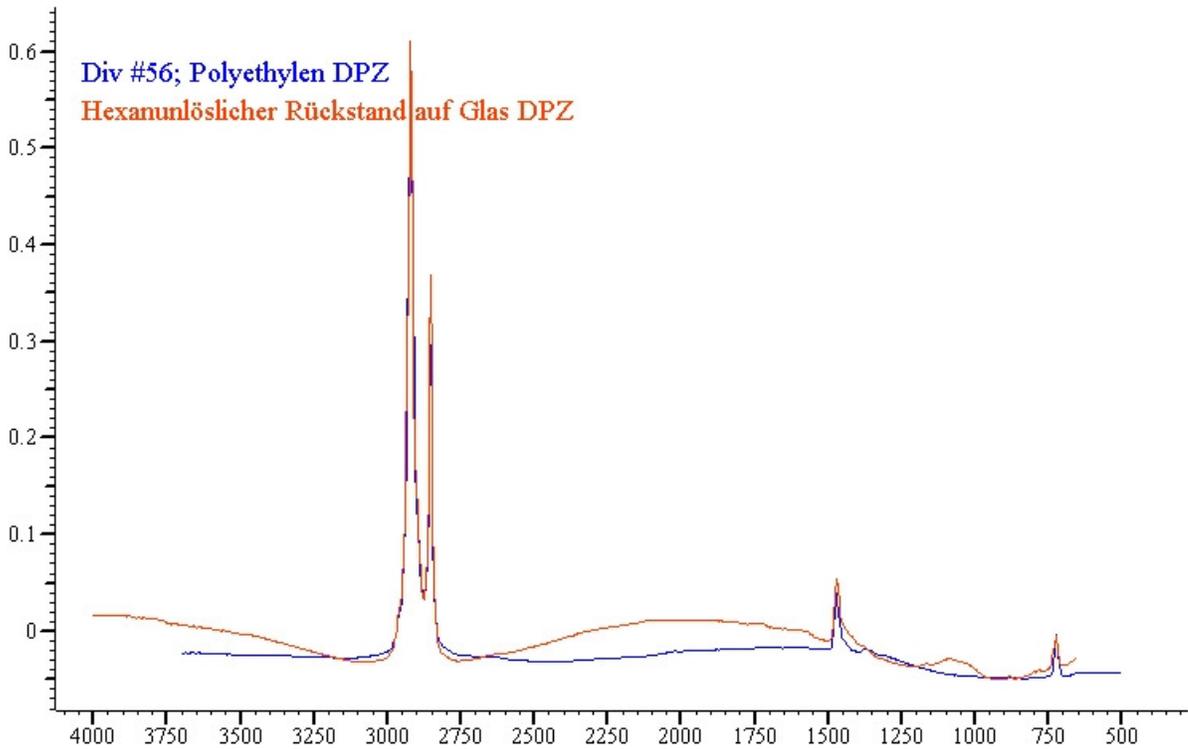
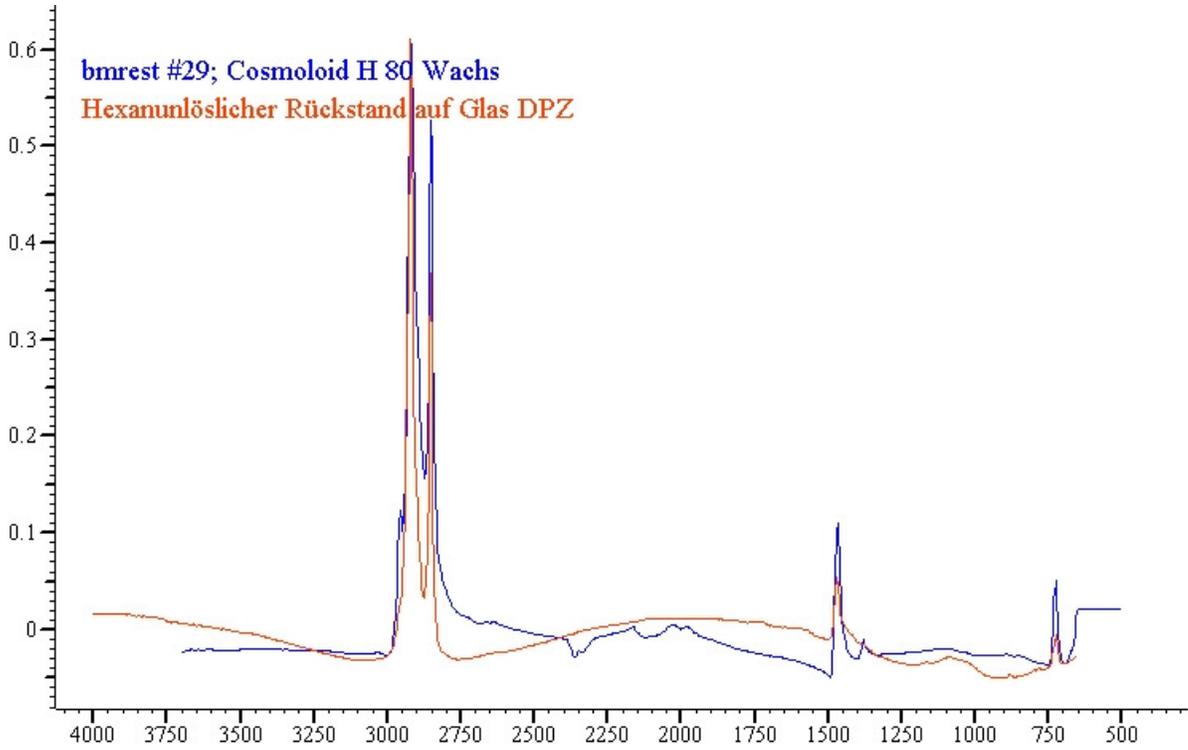
24	SB_TGA_Ueberprüfung_Messwerte4_CDAN_20Air		8.965	32.039	41.004
25	SB_TG_CDAN_Test1melt_powder_50°C_Air20_600min	10.03.08	3.623	32.154	35.777
26	SB_TG_CDAN_Test6_powder_42°C_Air20_1440min	11.03.08	2.011	32.941	34.952
27	SB_TG_CDAN_Test4_powder_58°C_Air20_120min	12.03.08	2.037	32.516	34.553
28	SB_TG_CDAN_Test3melt_powder_50°C_Air20_1200min	12.03.08	1.953	32.821	34.774
29	SB_TG_CDAN_Test3melt_powder_58°C_Air20_360min	13.03.08	1.983	32.748	34.731
30	SB_TG_CDAN_Test3_powder_50°C_Air20_600h	13.03.08	1.985	32.561	34.546
31	SB_TG_CDAN_Test3melt_powder_42°C_Air20_100h	14.03.08	2.046	32.939	34.985
32	SB_TG_CDAN_Test5_powder_58°C_Air20_150min	18.03.08	2.009	33.065	35.074
33	SB_TG_CDAN_Test3_powder_50°C_Air20_600min	18.03.08	2.071	33.229	35.300
34	SB_TG_CDAN_Test4_powder_50°C_Air20_600min	19.03.08	2.018	32.070	34.088
35	SB_TG_CDAN_Test1melt_powder_36°C_Air20_500h	20.03.08	2.097	32.918	35.015
36	SB_TG_CDAN_Test6powder_58°C_Air20_150min	25.03.08	1.942	32.703	34.645
37	SB_TG_CDAN_Test6powder_36°C_Air20_6000min	25.03.08	2.023	32.912	34.935
38	SB_TG_CDAN_Test7powder_58°C_Air20_150min	01.04.08	2.032	32.707	34.739
39	SB_TG_CDAN_Test4melt_powder_50°C_Air20_1200min	01.04.08	2.123	32.723	34.846
40	SB_TG_CDAN_Test5melt_powder_50°C_Air20_1200min	02.04.08	1.957	32.426	34.383
41	SB_TG_CDAN_Test2_powder_36°C_Air20_6000min	03.04.08	1.916	32.392	34.308
42	SB_TG_CDAN_Test8powder_58°C_Air20_150min		1.892	32.486	34.378
43	SB_TG_CDAN_Test9powder_58°C_Air20_150min	08.04.08	1.950	32.635	34.585
44	SB_TG_CDAN_Test4melt_powder_42°C_Air20_100h	08.04.08	1.976	32.737	34.713
45	SB_TG_CDAN_Test10powder_58°C_Air20_150min	09.04.08	2.027	32.584	34.611
46	SB_TG_CDAN_Test11powder_58°C_Air20_150min	10.04.08	1.922	32.810	34.732
DSC					
	Name	Datum	m Probe (mg)	m Tiegel leer (mg)	m total (mg)
1	SB_CDAN_Test1_25-600_10Kmin_Air20	08.11.07	2.453	33.202	35.655
2	SB_CDAN_Test1melt_-50-200_10kmin_Air	08.11.07	1.636	32.542	34.178
3	SB_DSC_CDAN_Test1melt_58°C_10kmin_Air20	08.11.07	7.300	32.587	39.887
4	SB_DSC_CDAN_Test2melt_58°C_10kmin_Air20	08.11.07	0.796	32.706	33.502
5	SB_DSC_CDAN_Test2melt_powder_58°C_Air20	15.11.07	1.248	32.241	33.489

6	SB_DSC_CDAN_Test1_powder_58°C__Air20	15.11.07	1.190	32.826	34.016
7	SB_DSC_CDAN_Test2melt_powder_58°C__Air20	15.11.07	5.173	31.914	37.087
8	SB_DSC_CDAN_Test1melt_50°C_Air20	15.11.07	1.344	32.673	34.017
9	SB_DSC_CDAN_Test3melt_powder_58°C_Air20	16.11.07	1.391	32.501	33.892
10	SB_DSC_CDAN_Test4melt_powder_58°C_Air21	16.11.07	1.243	32.833	34.076

Anhang 3.02 Statistische Auswertung und Simulationen

Wegen der grossen Anzahl von Messwerten wurde darauf verzichtet sie aus zu drucken. Die entsprechenden Excel-Tabellen sind auf der die beiliegende CD-Rom konsultierbar.

Anhang IV. FTIR Spektren



Anhang V. Gaschromatographie und Gaschromatographie mit Massenspektrum

Anhang 5.01 Berechnungen der angewendeten Menge
Cyclododecan

Gewicht (g)	Probe vorher	Probe mit CDAN	Probe nachher
Glas Referenz	4.8081		4.8065
Glas CDAN	4.8004	6.3230	6.3098
Keramik Referenz	57.6340		57.6275
Keramik CDAN	25.7975	27.3123	25.7888
Holz Referenz	2.5093		2.5077
Holz CDAN	2.4460	3.1682	2.4518
Knochen Referenz	17.8050		17.8758
Knochen CDAN	12.7190	20.0549	12.8758
Eisen Referenz	37.9300		37.4699
Eisen CDAN	19.5690	20.0354	19.7824
Textil Referenz	1.9120		1.8990
Textil CDAN	1.5092	8.7980	1.4935

Anhang 5.02 Gewicht der Lösungen

Probekörper	Gewicht Lösung eingedampft (g)
Glas Referenz	0.6387
Glas CDAN	1.0346
Keramik Referenz	0.9674
Keramik CDAN	1.0375
Holz Referenz	1.2908
Holz CDAN	0.9663
Knochen Referenz	0.8454
Knochen CDAN	0.9499
Eisen Referenz	0.7484
Eisen CDAN	1.0141
Textil Referenz	0.9499
Textil CDAN	0.7346
Hexan Referenz	0.9983
Rückstände Glas in Dichloromethan	1.7845

Anhang 5.03 Berechnung der Masse der Cyclododecan-Rückstände

Cyclododecan – Rückstände				
	Flächen	Gewichtsprozent in der Lösung (%)	Masse der Rückstände (mg)	Anteil der ursprünglich angewendete CDAN-Masse (%)
CDAN Lösung 0.52% in Hexan 1	5873	0.52		
CDAN Lösung 0.52% in Hexan 2	5984	0.52		
Durchschnitt	5929	0.52		
Glas Referenz	nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Glas CDAN	nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Keramik Referenz	129	0.01131	0.109	nicht nachw.
Keramik CDAN	792	0.06947	1.089	0.016
Holz Referenz	nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Holz CDAN	1914	0.16788	2.639	0.019
Knochen Referenz	8486	0.74432	14.557	nicht nachw.
Knochen CDAN	11175	0.98018	14.351	1.053
Eisen Referenz	21460	1.88230	24.111	nicht nachw.
Eisen CDAN	13409	1.17613	16.927	0.079
Textil Referenz	12	0.00105	0.012	nicht nachw.
Textil CDAN	129	0.01131	0.174	0.013

Anhang 5.04 Berechnung der Masse der Cyclododecanon-Rückstände

Cyclododecanon – Rückstände				
	Flächen	Gewichtsprozent in der Lösung (%)	Masse der Rückstände (mg)	Anteil der ursprünglich angewendeten CDAN-Masse (%)
CDAN Lösung 0.52% in Hexan 1	5873	0.52	nicht nachw.	nicht nachw.
CDAN Lösung 0.52% in Hexan 2	5984	0.52	nicht nachw.	nicht nachw.
Durchschnitt	5929	0.52	nicht nachw.	nicht nachw.
Glas Referenz		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Glas CDAN		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Keramik Referenz		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Keramik CDAN	93	0.00816	0.128	0.002
Holz Referenz		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Holz CDAN		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Knochen Referenz		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Knochen CDAN	126	0.01105	0.159	0.012
Eisen Referenz	192	0.01684	0.191	0.000
Eisen CDAN		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Textil Referenz		nicht nachw.	nicht nachw.	nicht nachw.
Textil CDAN	221	0.01938	0.216	0.016

Anhang 5.05 Resultate und Spektren

Method: C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M of 7/15/2008 1:18:00 PM

Injection Source and Location

Injection Source: GC Injector

Injection Location: Front

=====
6890 GC METHOD
=====

OVEN

Initial temp: 80 'C (On) Maximum temp: 300 'C
Initial time: 0.50 min Equilibration time: 1.00 min
Ramps:
Rate Final temp Final time
1 20.00 280 5.00
2 0.0 (Off)
Post temp: 0 'C
Post time: 0.00 min
Run time: 15.50 min

FRONT INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Split
Initial temp: 250 'C (On)
Pressure: 93.7 kPa (On)
Split ratio: 50:1
Split flow: 50.0 mL/min
Total flow: 53.7 mL/min
Gas saver: On
Saver flow: 20.0 mL/min
Saver time: 2.00 min
Gas type: Helium

BACK INLET (COOL ON COLUMN)

Mode: Oven track
Pressure: 0.0 kPa (Off)
Gas type: Helium

COLUMN 1

Capillary Column
Model Number: Agilent 19091J-133
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane
Max temperature: 325 'C
Nominal length: 30.0 m
Nominal diameter: 250.00 um
Nominal film thickness: 0.50 um
Mode: constant flow
Initial flow: 1.0 mL/min
Nominal init pressure: 93.7 kPa
Average velocity: 27 cm/sec
Inlet: Front Inlet
Outlet: Back Detector
Outlet pressure: ambient

COLUMN 2

(not installed)

FRONT DETECTOR (TCD)

Temperature: 250 'C (Off)
Reference flow: 20.0 mL/min (Off)
Mode: Constant makeup flow
Makeup flow: 7.0 mL/min (Off)
Makeup Gas Type: Nitrogen
Filament: Off
Negative polarity: Off

BACK DETECTOR (FID)

Temperature: 300 'C (On)
Hydrogen flow: 40.0 mL/min (On)
Air flow: 450.0 mL/min (On)
Mode: Constant makeup flow
Makeup flow: 43.2 mL/min (On)
Makeup Gas Type: Nitrogen
Flame: On
Electrometer: On
Lit offset: 2.0

SIGNAL 1

SIGNAL 2

GC 6890 7/15/2008 4:40:52 PM andy

Page 1 of 2

Method: C:\DATAFO-1\1\METHODS\LAP2.M of 7/15/2008 1:18:00 PM

Data rate: 10 Hz
Type: back detector
Save Data: On
Zero: 0.0 (Off)
Range: 0
Fast Peaks: Off
Attenuation: 0

Data rate: 20 Hz
Type: front detector
Save Data: Off
Zero: 0.0 (Off)
Range: 0
Fast Peaks: Off
Attenuation: 0

COLUMN COMP 1
Derive from back detector

COLUMN COMP 2
Derive from back detector

POST RUN
Post Time: 0.00 min

TIME TABLE

Time Specifier

Parameter & Setpoint

GC Injector

Front Injector:

Sample Washes	3
Sample Pumps	5
Injection Volume	1.0 microliters
Syringe Size	10.0 microliters
Nanoliter Adapter	Off
PostInj Solvent A Washes	5
PostInj Solvent B Washes	3
Viscosity Delay	0 seconds
Plunger Speed	Fast

Back Injector:

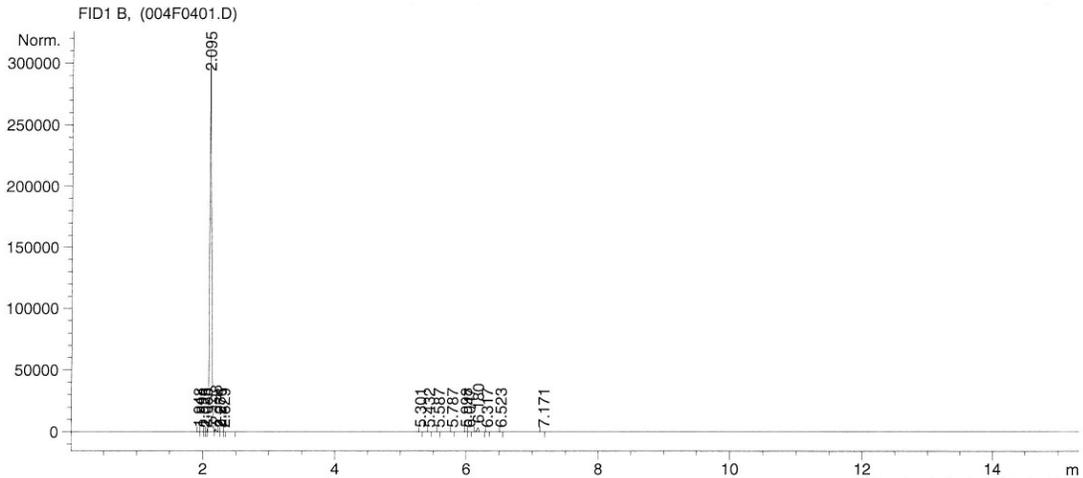
No parameters specified

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\004F0401.D

Sample Name: 0.52%-CD

```

=====
Injection Date   : 7/14/2008 1:49:25 PM           Seq. Line :    4
Sample Name     : 0.52%-CDD                       Location  : Vial 4
Acq. Operator   : andy                            Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !           Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method          : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed    : 7/14/2008 12:44:26 PM by andy
                  (modified after loading)
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.948	PV	0.0157	2.05783e-1	2.05077e-1	3.405e-5
2	1.994	VV	0.0185	68.62752	55.30500	0.01135
3	2.026	VV	0.0143	62.10879	67.14429	0.01028
4	2.058	VV	0.0128	45.66800	57.20852	0.00756
5	2.095	VV S	0.0247	5.95382e5	3.12534e5	98.50094
6	2.198	VB S	0.0205	2779.29102	2258.21631	0.45981
7	2.254	BV X	0.0150	28.57021	28.91747	0.00473
8	2.276	VV X	0.0173	87.27718	76.60853	0.01444
9	2.329	VB X	0.0154	2.58007	2.64703	0.00043
10	5.301	BP	0.0167	4.28425e-1	4.10236e-1	7.088e-5
11	5.432	BP	0.0184	6.78094e-1	5.50158e-1	0.00011
12	5.587	BV	0.0204	2.08415e-1	1.63241e-1	3.448e-5
13	5.787	BB	0.0195	1.69791e-1	1.28069e-1	2.809e-5
14	5.998	VP	0.0184	1.63790e-1	1.42621e-1	2.710e-5
15	6.047	VP	0.0186	1.65256e-1	1.37086e-1	2.734e-5
16	6.180	BB	0.0248	5984.09668	3431.56860	0.99002
17	6.317	PB	0.0175	1.51386e-1	1.41097e-1	2.505e-5

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\004F0401.D Sample Name: 0.52%-CD

```
=====
Injection Date   : 7/14/2008 1:49:25 PM      Seq. Line :    4
Sample Name     : 0.52%-CDD                 Location  : Vial 4
Acq. Operator  : andy                       Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method          : C:\DATAFO~1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed    : 7/14/2008 12:44:26 PM by andy
                  (modified after loading)
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
18	6.523	BB	0.0175	2.79327e-1	2.32862e-1	4.621e-5
19	7.171	BV	0.0289	2.92846e-1	1.24795e-1	4.845e-5

Totals : 6.04443e5 3.18513e5

Results obtained with enhanced integrator!

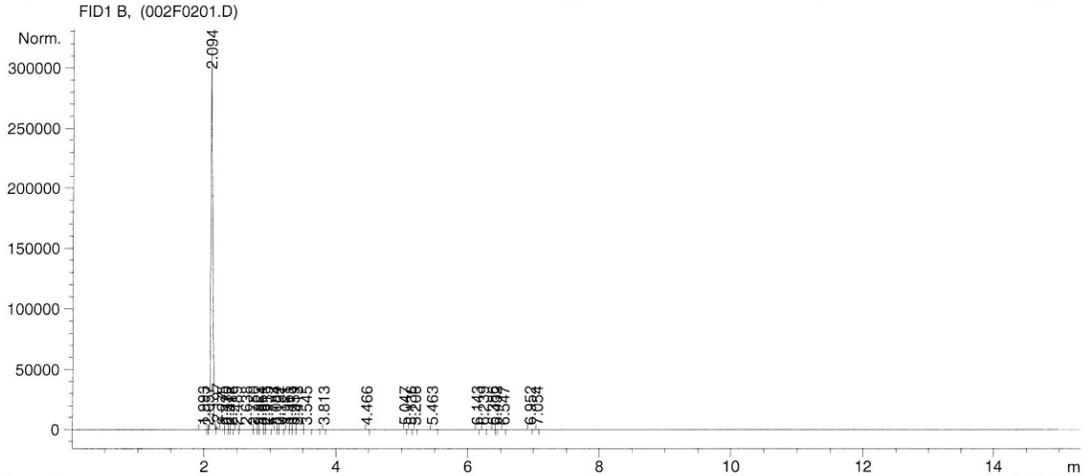
*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\002F0201.D

Sample Name: glas-re

```

=====
Injection Date : 7/14/2008 1:06:43 PM      Seq. Line : 2
Sample Name    : glas-ref                    Location  : Vial 2
Acq. Operator  : andy                       Inj       : 1
                                                Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed   : 7/14/2008 12:44:26 PM by andy
                                                (modified after loading)
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.993	BV	0.0191	69.43543	53.56422	0.01140
2	2.057	VV	0.0144	2.59599	2.76898	0.00043
3	2.094	VV S	0.0243	6.05866e5	3.17466e5	99.49416
4	2.197	VB S	0.0202	2552.86060	2105.68726	0.41923
5	2.275	BV T	0.0171	277.37387	247.31935	0.04555
6	2.330	VV X	0.0160	26.44283	24.65847	0.00434
7	2.372	VV X	0.0152	4.34373e-1	4.52639e-1	7.133e-5
8	2.416	VB X	0.0169	3.68357	3.33594	0.00060
9	2.489	BV X	0.0187	3.18955	2.72152	0.00052
10	2.638	VV X	0.0335	114.52125	49.46030	0.01881
11	2.750	VV X	0.0258	8.45327e-1	4.41362e-1	0.00014
12	2.822	VV X	0.0201	2.73188e-1	1.76454e-1	4.486e-5
13	2.861	VV X	0.0296	9.80231e-1	4.56522e-1	0.00016
14	2.913	VV X	0.0179	1.75399e-1	1.28490e-1	2.880e-5
15	2.955	VV X	0.0304	1.44932	6.77912e-1	0.00024
16	3.084	VV T	0.0206	6.41044e-1	4.79821e-1	0.00011
17	3.122	VV T	0.0187	4.66195e-1	3.70311e-1	7.656e-5

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\002F0201.D

Sample Name: glas-re

```
=====
Injection Date : 7/14/2008 1:06:43 PM      Seq. Line : 2
Sample Name    : glas-ref                  Location  : Vial 2
Acq. Operator  : andy                      Inj      : 1
                                                Inj Volume : 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method         : C:\DATAFO~1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed   : 7/14/2008 12:44:26 PM by andy
                                                (modified after loading)
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
18	3.151	VV T	0.0243	1.87212	1.13028	0.00031
19	3.261	VV T	0.0210	3.95316	2.88075	0.00065
20	3.313	VV T	0.0270	1.16548	6.48592e-1	0.00019
21	3.359	VV T	0.0182	6.49760	5.34586	0.00107
22	3.413	VV T	0.0194	5.35251	4.18913	0.00088
23	3.545	VV T	0.0211	6.38667e-1	4.62310e-1	0.00010
24	3.813	VB	0.0230	1.48636e-1	9.39476e-2	2.441e-5
25	4.466	VP	0.0194	2.24736e-1	1.65363e-1	3.691e-5
26	5.047	BV	0.0157	2.99642e-1	2.97954e-1	4.921e-5
27	5.136	BV	0.0227	1.83014e-1	1.17263e-1	3.005e-5
28	5.206	VB	0.0193	2.39520e-1	1.88543e-1	3.933e-5
29	5.463	PP	0.0298	2.03789	1.00030	0.00033
30	6.143	BP	0.0172	5.51193e-1	-5.07427e-1	9.052e-5
31	6.239	BP	0.0362	1.91433e-1	6.73531e-2	3.144e-5
32	6.386	BV	0.0204	3.53040e-1	2.58711e-1	5.798e-5
33	6.432	VV	0.0168	2.41115e-1	2.19428e-1	3.960e-5
34	6.547	BB	0.0202	4.31345e-1	3.19565e-1	7.083e-5
35	6.952	BB	0.0191	3.27646e-1	2.62378e-1	5.381e-5
36	7.054	PB	0.0160	2.46546e-1	2.39223e-1	4.049e-5

Totals : 6.08947e5 3.19977e5

Results obtained with enhanced integrator!

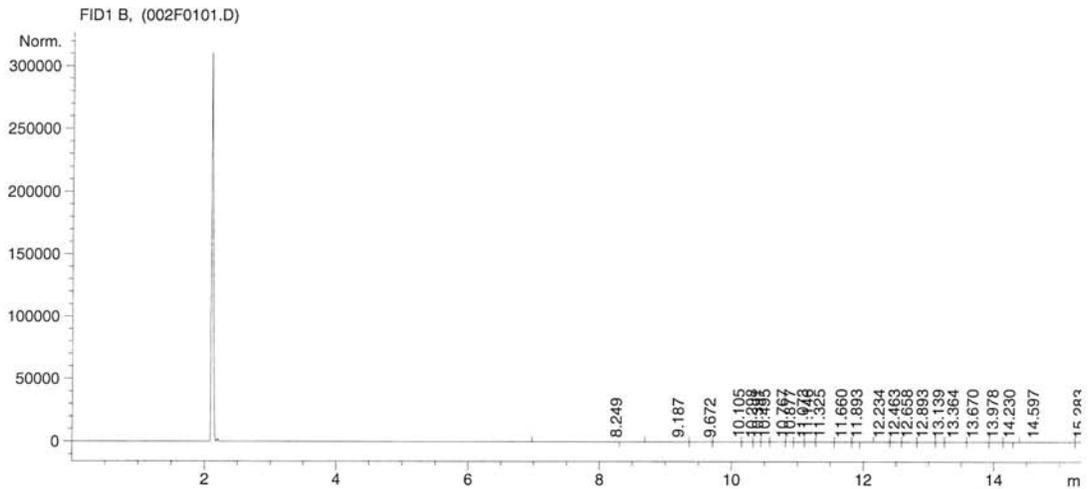
*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\002F0101.D

Sample Name: glas-re

```

=====
Injection Date   : 7/14/2008 3:45:20 PM      Seq. Line :    1
Sample Name     : glas-ref                  Location  : Vial 2
Acq. Operator  : andy                      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method          : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed    : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
    
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By       : Signal
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	8.249	VV	0.3258	56.30525	2.17669	1.95050
2	9.187	VV	0.2771	162.93532	7.06445	5.64432
3	9.672	VV	0.2179	120.12202	6.80764	4.16121
4	10.105	VV	0.2480	181.47710	9.12536	6.28664
5	10.298	VV	0.0919	87.11610	12.71346	3.01783
6	10.391	VV	0.0522	80.72029	21.29148	2.79627
7	10.495	VV	0.0758	75.23502	12.93936	2.60625
8	10.767	VV	0.1277	132.26019	14.33368	4.58169
9	10.877	VV	0.0977	58.80452	10.03021	2.03708
10	11.073	VV	0.1289	83.71848	9.31018	2.90013
11	11.146	VV	0.0684	96.36151	18.61987	3.33811
12	11.325	VV	0.1867	124.14571	8.28907	4.30059
13	11.660	VV	0.0780	140.91568	24.90987	4.88153
14	11.893	VV	0.0967	55.03553	9.48448	1.90651
15	12.234	VV	0.0723	153.42654	29.69973	5.31493
16	12.463	VV	0.1442	68.48893	6.43318	2.37256
17	12.658	VV	0.0779	134.74603	23.84744	4.66780
18	12.893	VV	0.0940	167.72231	23.86871	5.81015

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\002F0101.D

Sample Name: glas-re

```
=====
Injection Date   : 7/14/2008 3:45:20 PM      Seq. Line :    1
Sample Name     : glas-ref                   Location  : Vial 2
Acq. Operator   : andy                      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method          : C:\DATAFO~1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed    : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
19	13.139	VV	0.1134	50.92892	6.09847	1.76425
20	13.364	VV	0.2297	117.59882	6.30351	4.07380
21	13.670	VV	0.1164	187.17853	20.92552	6.48414
22	13.978	VV	0.1497	74.59026	6.31952	2.58392
23	14.230	VV	0.1132	50.76932	5.85509	1.75873
24	14.597	VV	0.2514	342.21243	16.68020	11.85475
25	15.283	VBA	0.1937	83.89641	5.38815	2.90630

Totals : 2886.71122 318.51530

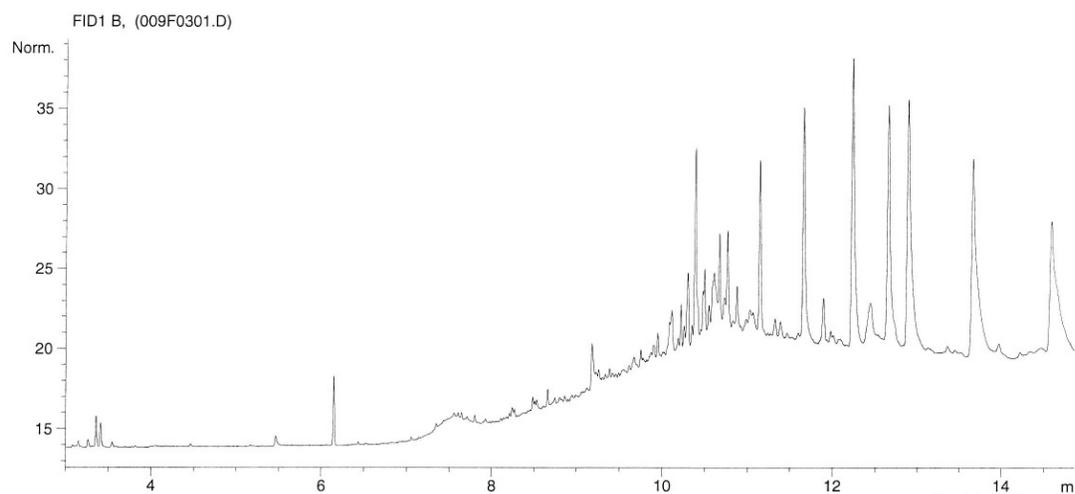
Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\009F0301.D

Sample Name: glas/CDA

```
=====
Injection Date : 7/15/2008 2:28:36 PM      Seq. Line : 3
Sample Name    : glas/CDAN                  Location  : Vial 9
Acq. Operator  : andy                      Inj      : 1
                                           Inj Volume : 1 µl
                                           Actual Inj Volume : 3 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method        : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed  : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
```



```
=====
Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

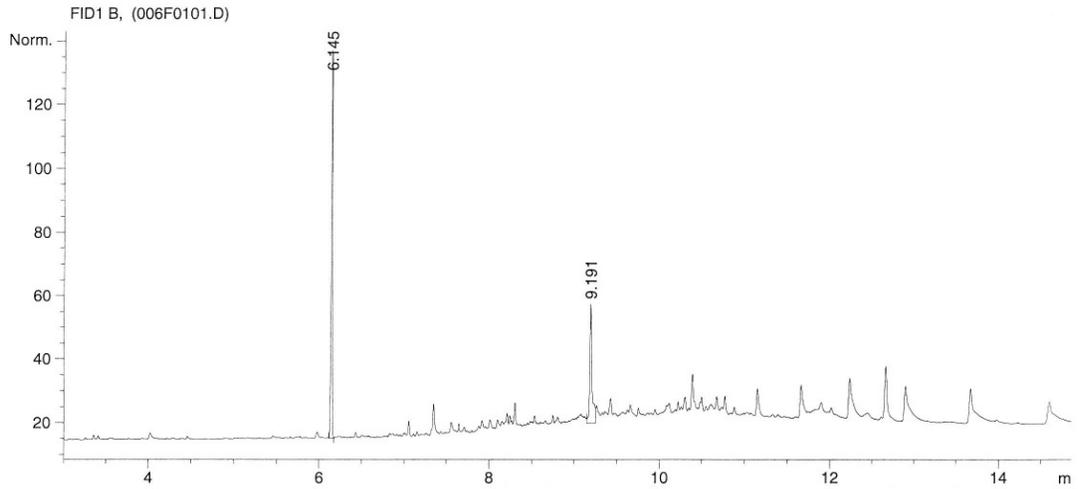
No peaks found

```
=====
*** End of Report ***
=====
```

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\006F0101.D Sample Name: keramik-re
=====

Injection Date	: 7/15/2008 1:20:24 PM	Seq. Line	: 1
Sample Name	: keramik-ref	Location	: Vial 6
Acq. Operator	: andy	Inj	: 1
		Inj Volume	: 1 µl
		Actual Inj Volume	: 3 µl

Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.145	BV	0.0168	129.05832	122.37752	65.86999
2	9.191	VV	0.0252	66.87054	37.72928	34.13001

Totals : 195.92886 160.10680

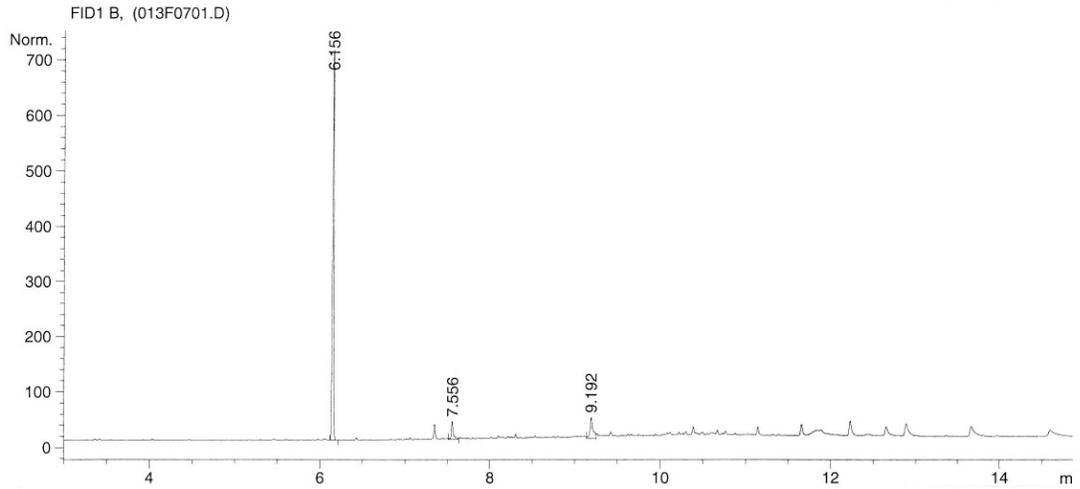
Results obtained with enhanced integrator!

=====
*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\013F0701.D Sample Name: keramik/CDA
=====

Injection Date : 7/15/2008 3:55:33 PM	Seq. Line : 7
Sample Name : keramik/CDAN	Location : Vial 13
Acq. Operator : andy	Inj : 1
	Inj Volume : 1 µl
	Actual Inj Volume : 3 µl

Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.156	BB	0.0176	792.96527	707.12140	84.21325
2	7.556	VV	0.0241	55.29362	32.94745	5.87221
3	9.192	VV	0.0336	93.35689	38.13939	9.91454

Totals : 941.61578 778.20824

Results obtained with enhanced integrator!

=====
*** End of Report ***

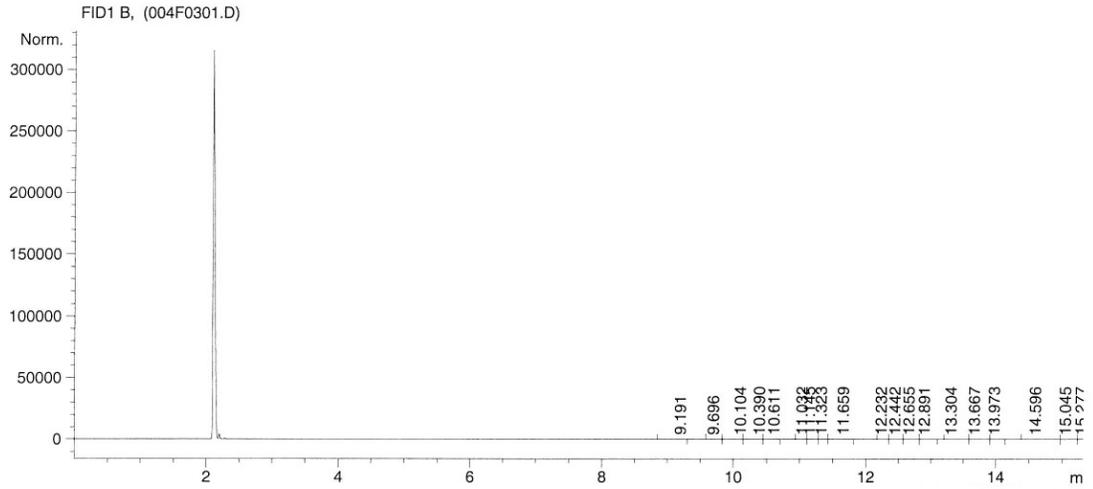
STACK:
ERROR: undefined
OFFENDING COMMAND:

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\004F0301.D

Sample Name: holz-re

```

=====
Injection Date : 7/14/2008 4:28:57 PM      Seq. Line : 3
Sample Name   : holz-ref                    Location  : Vial 4
Acq. Operator : andy                       Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
                                           Actual Inj Volume: 3 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRAL.S
Method        : C:\DATAFO~1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed  : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      : Signal
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	9.191	VV	0.1587	77.89065	6.03144	4.23424
2	9.696	VV	0.1741	63.22432	4.78659	3.43696
3	10.104	VV	0.1947	91.99947	5.87455	5.00121
4	10.390	VV	0.1147	108.71210	11.88379	5.90973
5	10.611	VV	0.1700	109.23574	8.06567	5.93820
6	11.032	VV	0.1167	64.19338	6.88936	3.48964
7	11.145	VV	0.0972	70.17132	12.03769	3.81461
8	11.323	VV	0.1080	52.47705	6.12055	2.85272
9	11.659	VV	0.1240	146.37346	15.25076	7.95705
10	12.232	VV	0.0687	85.91482	17.67368	4.67044
11	12.442	VV	0.1522	77.27120	6.81923	4.20056
12	12.655	VV	0.0953	104.78123	13.99906	5.69605
13	12.891	VV	0.0960	117.56532	16.33640	6.39101
14	13.304	VV	0.2295	125.68471	6.99966	6.83239
15	13.667	VV	0.1295	131.06723	13.01789	7.12499
16	13.973	VV	0.1594	64.44690	5.10138	3.50342
17	14.596	VV	0.2341	206.12155	10.82822	11.20504
18	15.045	VV	0.1734	69.96295	5.05702	3.80328

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\004F0301.D Sample Name: holz-re

```
=====
Injection Date   : 7/14/2008 4:28:57 PM           Seq. Line :    3
Sample Name     : holz-ref                         Location  : Vial 4
Acq. Operator   : andy                            Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !           Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method          : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed    : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
19	15.277	VBA	0.1959	72.44981	4.59638	3.93847

Totals : 1839.54321 177.36932

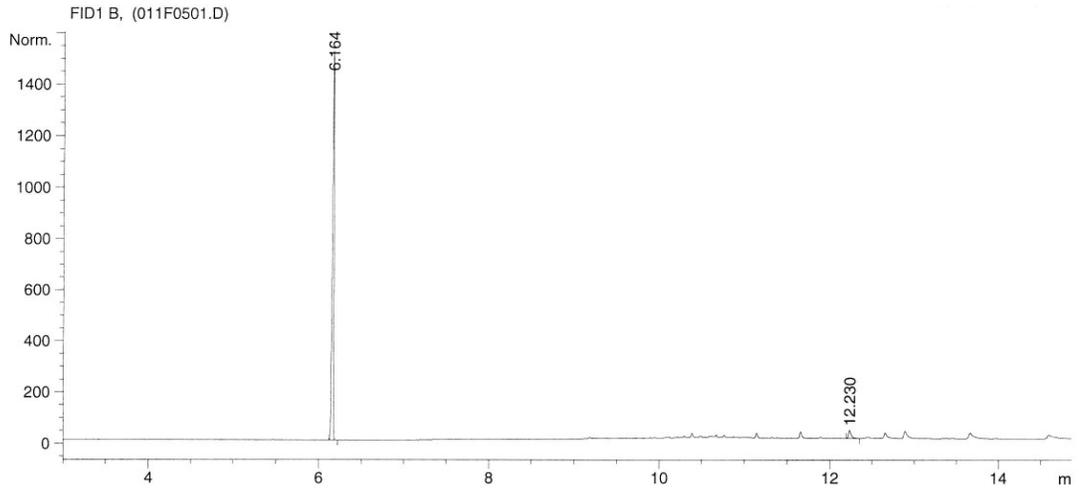
Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\011F0501.D

Sample Name: holz/CDA

```
=====
Injection Date : 7/15/2008 3:12:04 PM      Seq. Line : 5
Sample Name    : holz/C DAN                 Location  : Vial 11
Acq. Operator  : andy                      Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
                                           Actual Inj Volume: 3 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed   : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.164	BB	0.0197	1914.21790	1519.06140	96.32390
2	12.230	PV	0.0321	73.05418	32.61469	3.67610

Totals : 1987.27208 1551.67609

Results obtained with enhanced integrator!

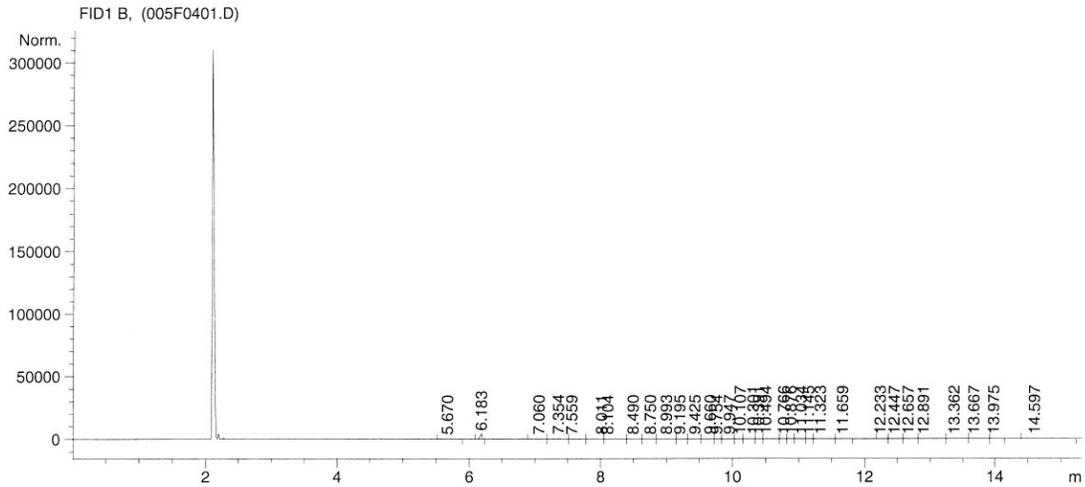
=====
*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\005F0401.D

Sample Name: knochen-re

```

=====
Injection Date : 7/14/2008 4:51:12 PM      Seq. Line : 4
Sample Name   : knochen-ref                Location  : Vial 5
Acq. Operator : andy                      Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
                                           Actual Inj Volume: 3 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method        : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed  : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      : Signal
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	5.670	VV	0.0593	54.37352	12.35653	0.43220
2	6.183	VV	0.0415	8486.56250	3351.64722	67.45759
3	7.060	VV	0.0482	91.30856	29.40710	0.72579
4	7.354	VV	0.0301	663.13239	426.59509	5.27108
5	7.559	VV	0.0522	211.88698	67.67295	1.68424
6	8.011	VV	0.1769	102.24705	10.95846	0.81274
7	8.104	VV	0.2307	182.48940	13.18114	1.45056
8	8.490	VV	0.0850	131.88631	27.01391	1.04833
9	8.750	VV	0.1075	97.30430	11.40465	0.77345
10	8.993	VV	0.1665	123.71287	9.10404	0.98336
11	9.195	VV	0.0583	162.54430	40.98872	1.29202
12	9.425	VV	0.1109	122.65051	17.26300	0.97492
13	9.660	VV	0.1355	99.72157	10.07486	0.79266
14	9.754	VV	0.0727	51.87731	9.97406	0.41236
15	9.947	VV	0.1351	90.57873	8.31258	0.71999
16	10.107	VV	0.0944	65.55034	10.27255	0.52104
17	10.301	VV	0.1097	102.24142	12.21188	0.81269
18	10.391	VV	0.0633	74.08468	15.62922	0.58888

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\005F0401.D Sample Name: knochen-re

```
=====
Injection Date : 7/14/2008 4:51:12 PM      Seq. Line : 4
Sample Name    : knochen-ref                Location  : Vial 5
Acq. Operator  : andy                      Inj       : 1
                                                Inj Volume : 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed   : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
19	10.494	VV	0.1575	139.90701	10.91501	1.11209
20	10.766	VV	0.0707	57.82170	11.49758	0.45961
21	10.876	VV	0.0997	53.03181	8.86435	0.42154
22	11.034	VV	0.1205	75.67547	7.84639	0.60153
23	11.145	VV	0.0688	63.23291	15.31186	0.50262
24	11.323	VV	0.2203	132.20735	7.26425	1.05088
25	11.659	VV	0.0839	114.93512	18.63755	0.91359
26	12.233	VV	0.0660	100.14407	21.62515	0.79602
27	12.447	VV	0.1570	83.19469	7.08379	0.66129
28	12.657	VV	0.0908	101.96716	15.09887	0.81051
29	12.891	VV	0.1150	173.89890	19.70343	1.38228
30	13.362	VV	0.2386	100.56286	5.17780	0.79935
31	13.667	VV	0.1200	138.88364	14.99951	1.10395
32	13.975	VV	0.1613	64.20995	5.01847	0.51039
33	14.597	VV	0.2713	266.76422	12.00457	2.12044

Totals : 1.25806e4 4265.11653

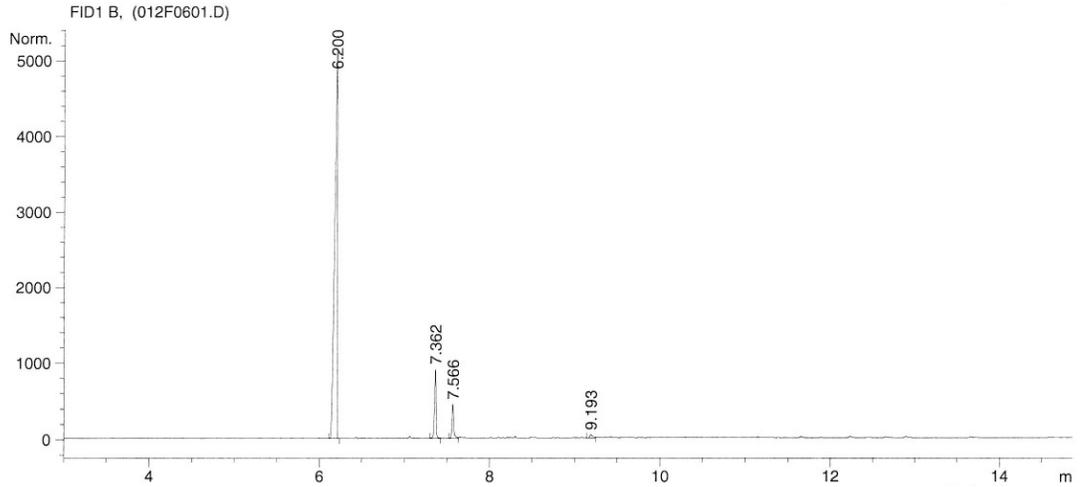
Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\012F0601.D Sample Name: konochen/CDA
=====

Injection Date	: 7/15/2008 3:34:11 PM	Seq. Line	: 6
Sample Name	: konochen/CDAN	Location	: Vial 12
Acq. Operator	: andy	Inj	: 1
		Inj Volume	: 1 µl
		Actual Inj Volume	: 3 µl

Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.200	VV	0.0293	1.11756e4	5146.30859	84.89782
2	7.362	VV	0.0201	1218.32483	912.67731	9.25525
3	7.566	VV	0.0215	642.76239	454.69162	4.88287
4	9.193	VV	0.0349	126.90444	49.51968	0.96406

Totals : 1.31636e4 6563.19720

Results obtained with enhanced integrator!

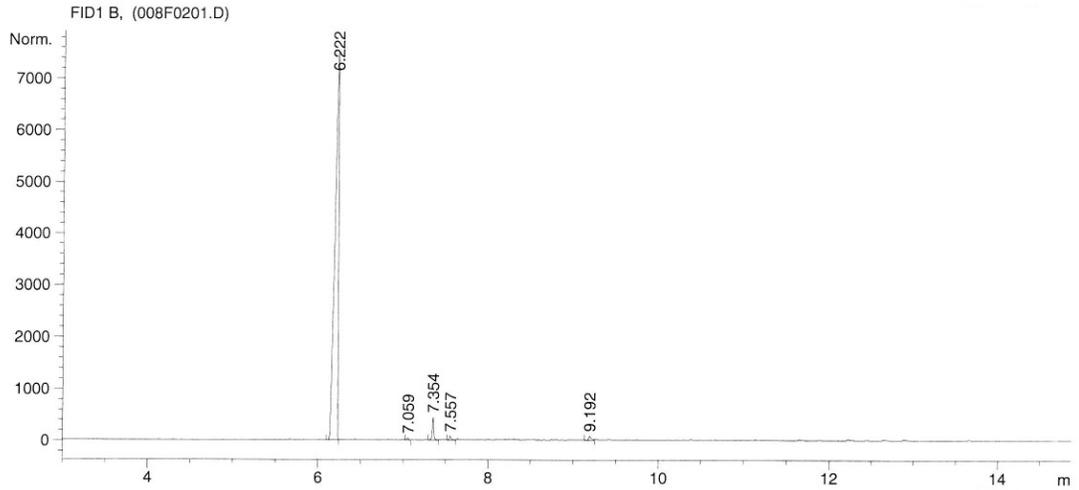
=====
*** End of Report ***
=====

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\008F0201.D

Sample Name: eisen-re

```

=====
Injection Date : 7/15/2008 2:07:11 PM      Seq. Line : 2
Sample Name    : eisen-ref                 Location  : Vial 8
Acq. Operator  : andy                     Inj       : 1
                                                Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method         : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed   : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
    
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.222	VV	0.0363	2.14603e4	7516.43311	95.73304
2	7.059	VV	0.0179	51.28849	43.15348	0.22879
3	7.354	VV	0.0197	581.29114	445.48621	2.59310
4	7.557	VV	0.0238	131.29843	77.47163	0.58571
5	9.192	VV	0.0324	192.64131	80.58429	0.85936

Totals : 2.24169e4 8163.12871

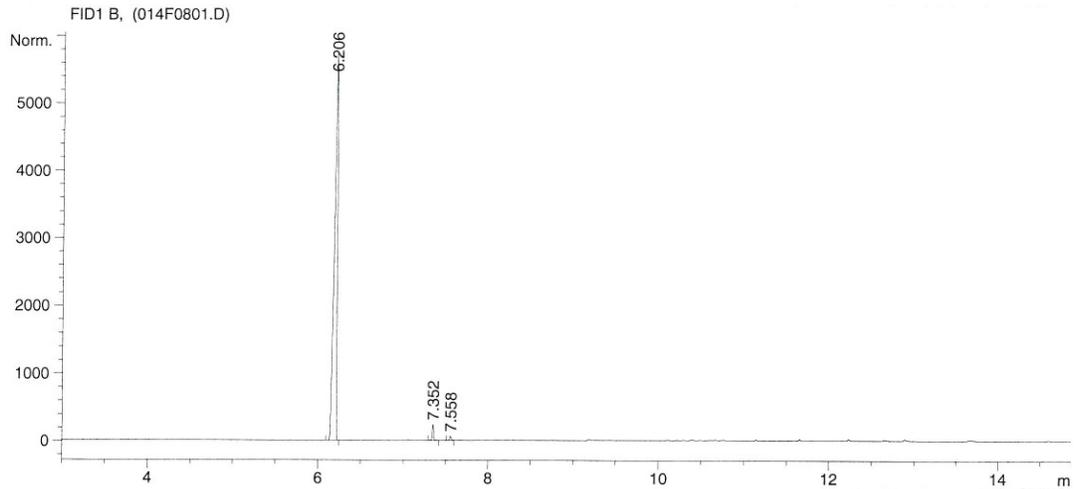
Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\014F0801.D

Sample Name: eisen/CDA

```
=====
Injection Date   : 7/15/2008 4:16:56 PM           Seq. Line :    8
Sample Name     : eisen/CDAN                     Location  : Vial 14
Acq. Operator   : andy                           Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 1 µl
                                                    Actual Inj Volume: 3 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method          : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed    : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.206	VV	0.0322	1.34090e4	5761.27148	97.21422
2	7.352	VV	0.0180	286.38559	238.87088	2.07628
3	7.558	VV	0.0214	97.86380	67.73412	0.70951

Totals : 1.37932e4 6067.87649

Results obtained with enhanced integrator!

=====
*** End of Report ***

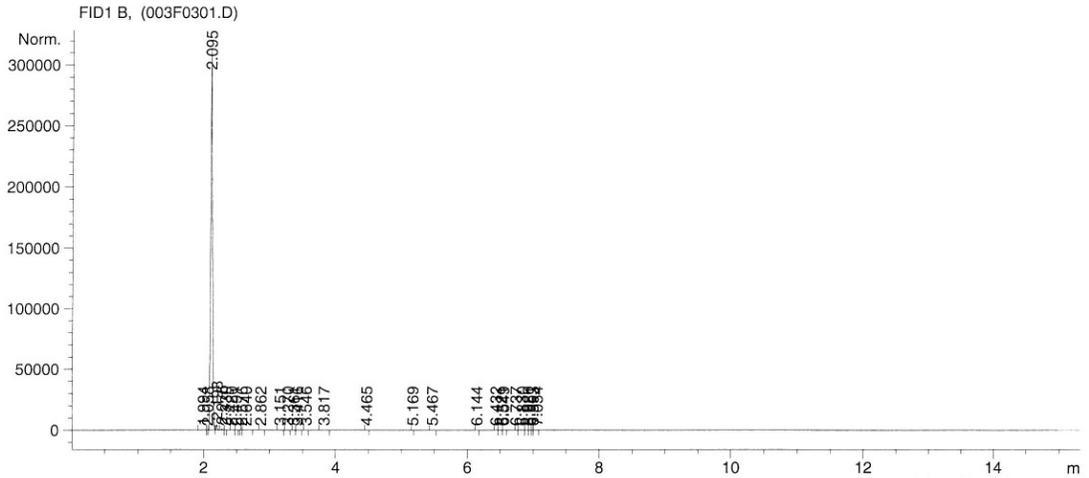
STACK:
ERROR: undefined
APPENDING COMMAND:

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\003F0301.D

Sample Name: textil-re

```

=====
Injection Date : 7/14/2008 1:28:02 PM      Seq. Line : 3
Sample Name    : textil-ref                 Location  : Vial 3
Acq. Operator  : andy                      Inj      : 1
                                                Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method         : C:\DATAFO~1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed   : 7/14/2008 12:44:26 PM by andy
                                                (modified after loading)
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.994	BV	0.0187	59.90566	49.28958	0.01010
2	2.058	VV	0.0129	3.24265	3.82988	0.00055
3	2.095	VV S	0.0241	5.87224e5	3.09450e5	98.96092
4	2.198	VB S	0.0198	5209.33936	4396.01416	0.87790
5	2.276	BV T	0.0165	834.37024	779.60217	0.14061
6	2.330	VB X	0.0158	17.55441	17.35270	0.00296
7	2.420	BV X	0.0269	1.19959	6.11479e-1	0.00020
8	2.491	VB X	0.0179	5.32365e-1	4.46027e-1	8.972e-5
9	2.576	BV	0.0129	1.45709e-1	1.72482e-1	2.456e-5
10	2.640	VB	0.0363	17.93776	7.14224	0.00302
11	2.862	PB	0.0262	1.81766e-1	9.98375e-2	3.063e-5
12	3.151	VB	0.0294	4.82584e-1	2.30829e-1	8.133e-5
13	3.270	BV	0.0310	5.69224e-1	2.76147e-1	9.593e-5
14	3.361	VV	0.0197	1.21372	9.30573e-1	0.00020
15	3.416	VP	0.0232	9.43134e-1	6.22499e-1	0.00016
16	3.546	BB	0.0212	2.15961e-1	1.60653e-1	3.639e-5
17	3.817	PP	0.0290	1.58364e-1	6.85312e-2	2.669e-5

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\003F0301.D Sample Name: textil-re

```
=====
Injection Date : 7/14/2008 1:28:02 PM      Seq. Line : 3
Sample Name    : textil-ref                Location  : Vial 3
Acq. Operator  : andy                     Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRAL.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed   : 7/14/2008 12:44:26 PM by andy
                                           (modified after loading)
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
18	4.465	PP	0.0208	2.41725e-1	1.78791e-1	4.074e-5
19	5.169	BP	0.0196	2.14649e-1	1.84492e-1	3.617e-5
20	5.467	PB	0.0292	7.55043e-1	3.79919e-1	0.00013
21	6.144	BB	0.0169	12.90210	12.11523	0.00217
22	6.432	VV	0.0179	1.93856e-1	1.62556e-1	3.267e-5
23	6.521	VV	0.0208	1.89736e-1	1.32034e-1	3.197e-5
24	6.549	VB	0.0217	2.37136e-1	1.65729e-1	3.996e-5
25	6.737	VB	0.0247	1.78964e-1	9.21762e-2	3.016e-5
26	6.830	BV	0.0429	3.80209e-1	1.08519e-1	6.407e-5
27	6.920	VV	0.0322	5.32645e-1	2.05636e-1	8.976e-5
28	6.951	VV	0.0219	5.78196e-1	3.76265e-1	9.744e-5
29	6.993	VV	0.0190	2.48079e-1	1.86226e-1	4.181e-5
30	7.054	VV	0.0353	1.15239	4.22819e-1	0.00019

Totals : 5.93390e5 3.14721e5

Results obtained with enhanced integrator!

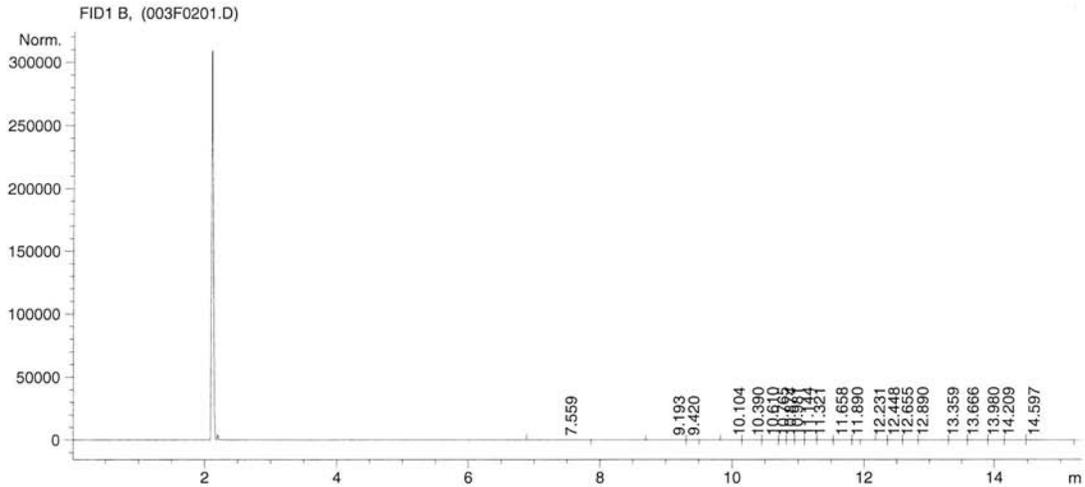
*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\003F0201.D

Sample Name: textil-re

```

=====
Injection Date : 7/14/2008 4:06:47 PM      Seq. Line : 2
Sample Name    : textil-ref                 Location  : Vial 3
Acq. Operator  : andy                      Inj      : 1
                                                Inj Volume : 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed   : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	7.559	BV	0.2786	71.51704	3.55686	2.84142
2	9.193	VV	0.1546	158.69521	12.97897	6.30506
3	9.420	VV	0.1500	59.79500	5.36735	2.37569
4	10.104	VV	0.1985	125.71670	7.86635	4.99480
5	10.390	VV	0.1239	147.09283	14.81241	5.84409
6	10.610	VV	0.1592	143.75754	11.39024	5.71157
7	10.765	VV	0.0727	62.47827	12.00287	2.48230
8	10.874	VV	0.1085	60.90241	9.35588	2.41969
9	10.981	VV	0.1163	69.22733	7.74029	2.75044
10	11.144	VV	0.1026	90.30466	14.66524	3.58786
11	11.321	VV	0.1709	107.99200	7.73211	4.29059
12	11.658	VV	0.1030	138.77843	17.78764	5.51375
13	11.890	VV	0.0859	52.77415	8.32878	2.09675
14	12.231	VV	0.0714	103.50857	20.34605	4.11246
15	12.448	VV	0.1411	102.54069	9.26666	4.07400
16	12.655	VV	0.0939	124.19689	16.86415	4.93442
17	12.890	VV	0.1324	202.89723	19.66152	8.06123
18	13.359	VV	0.2087	96.51273	5.72434	3.83451

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\003F0201.D Sample Name: textil-re

```
=====
Injection Date   : 7/14/2008 4:06:47 PM      Seq. Line :    2
Sample Name     : textil-ref                 Location  : Vial 3
Acq. Operator   : andy                      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method          : C:\DATAFO~1\1\METHODS\OCTANOL.M
Last changed    : 7/14/2008 3:40:49 PM by andy
Praktikum3
=====
```

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
19	13.666	VV	0.1184	145.90913	15.99730	5.79706
20	13.980	VV	0.1804	81.59017	5.93426	3.24163
21	14.209	VV	0.2222	103.04910	5.71949	4.09420
22	14.597	VV	0.2650	267.71530	12.34413	10.63649

Totals : 2516.95137 245.44290

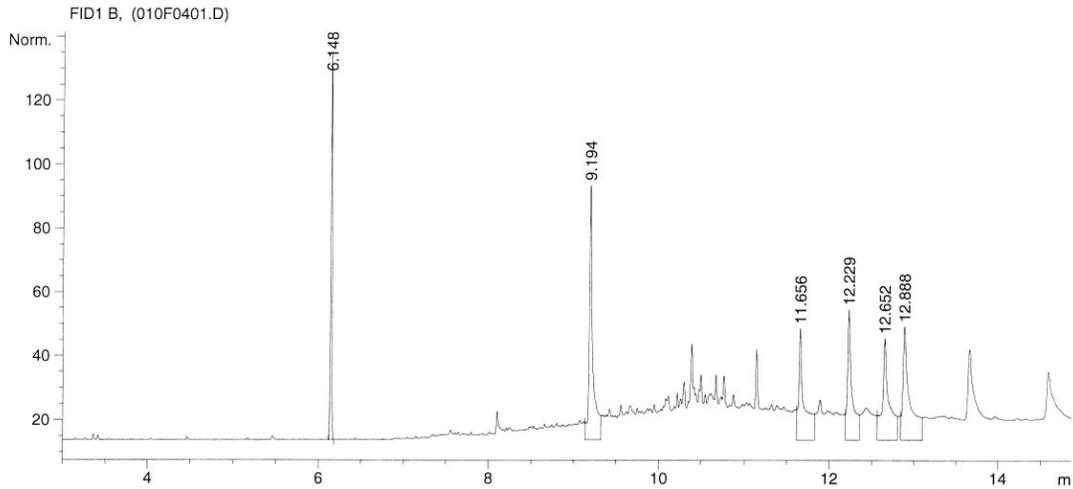
Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\010F0401.D Sample Name: textil/CDA

```

=====
Injection Date   : 7/15/2008 2:49:59 PM      Seq. Line   :    4
Sample Name     : textil/CDAN              Location    : Vial 10
Acq. Operator  : andy                       Inj         :    1
                                           Inj Volume  : 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 3 µl
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PR1.S
Method          : C:\DATAFO~1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed    : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
    
```



=====
 Area Percent Report
 =====

```

Sorted By       :      Signal
Multiplier      :      1.0000
Dilution        :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.148	BP	0.0169	129.16461	121.79883	12.44198
2	9.194	VV	0.0369	221.42323	79.81459	21.32893
3	11.656	VV	0.0595	160.10391	34.91925	15.42225
4	12.229	VV	0.0505	154.24789	40.85293	14.85816
5	12.652	VV	0.0714	175.89964	31.87395	16.94380
6	12.888	VV	0.0712	197.29652	35.55921	19.00489

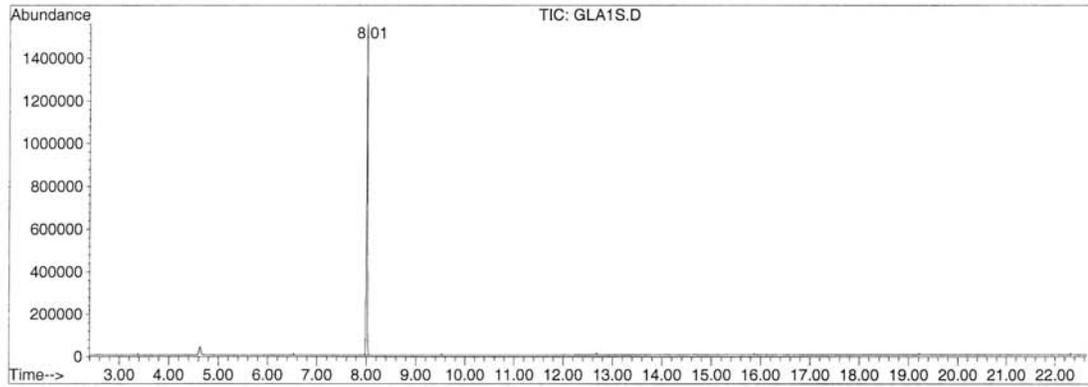
Totals : 1038.13582 344.81875

Results obtained with enhanced integrator!

=====
 *** End of Report ***

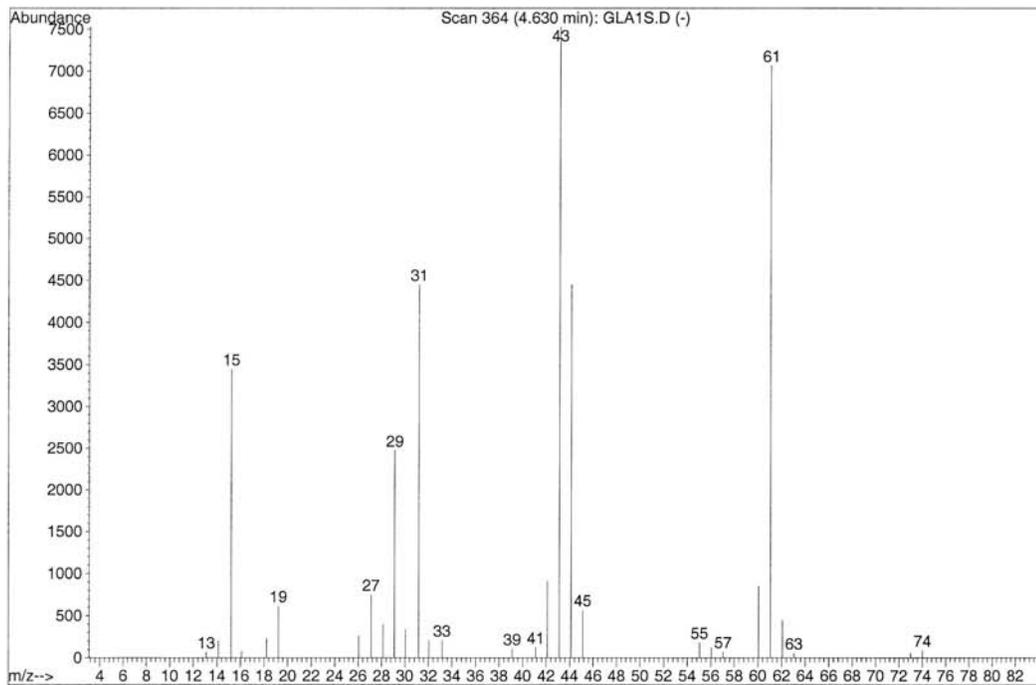
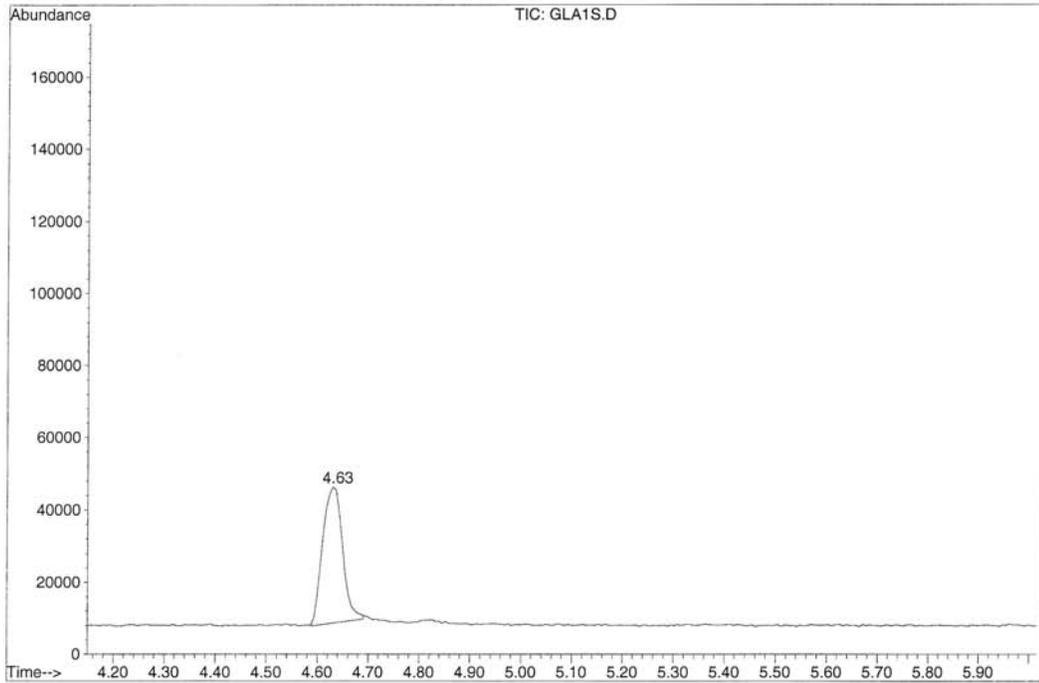
Area Percent Report -- Sorted by Signal

Information from Data File:
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLA1S.D
Operator : Lavanya
Acquired : 15 Jul 08 1:50 pm using AcqMethod ADELINE
Sample Name: CDAN kremer 0.5% in CH2Cl2
Misc Info : 20.06.08
Vial Number: 1
CurrentMeth: D:\HPCHEM\1\METHODS\ADELINE.M

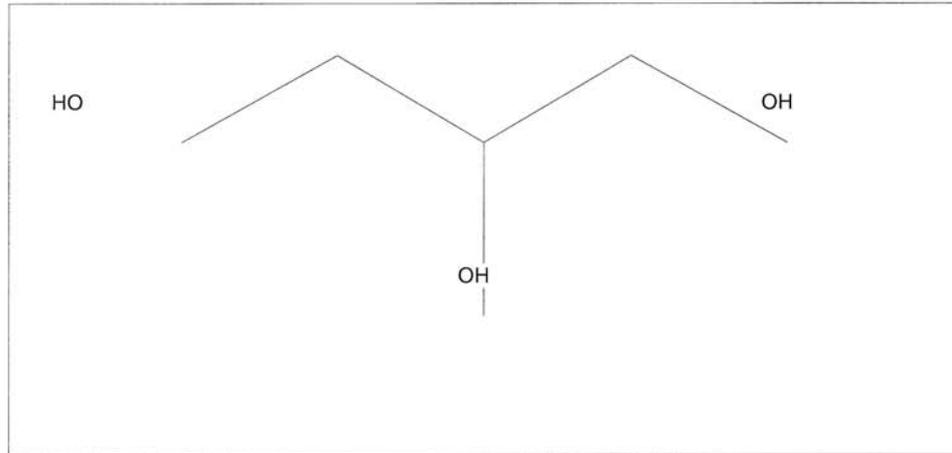
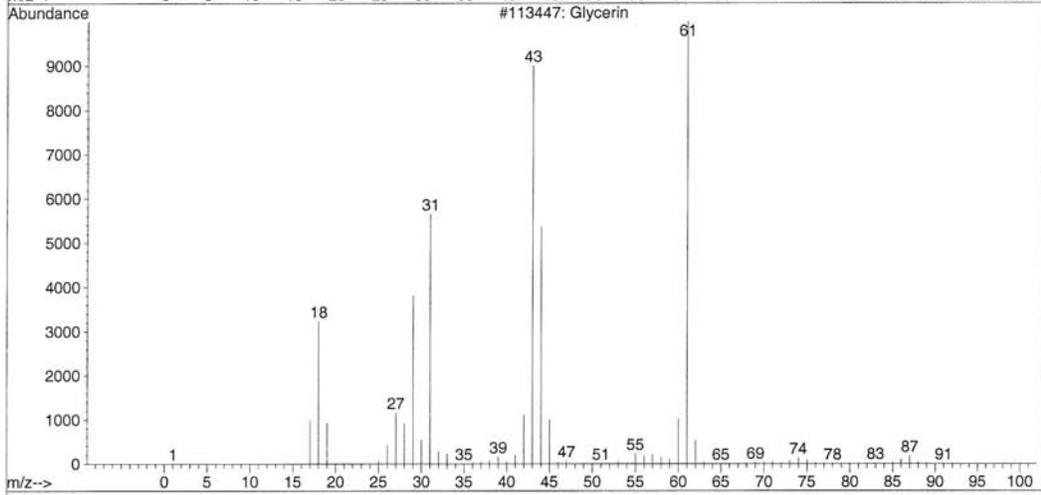
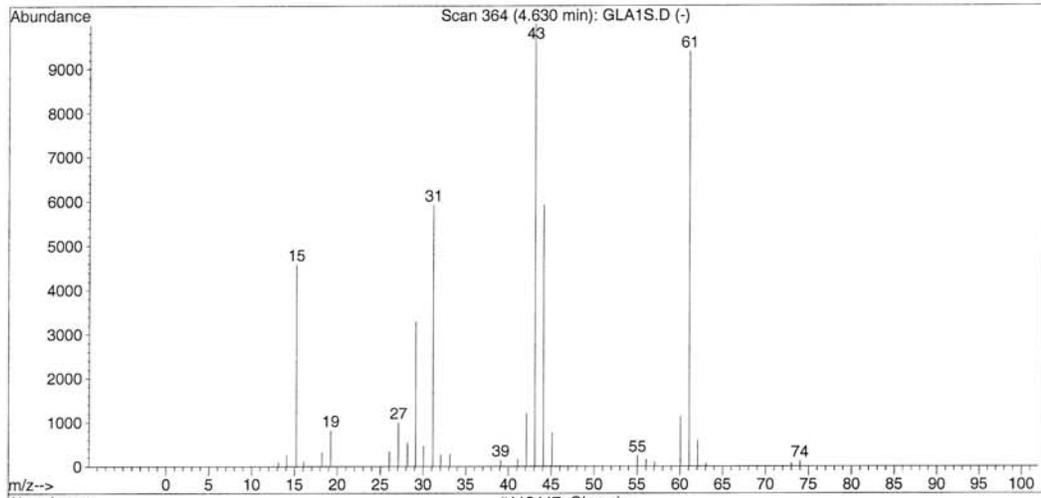


Retention Time	Area	Area %	Ratio %
Total Ion Chromatogram			
8.013	20060594	100.000	100.000

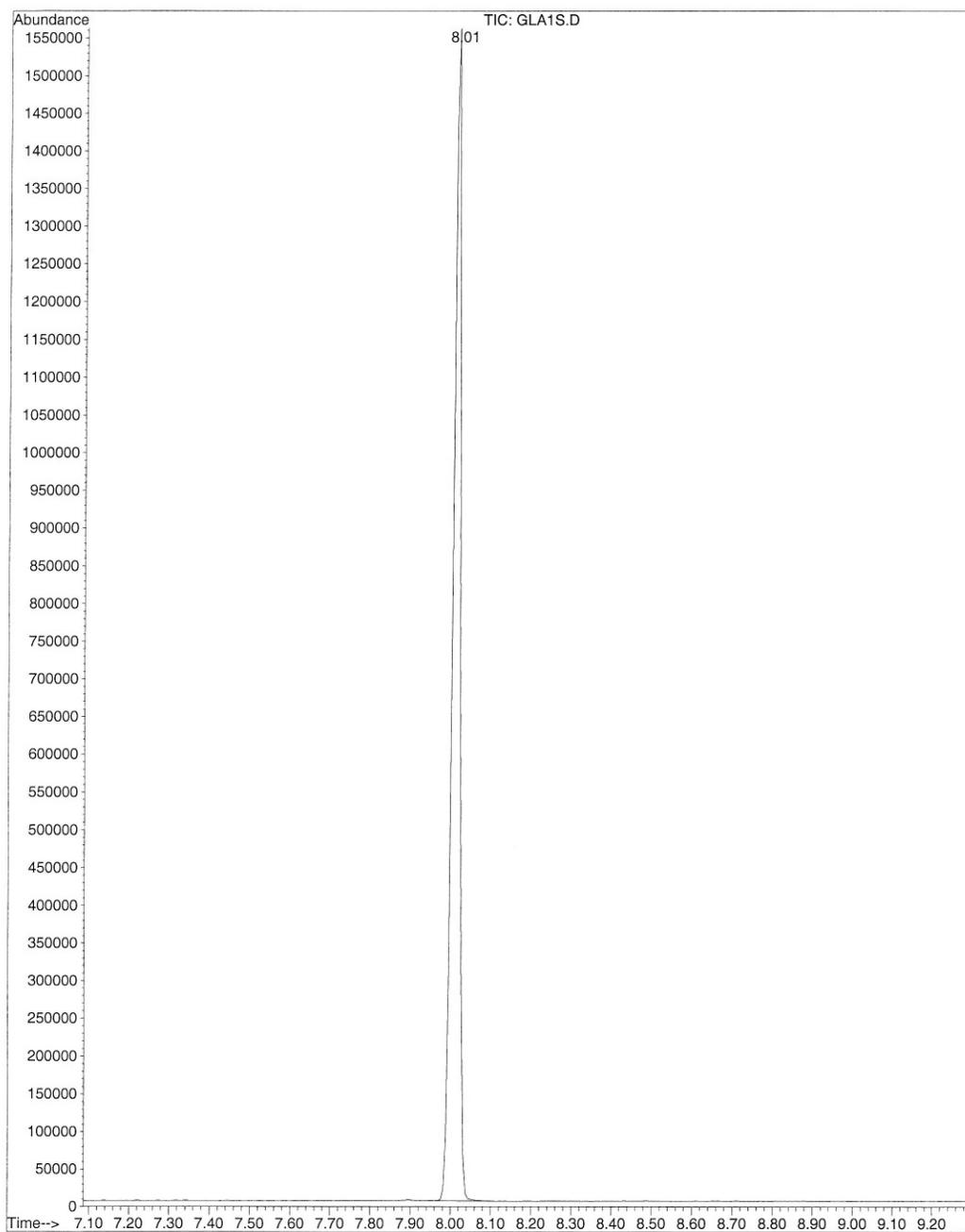
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLA1S.D
Operator : Lavanya
Acquired : 15 Jul 08 1:50 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name : CDAN kremer 0.5% in CH2Cl2
Misc Info : 20.06.08
Vial Number: 1



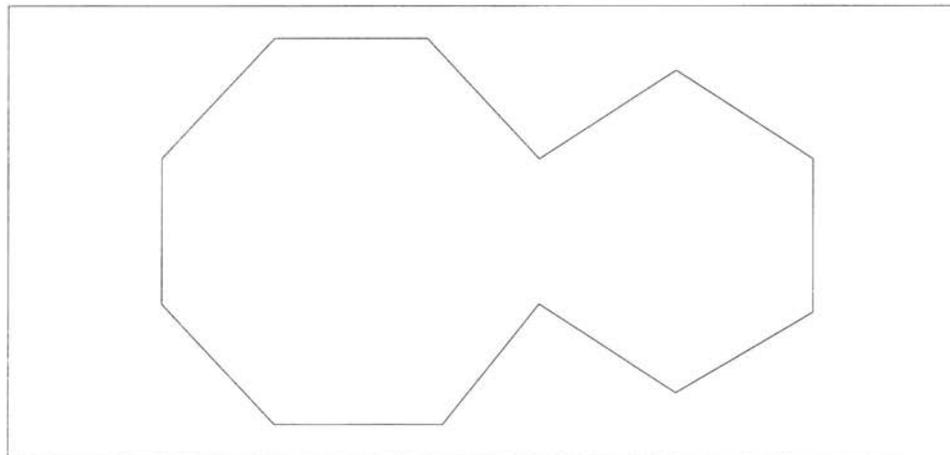
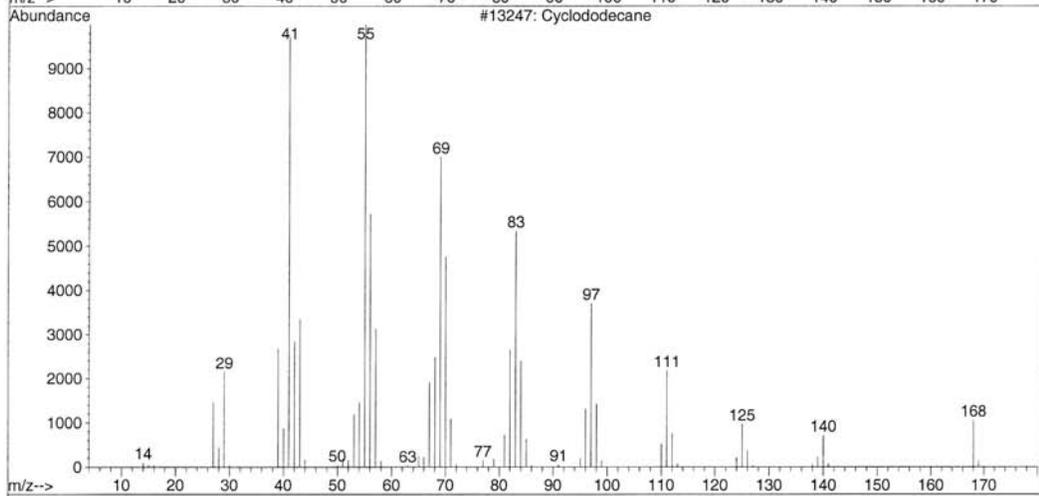
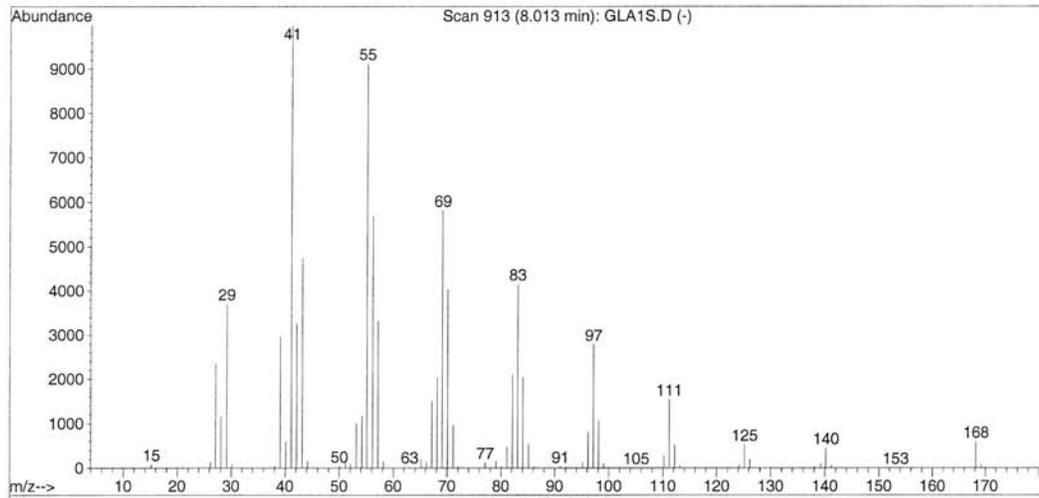
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 90
ID : Glycerin



File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLA1S.D
Operator : Lavanya
Acquired : 15 Jul 08 1:50 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: CDAN kremer 0.5% in CH2Cl2
Misc Info : 20.06.08
Vial Number: 1



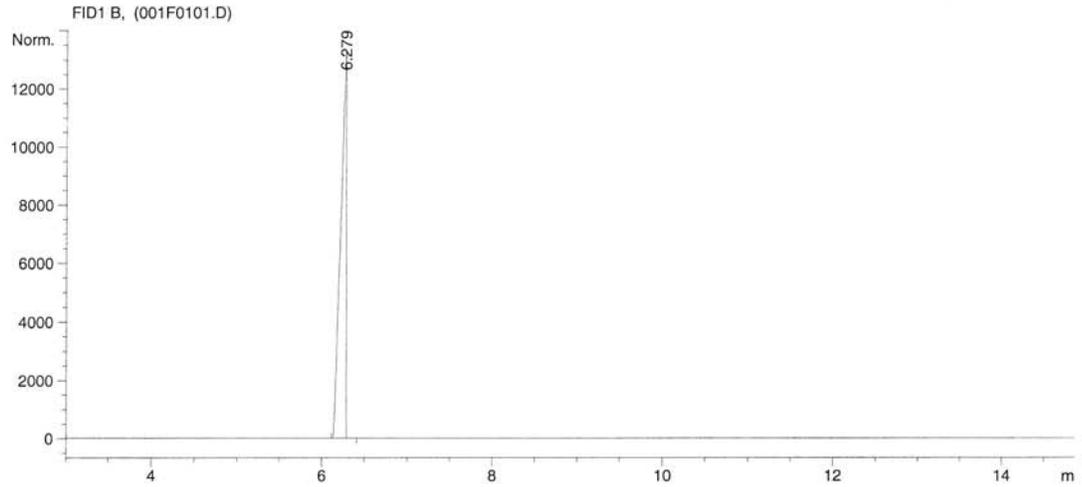
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 96
ID : Cyclododecane



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\001F0101.D

Sample Name: 5.02%CD

```
=====
Injection Date : 7/16/2008 10:50:17 AM      Seq. Line : 1
Sample Name    : 5.02%CDD Peak             Location  : Vial 1
Acq. Operator  : andy                       Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
                                           Actual Inj Volume: 3 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRAL.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed   : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.279	VB S	0.0571	6.06745e4	1.33399e4	1.000e2

Totals : 6.06745e4 1.33399e4

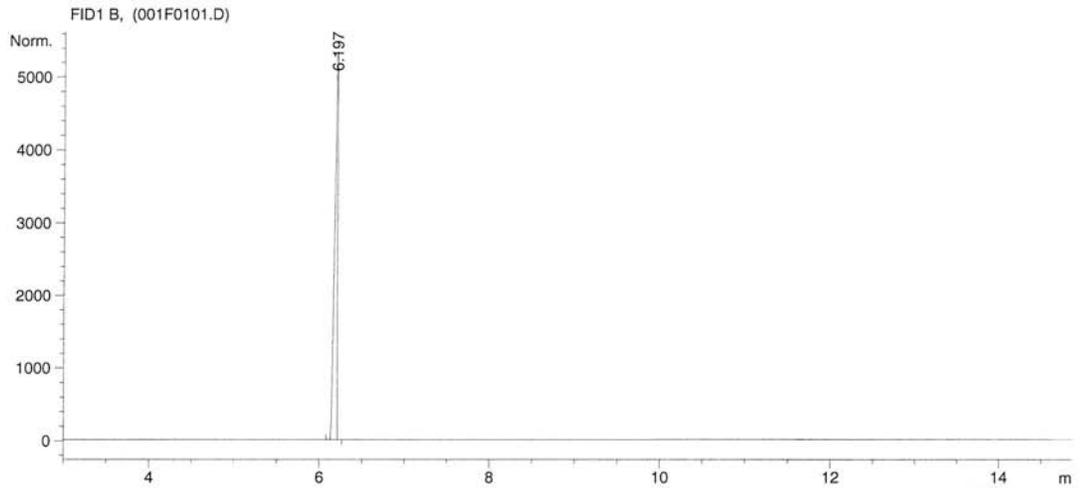
Results obtained with enhanced integrator!

=====
*** End of Report ***

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\001F0101.D

Sample Name: 0.52%CD

```
=====
Injection Date : 7/16/2008 10:14:49 AM      Seq. Line : 1
Sample Name    : 0.52%CDD Merck           Location  : Vial 1
Acq. Operator : andy                       Inj      : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume: 3 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\PRA1.S
Method         : C:\DATAFO-1\1\METHODS\LAP2.M
Last changed   : 7/15/2008 1:18:00 PM by andy
Praktikum3
=====
```



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

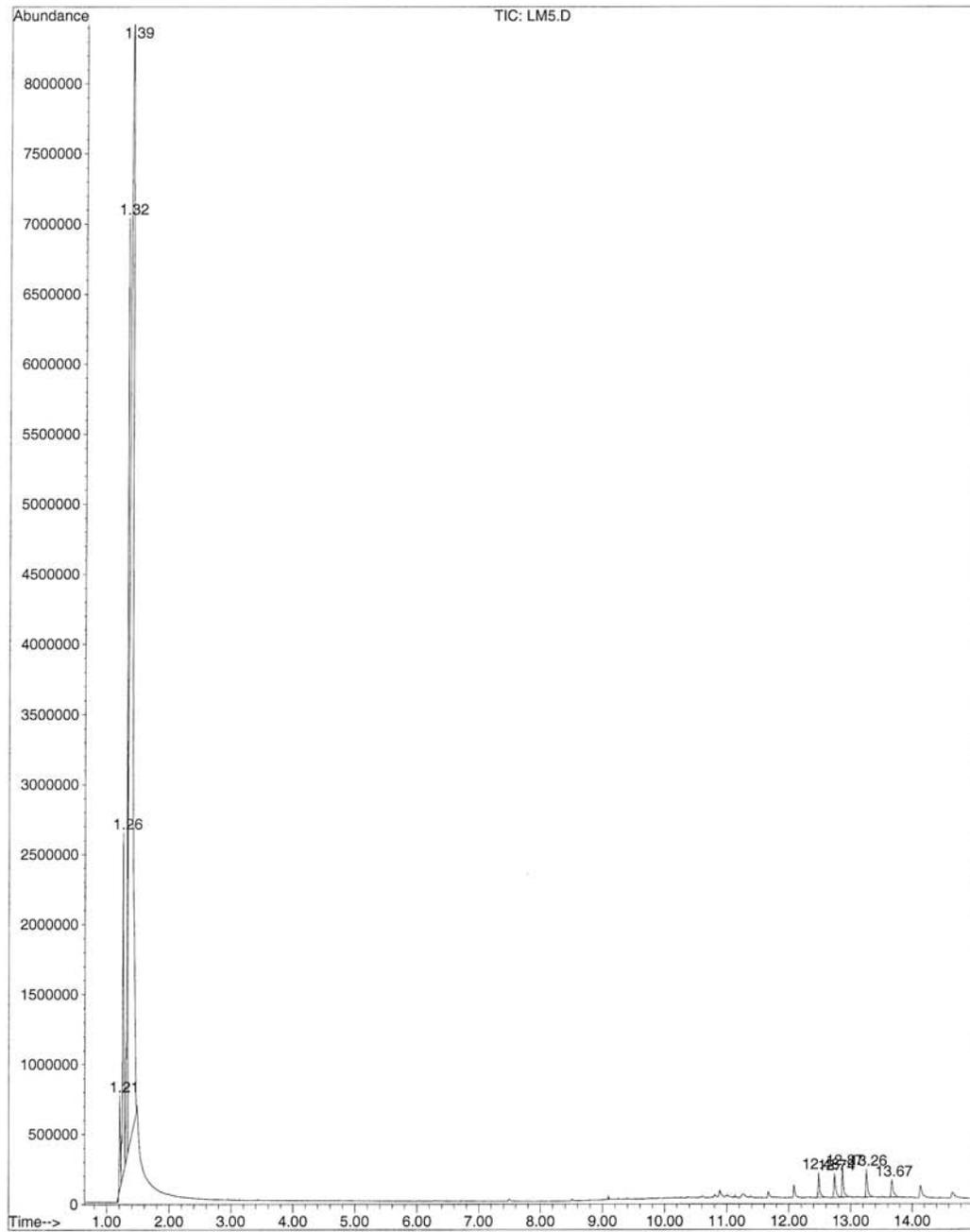
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	6.197	VB	0.0313	1.20581e4	5359.00977	1.000e2

Totals : 1.20581e4 5359.00977

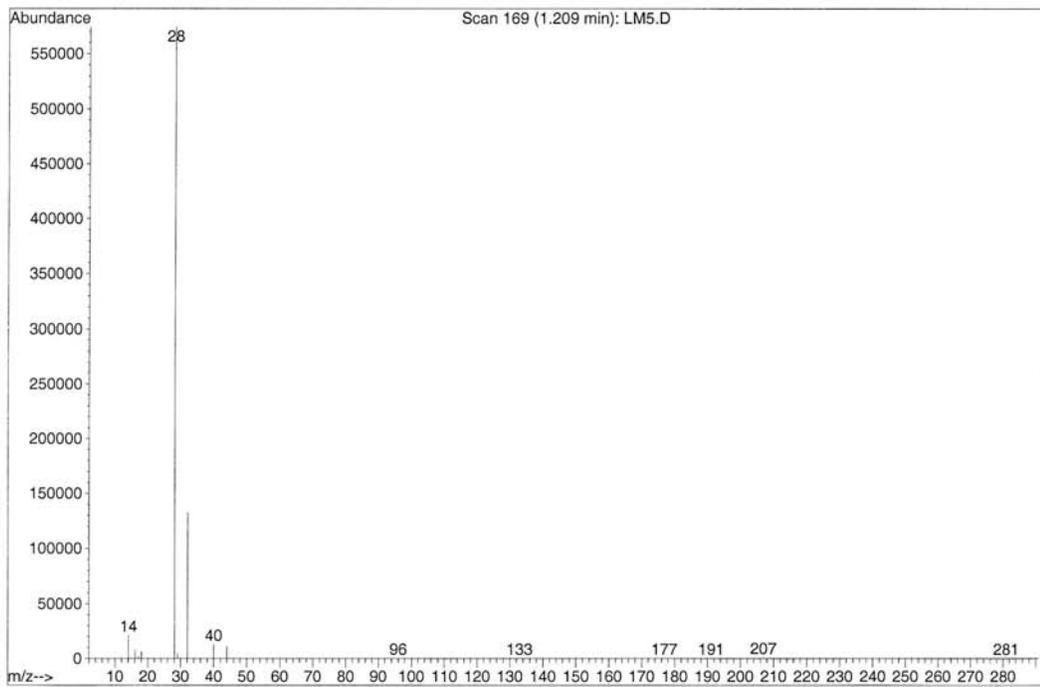
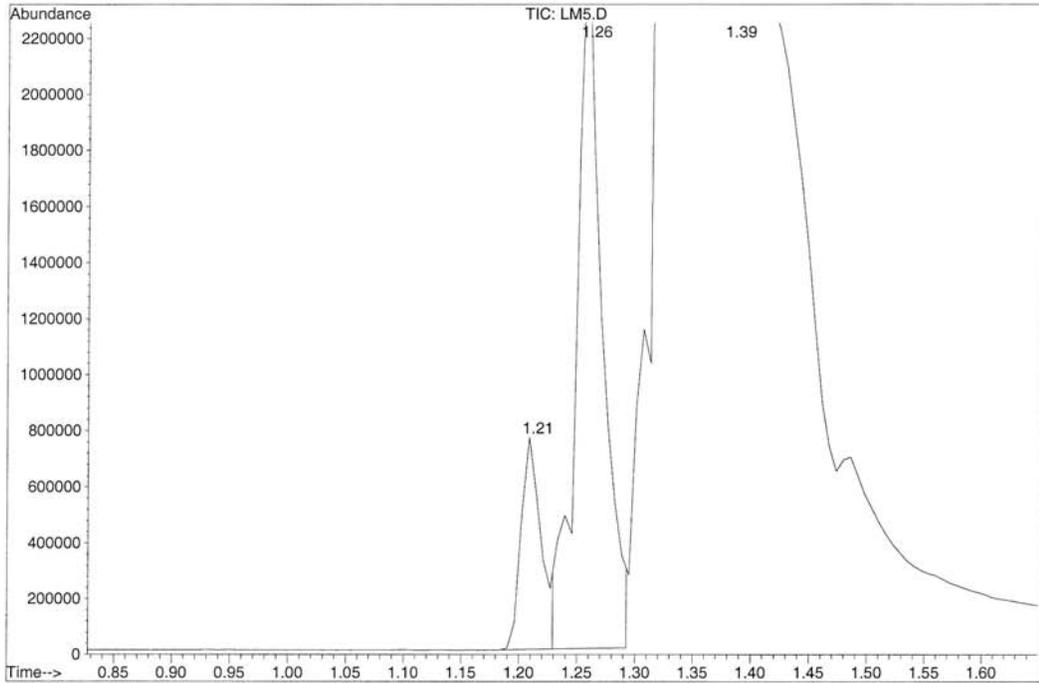
Results obtained with enhanced integrator!

=====
*** End of Report ***

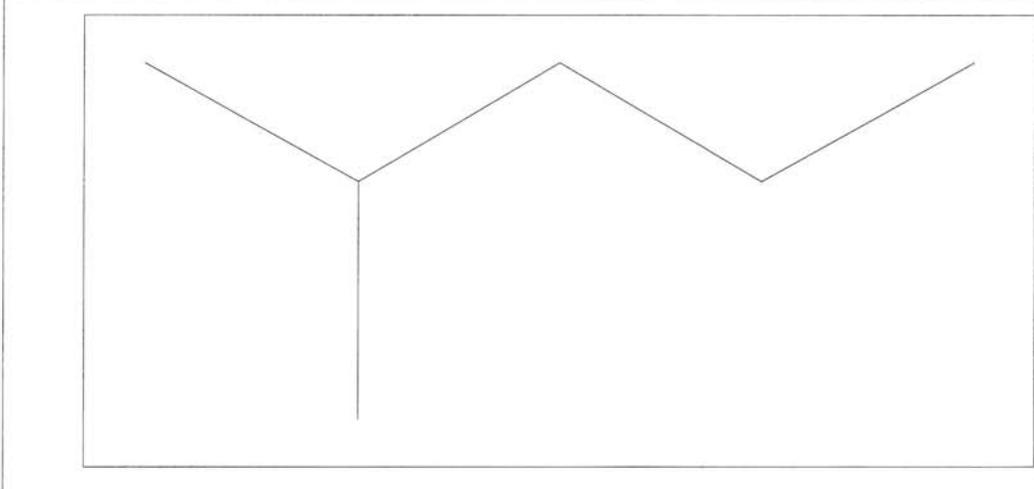
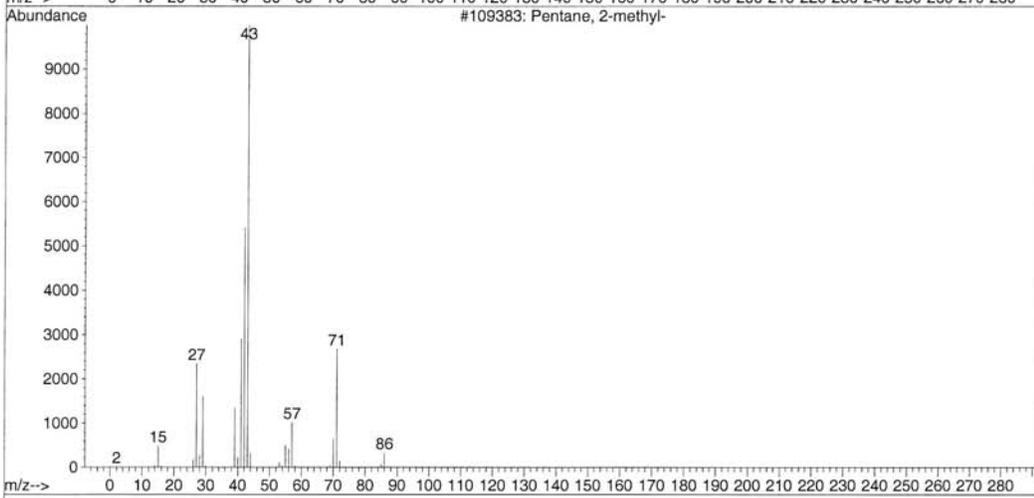
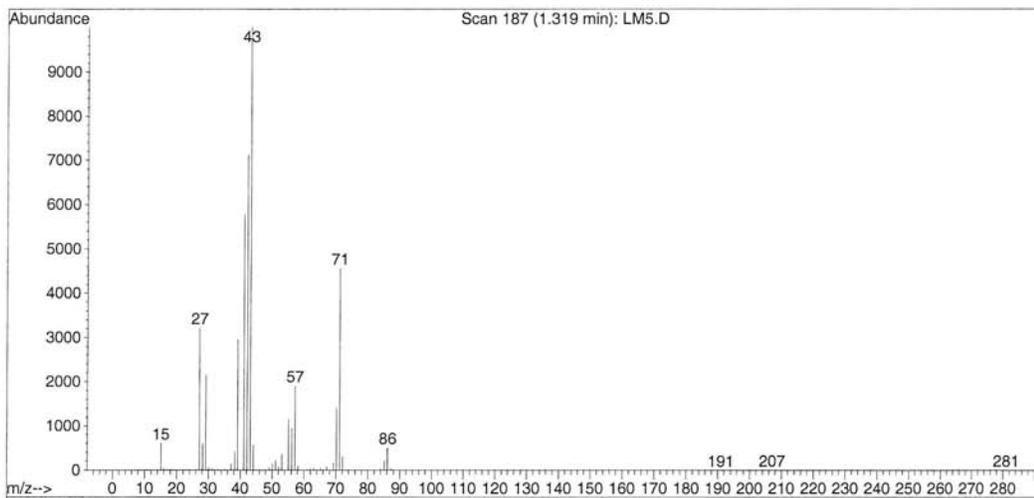
File : D:\HPCHEM\1\DATA\LM5.D
Operator : Lavanya
Acquired : 9 May 08 3:01 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Hexan LM
Misc Info :
Vial Number: 1



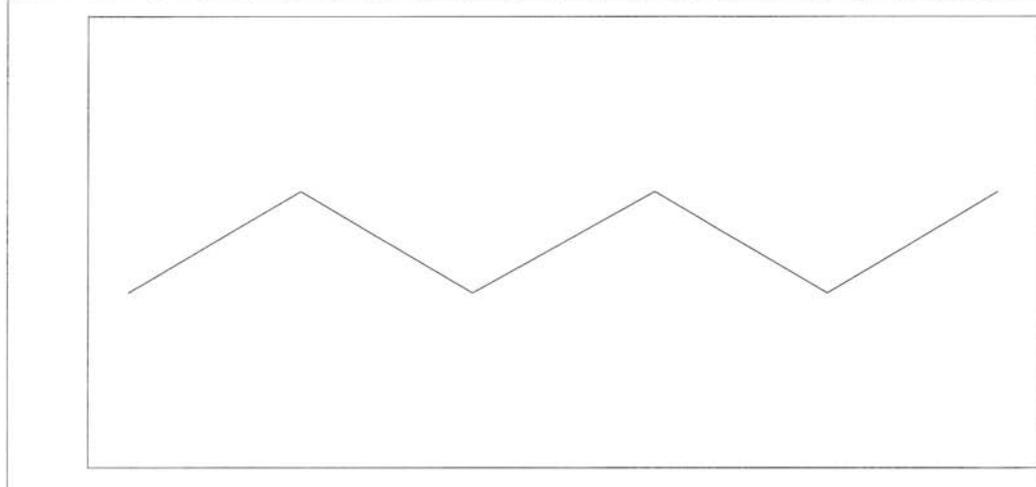
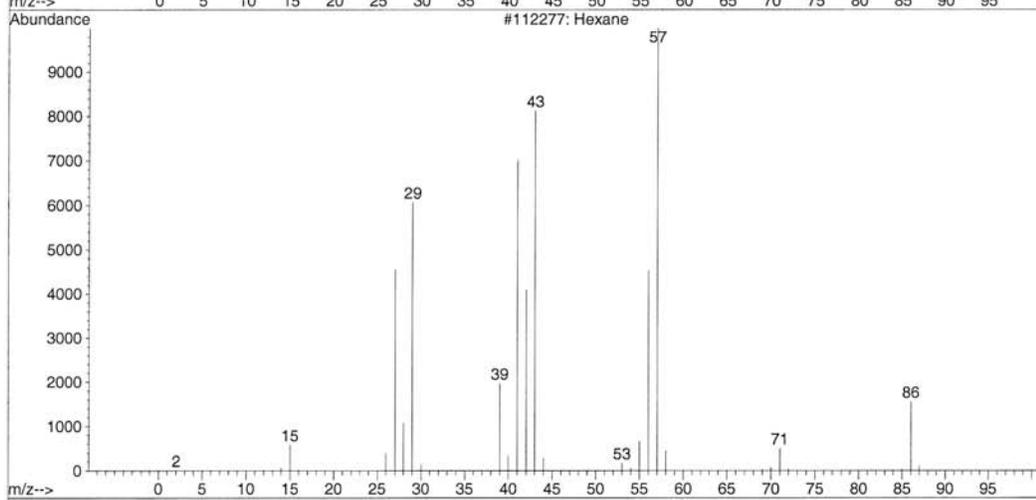
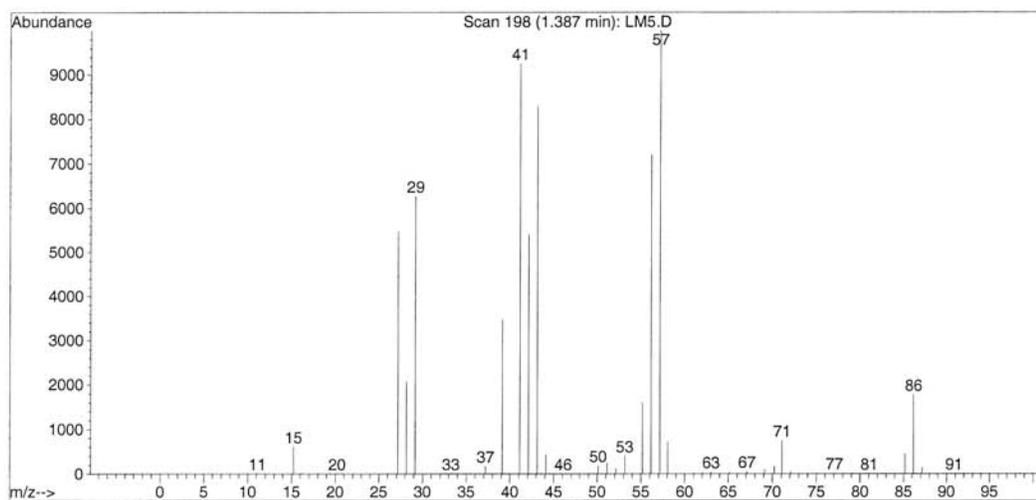
File : D:\HPCHEM\1\DATA\LM5.D
Operator : Lavanya
Acquired : 9 May 08 3:01 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Hexan LM
Misc Info :
Vial Number: 1



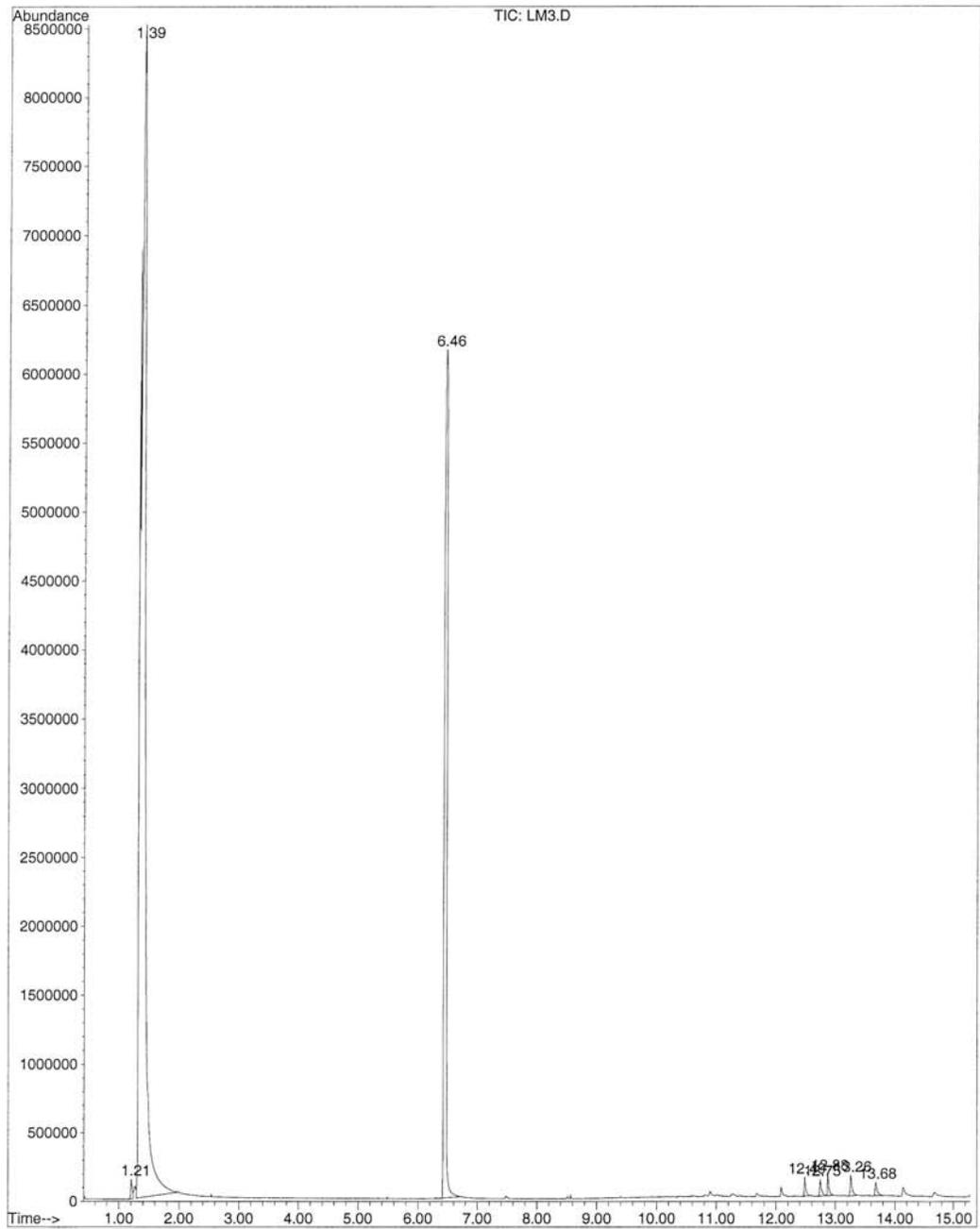
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 87
ID : Pentane, 2-methyl-



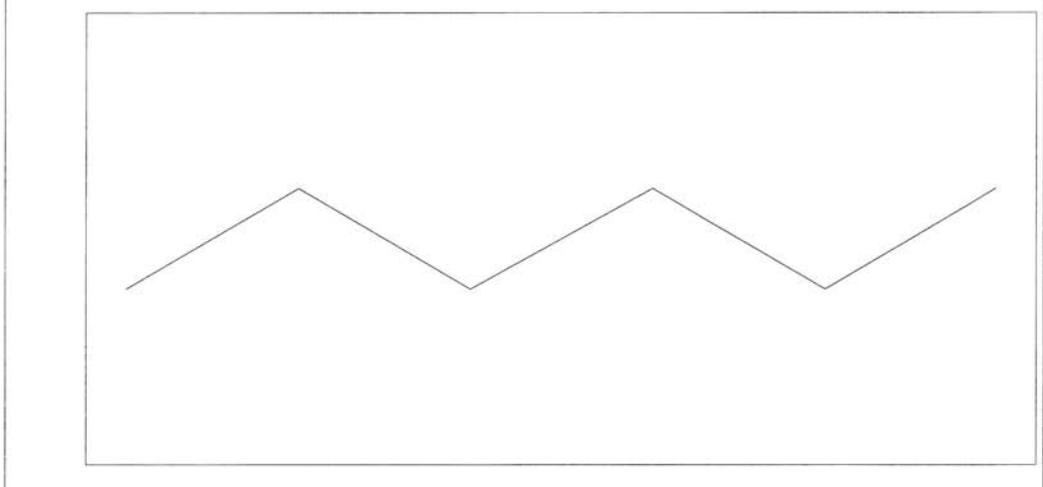
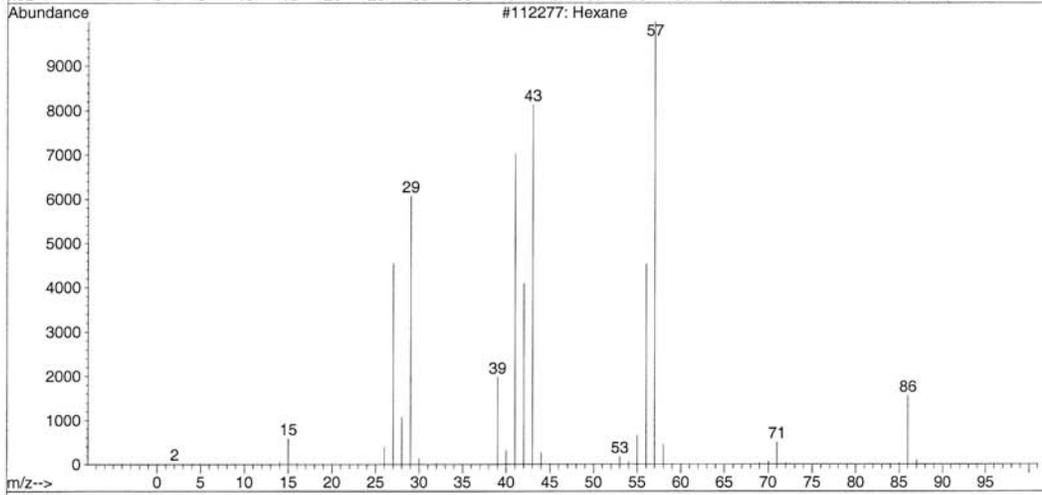
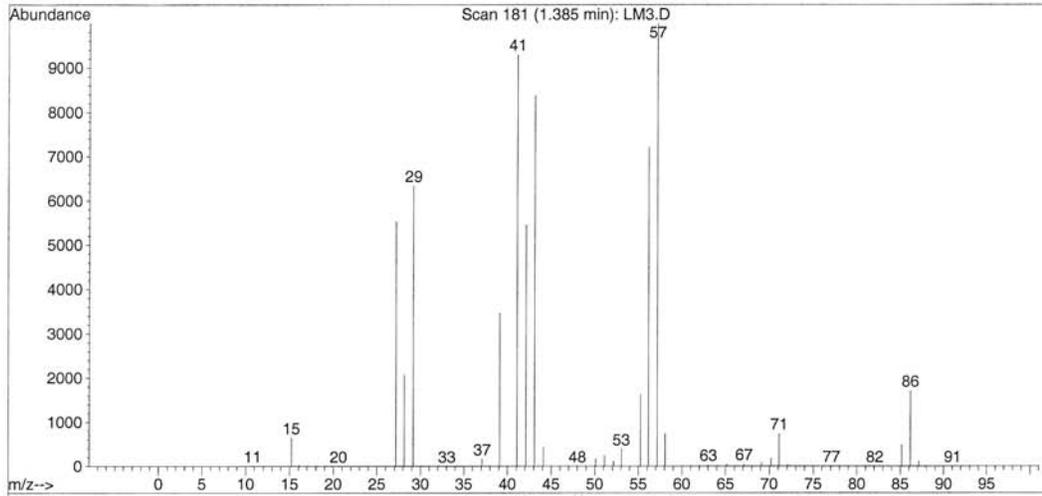
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 91
ID : Hexane



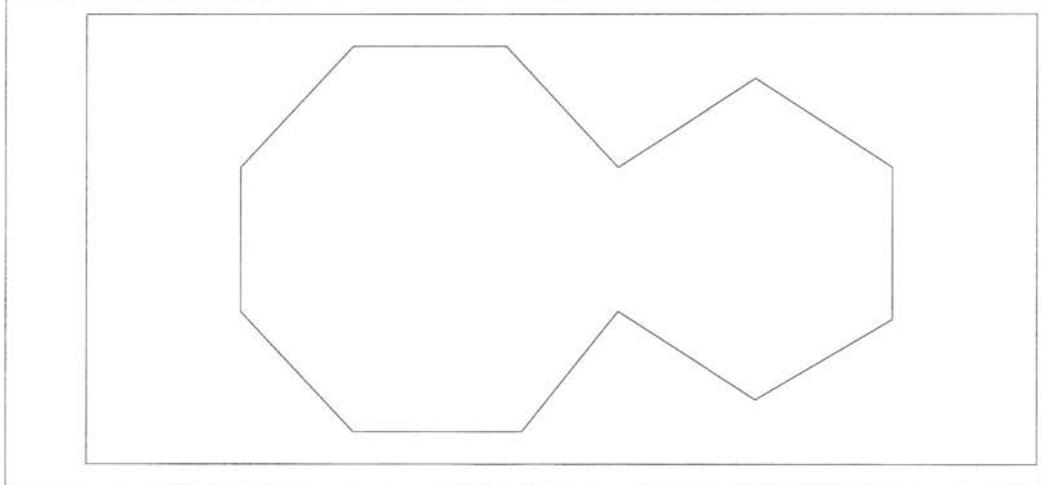
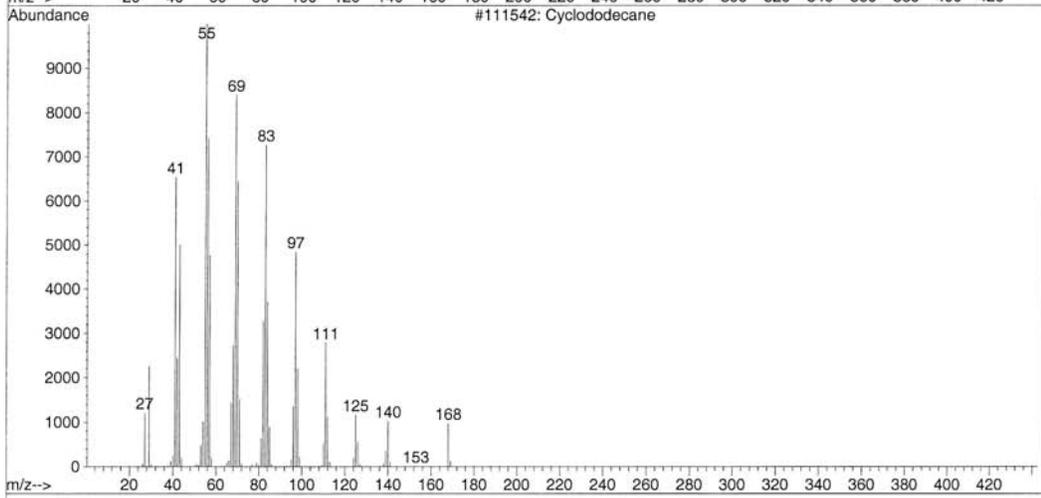
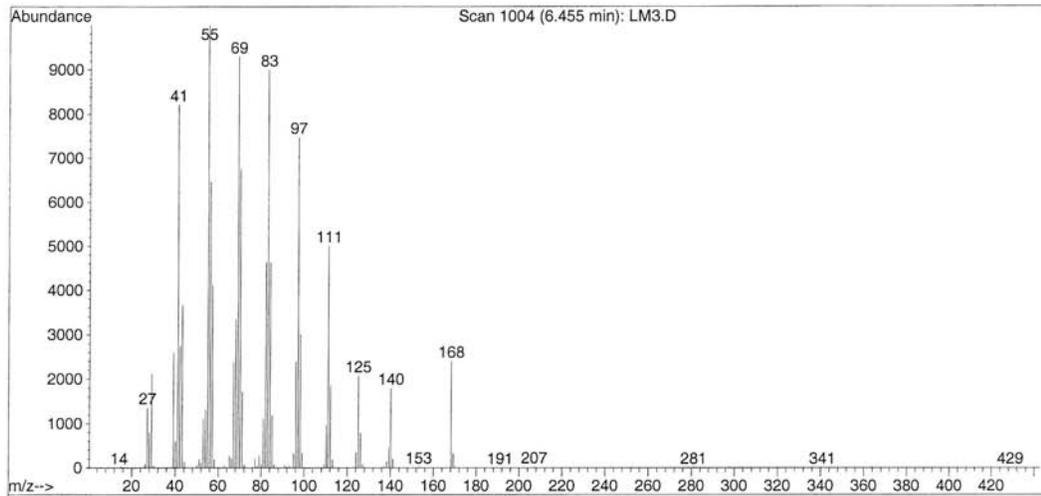
File : D:\HPCHEM\1\DATA\LM3.D
Operator : Lavanya
Acquired : 9 May 08 1:55 pm using AcqMethod ADELINE
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: 0.5% CDD
Misc Info :
Vial Number: 1



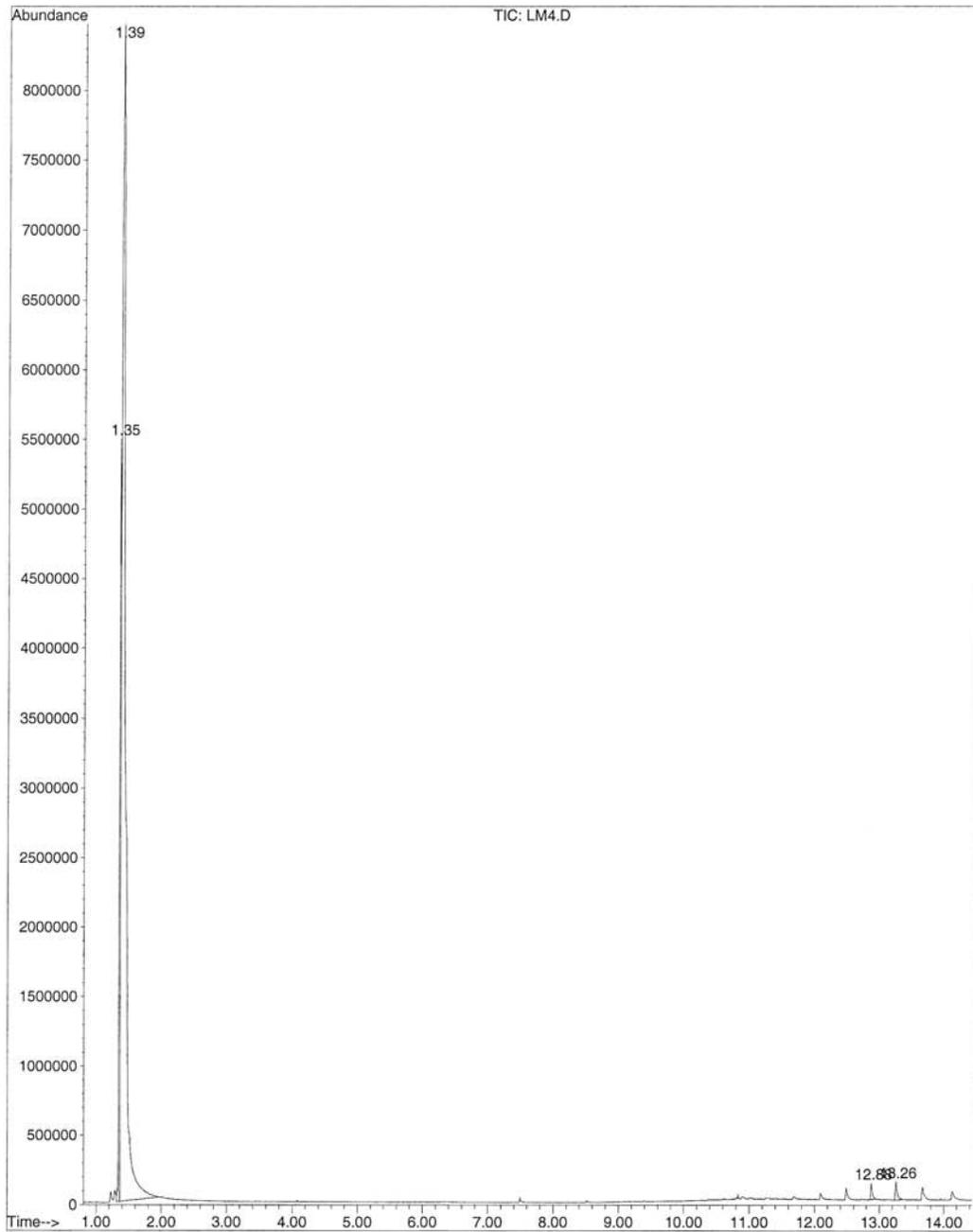
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 91
ID : Hexane



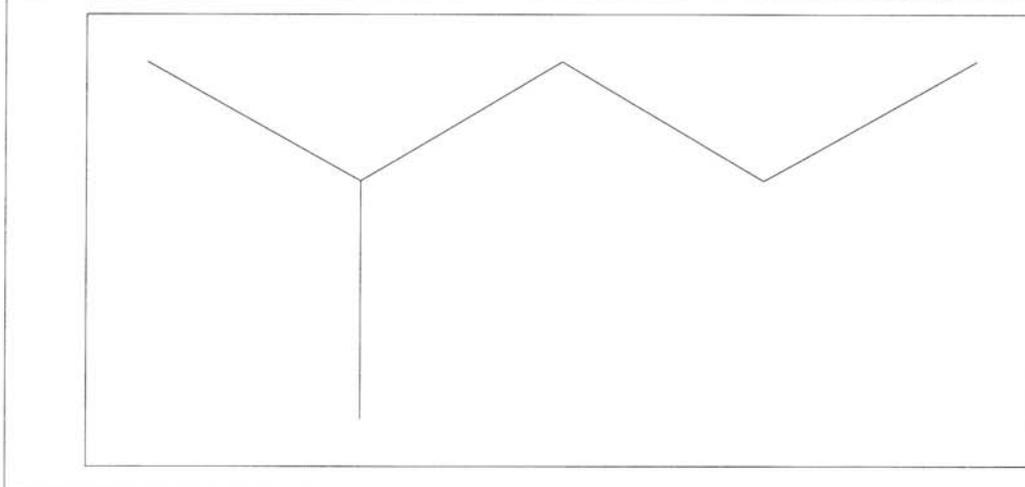
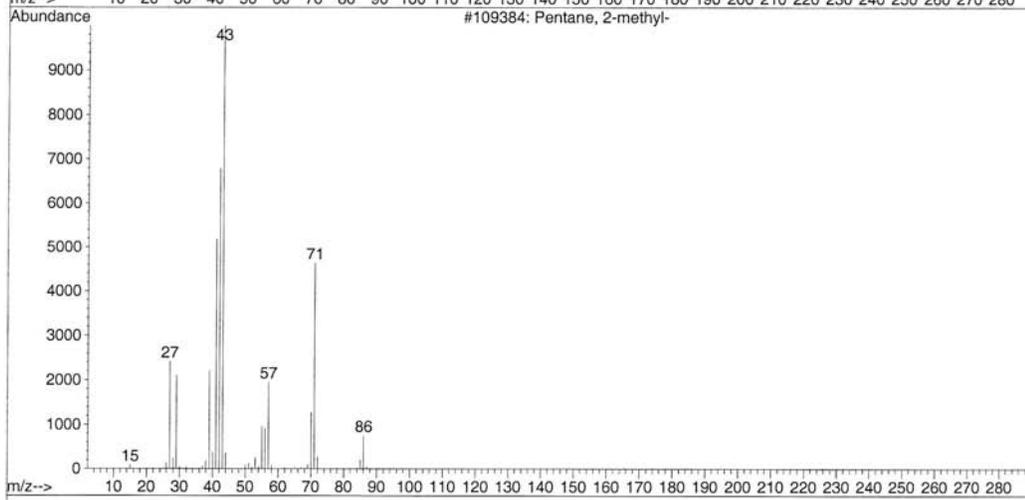
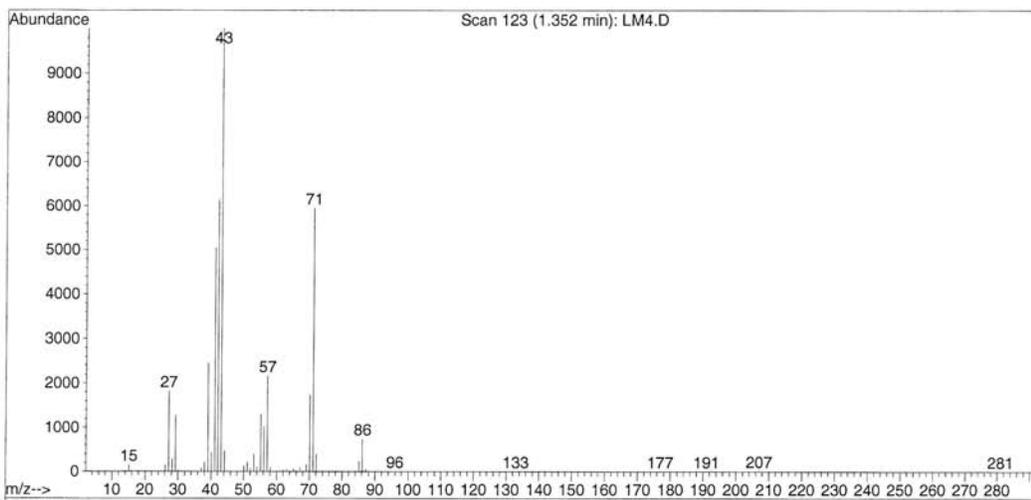
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 99
ID : Cyclododecane



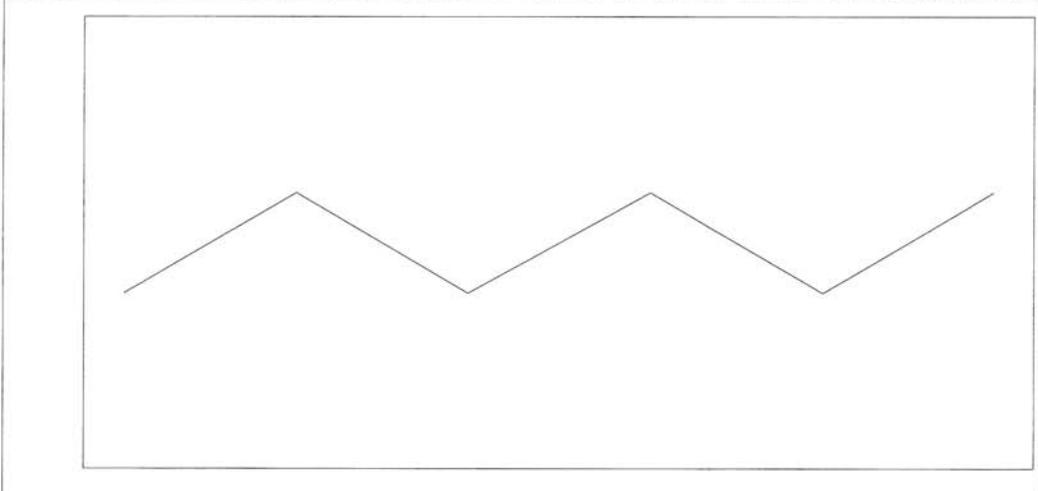
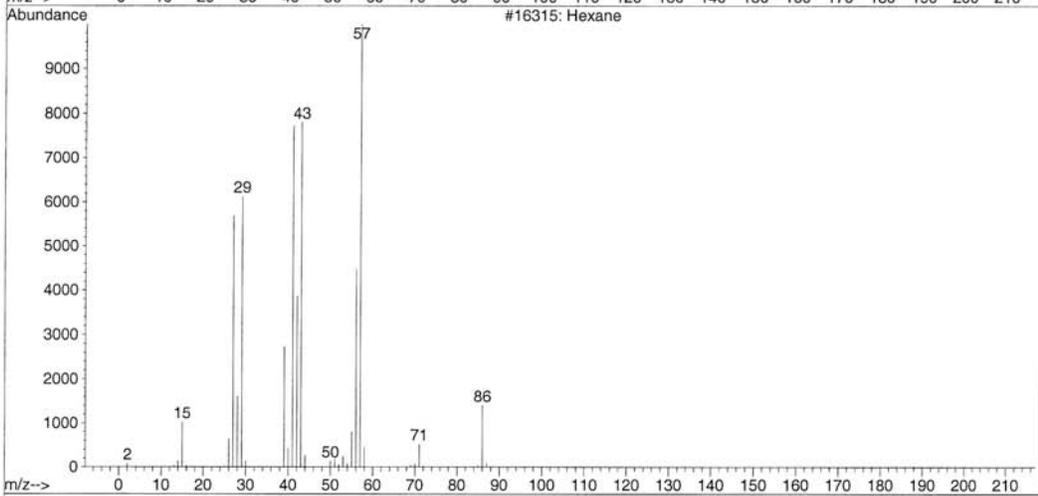
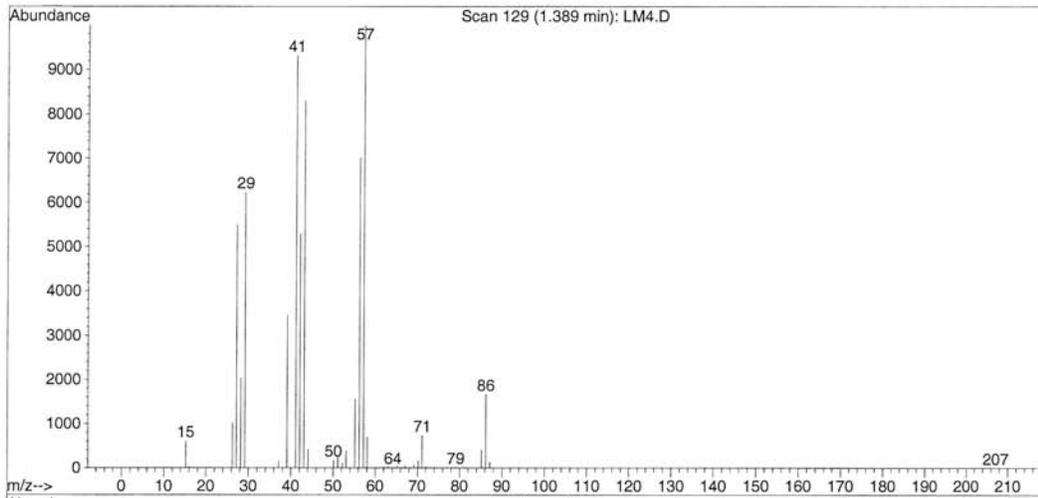
File : D:\HPCHEM\1\DATA\LM4.D
Operator : Lavanya
Acquired : 9 May 08 2:24 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: F GV3
Misc Info :
Vial Number: 1



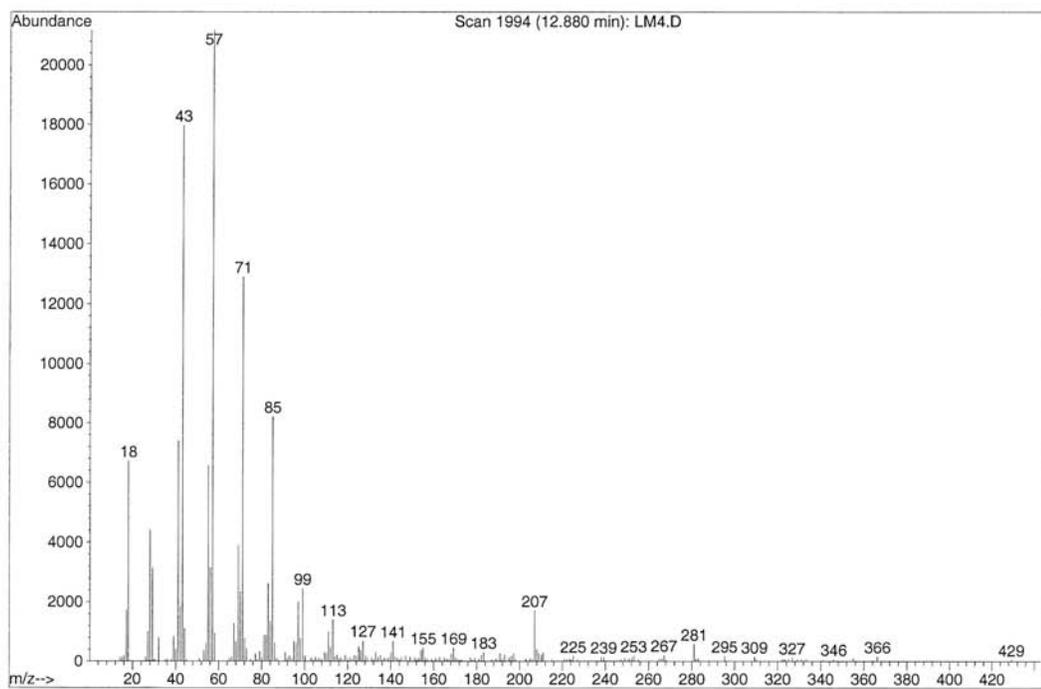
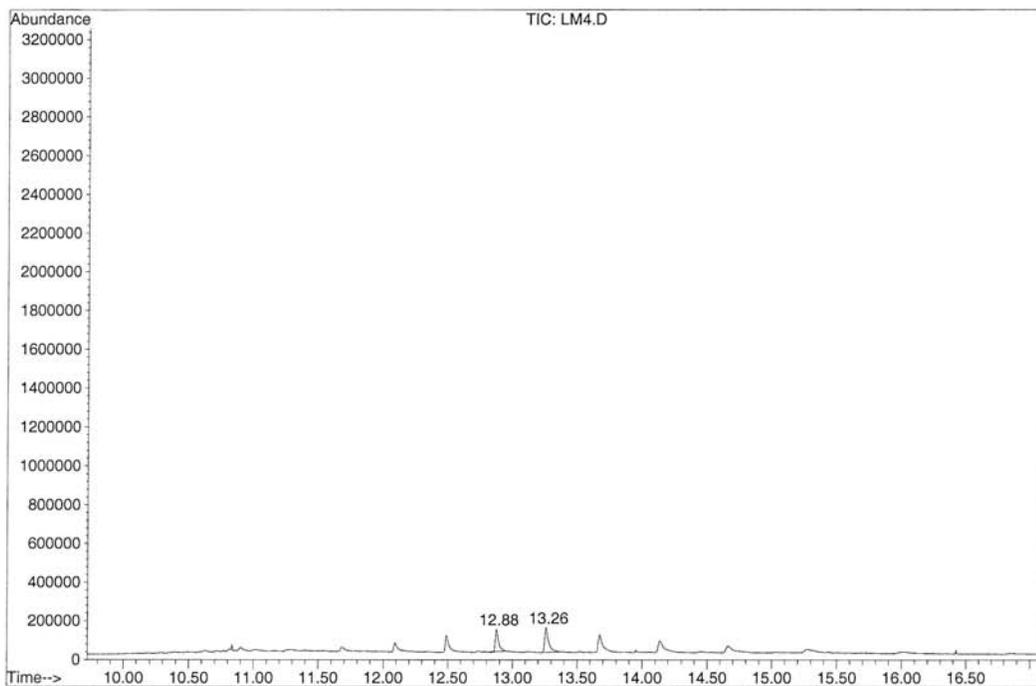
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 93
ID : Pentane, 2-methyl-



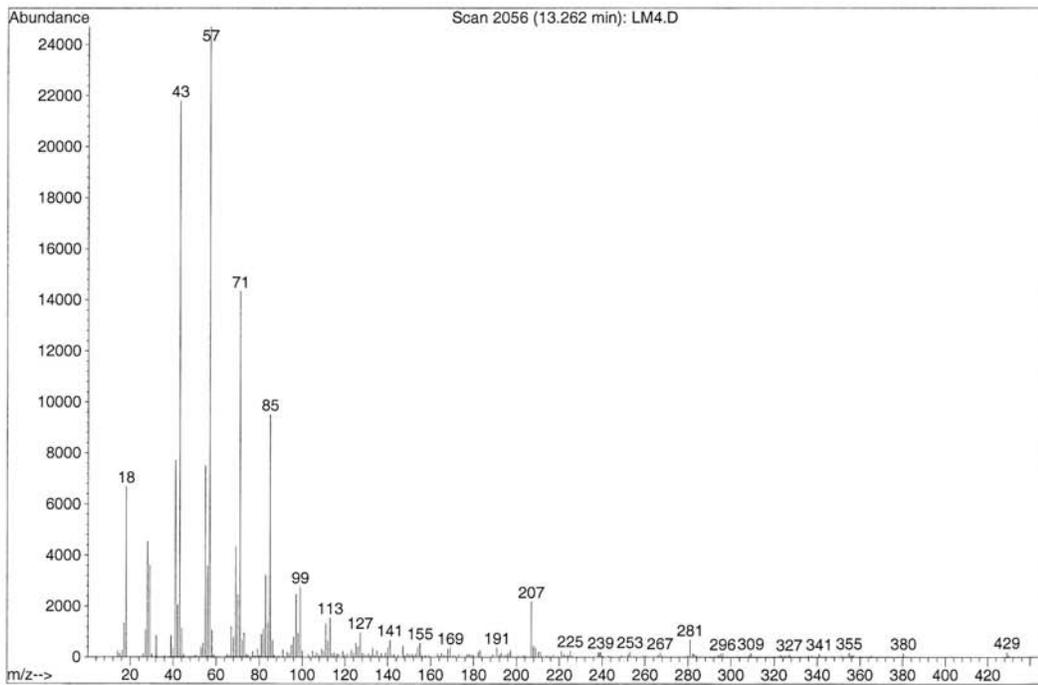
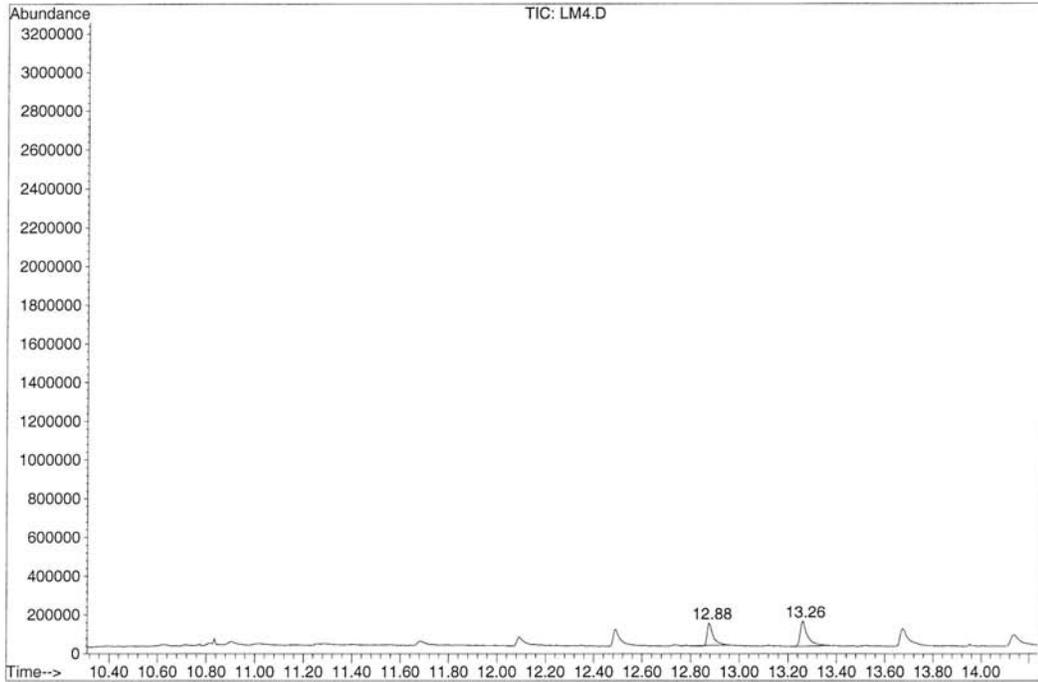
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 91
ID : Hexane



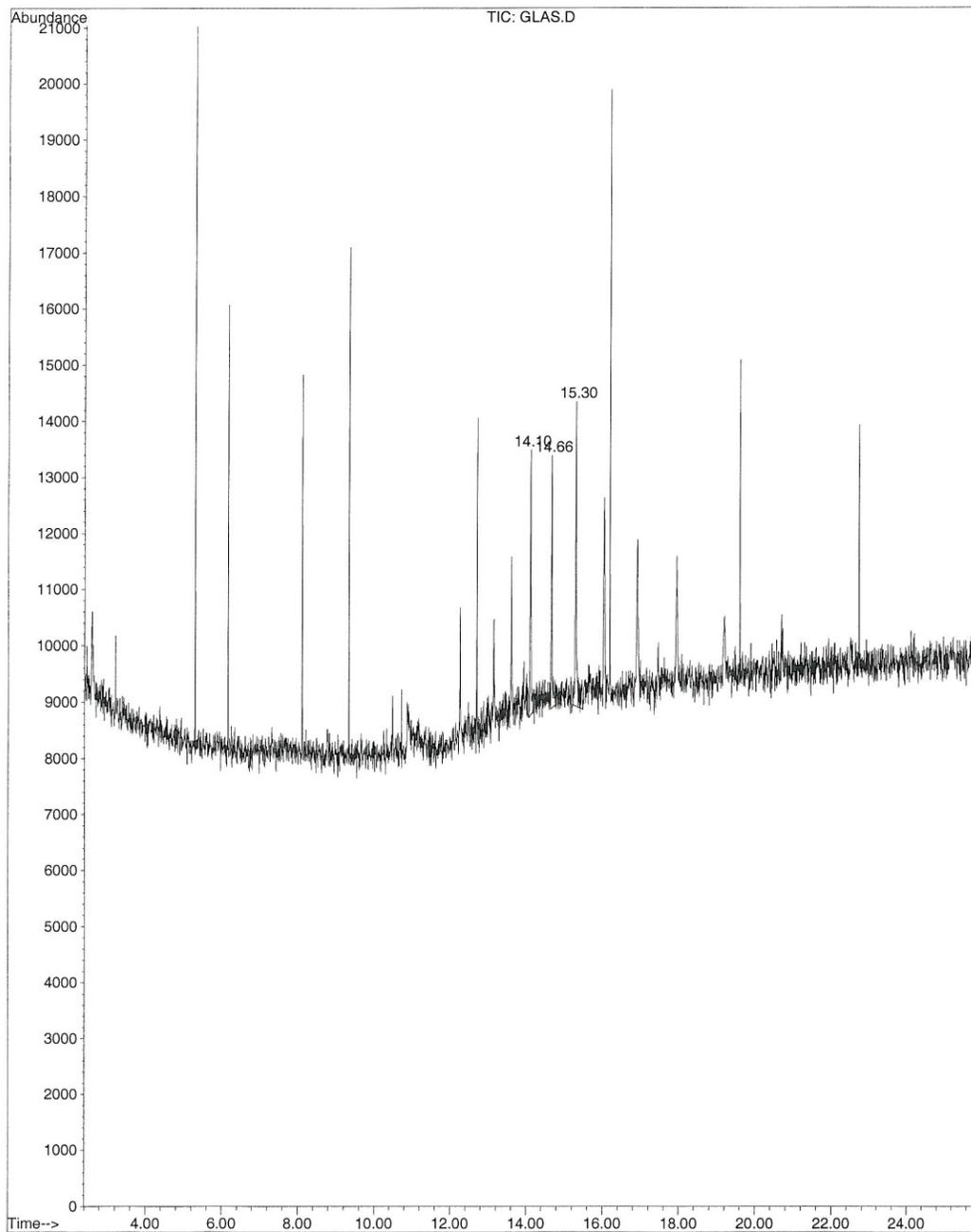
File : D:\HPCHEM\1\DATA\LM4.D
Operator : Lavanya
Acquired : 9 May 08 2:24 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: F GV3
Misc Info :
Vial Number: 1



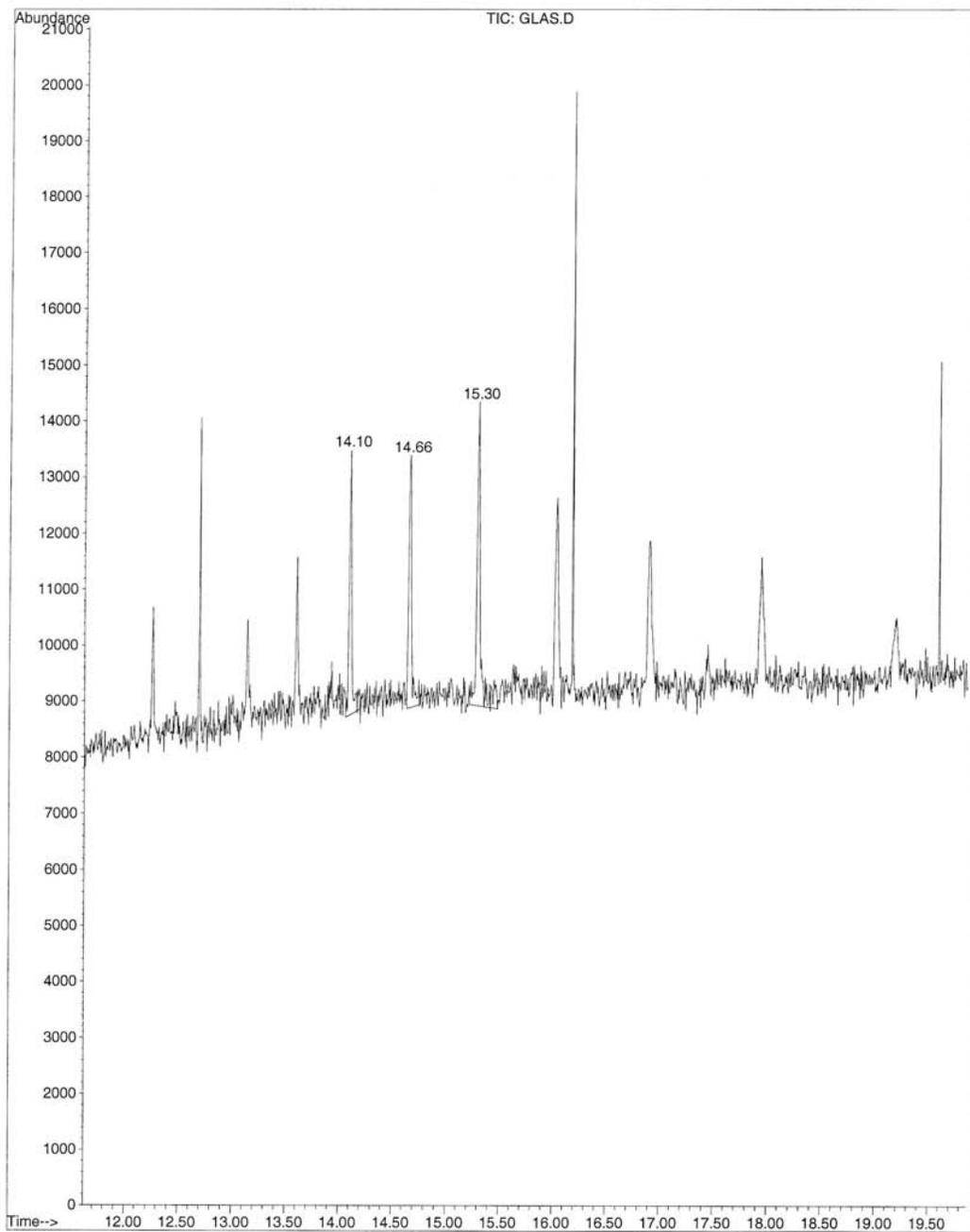
File : D:\HPCHEM\1\DATA\LM4.D
Operator : Lavanya
Acquired : 9 May 08 2:24 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: F GV3
Misc Info :
Vial Number: 1



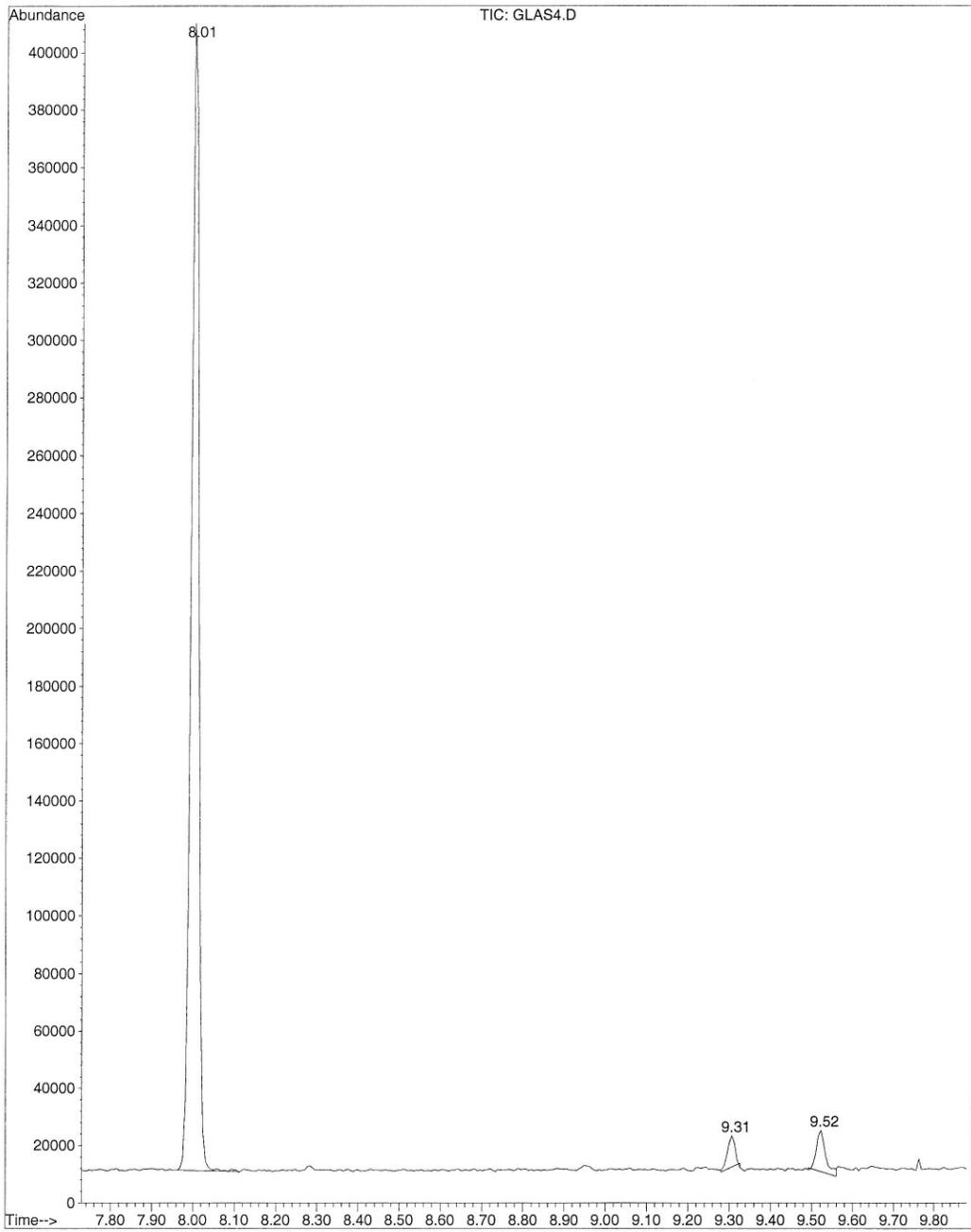
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS.D
Operator : Lavanya
Acquired : 15 Jul 08 1:12 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: rückstände auf glas in dichlormethan
Misc Info : 20.06.08
Vial Number: 1



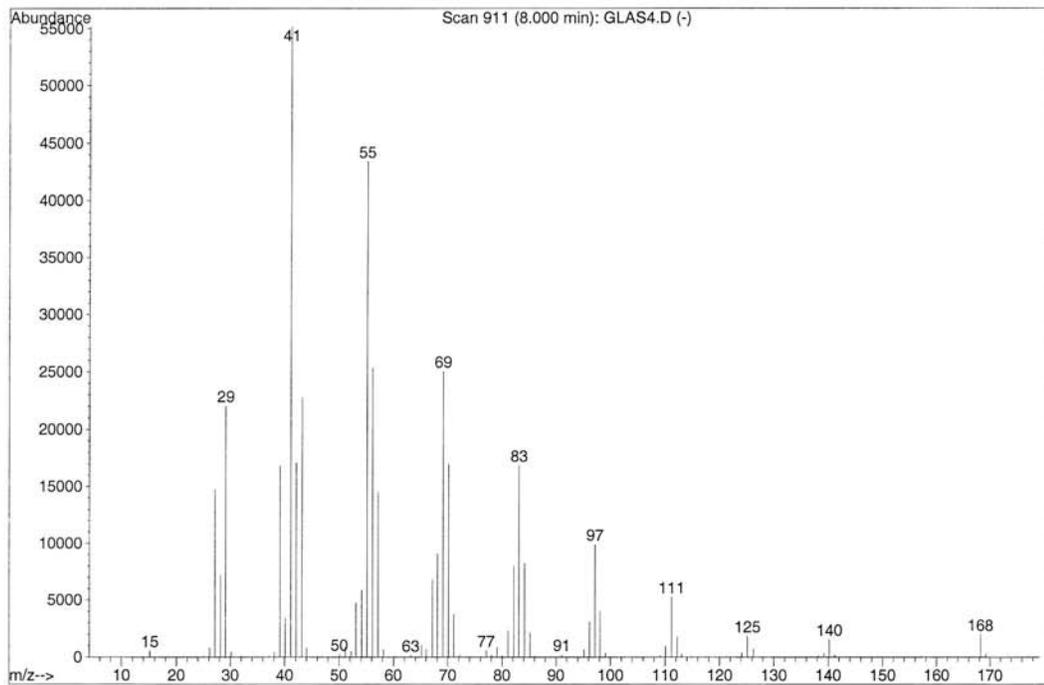
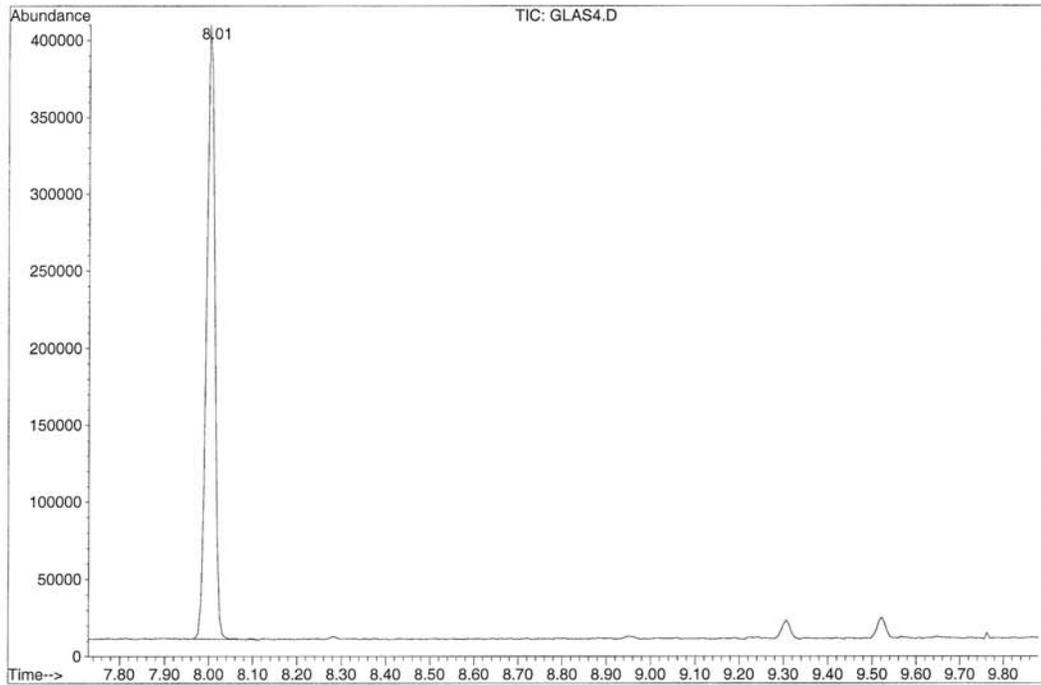
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS.D
Operator : Lavanya
Acquired : 15 Jul 08 1:12 pm using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: rückstände auf glas in dichlormethan
Misc Info : 20.06.08
Vial Number: 1



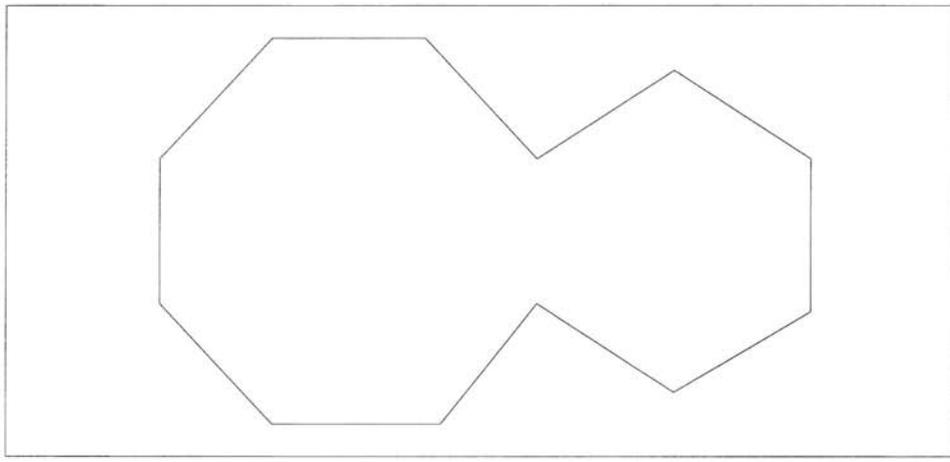
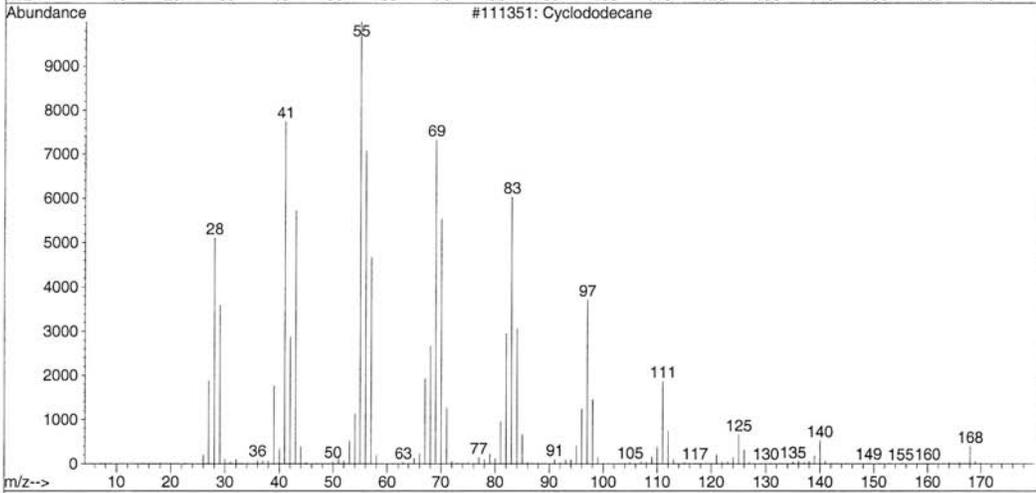
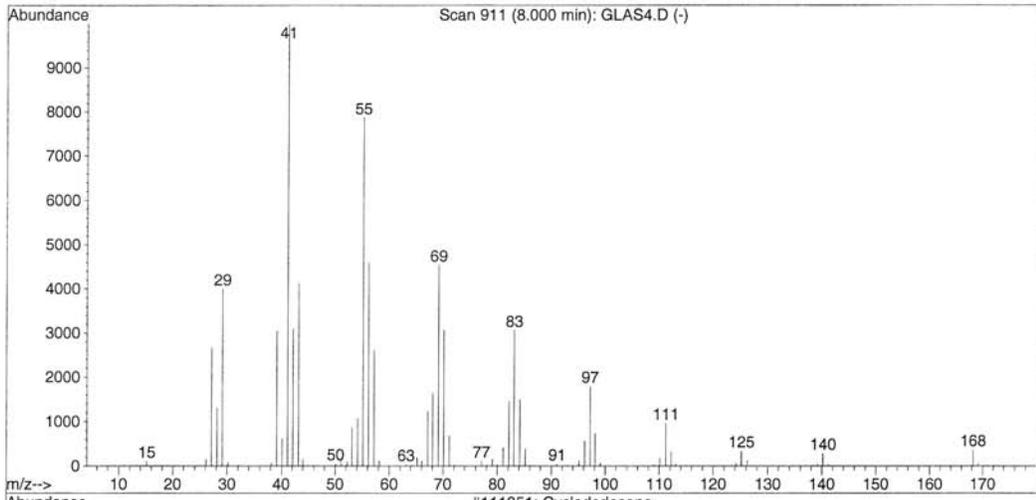
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS4.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 11:11 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: keramik CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



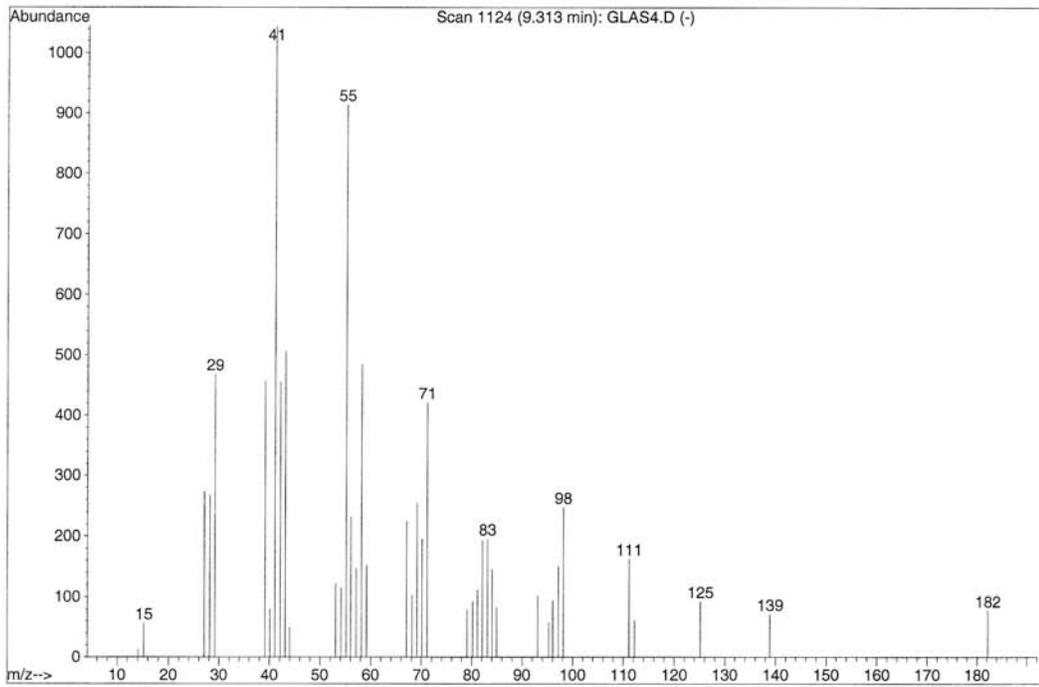
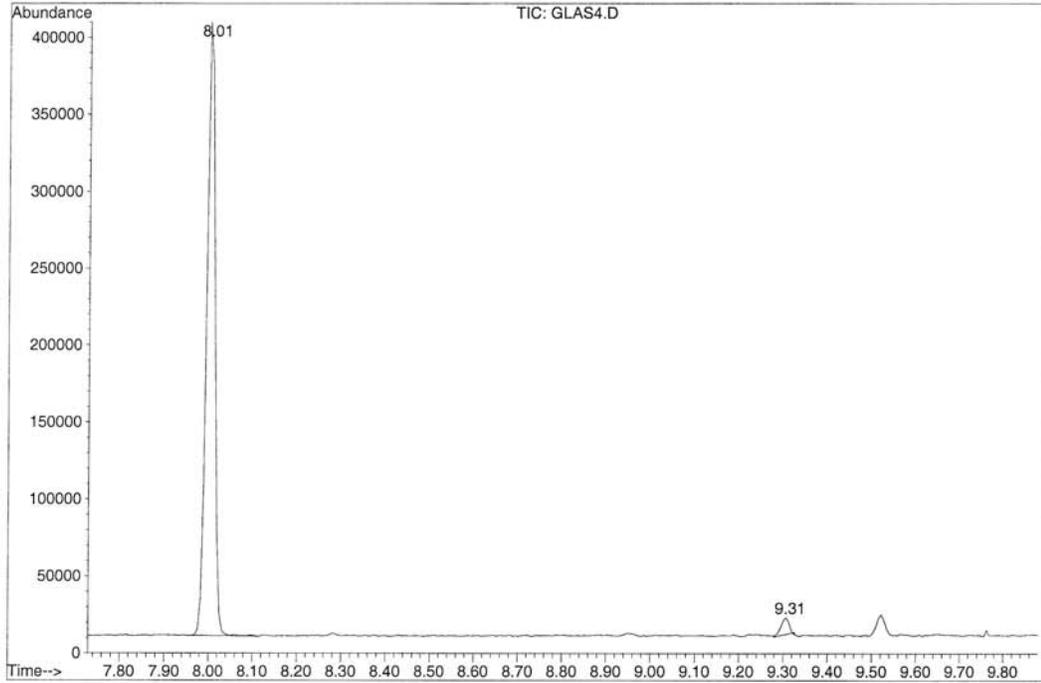
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS4.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 11:11 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: keramik CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



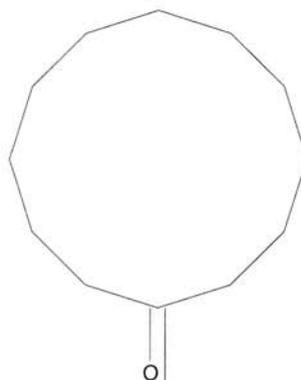
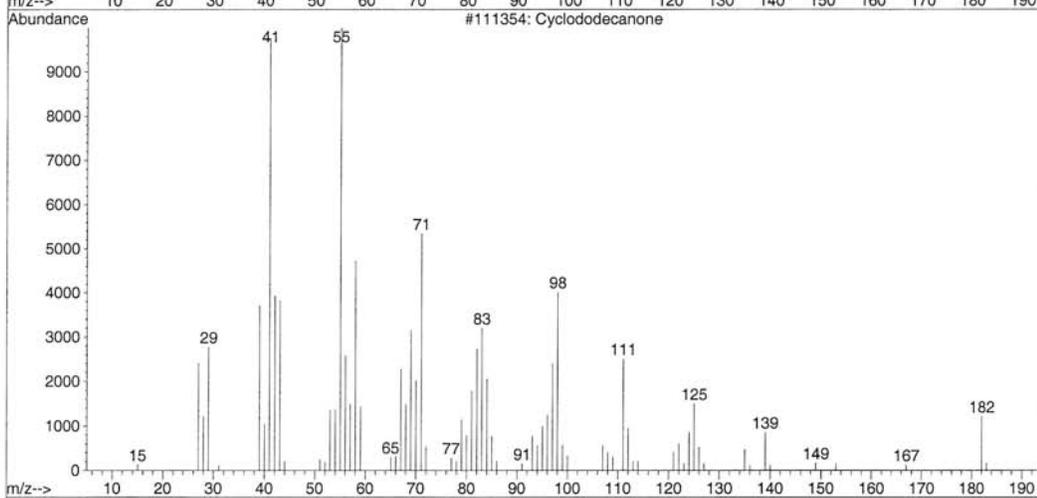
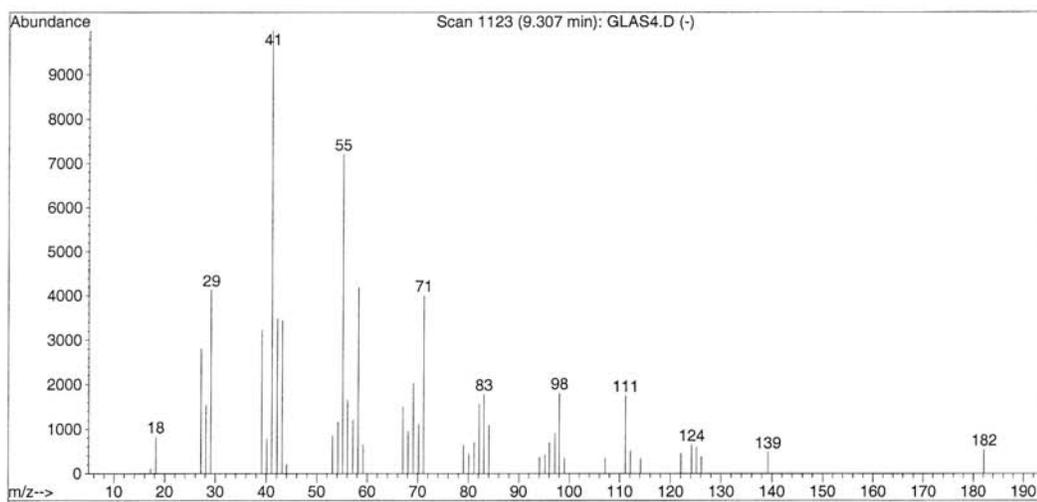
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 96
ID : Cyclododecane



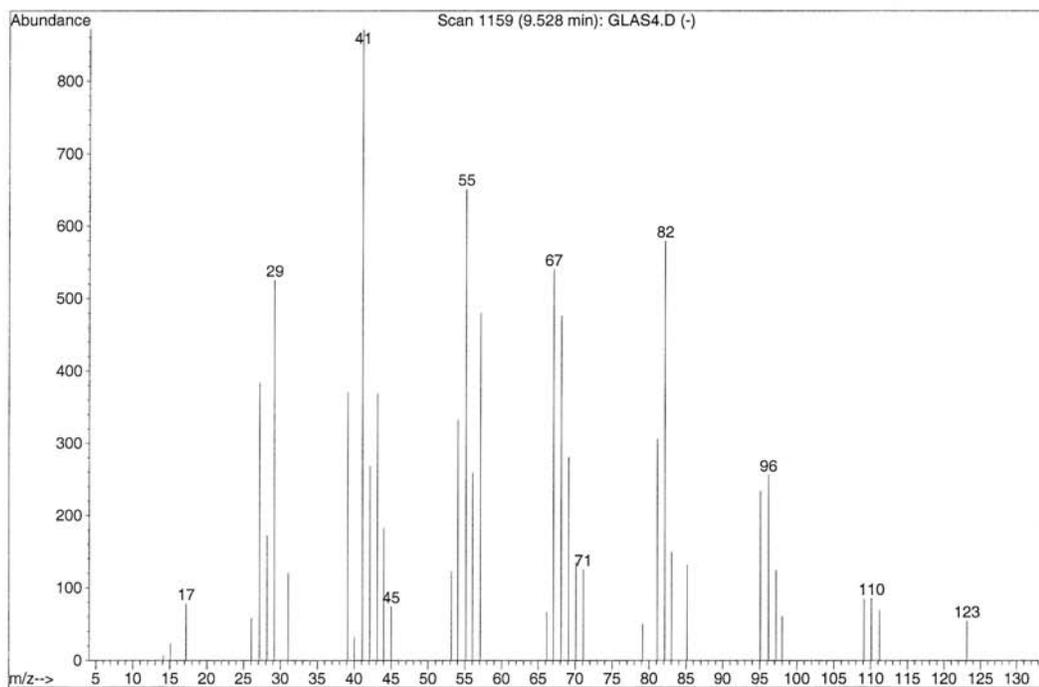
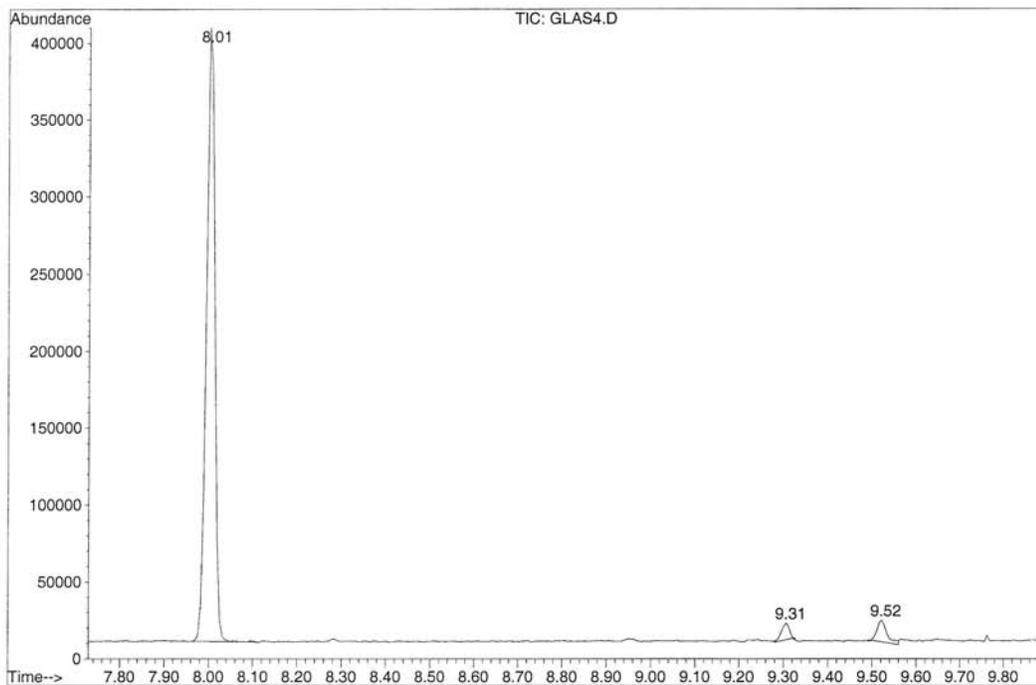
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS4.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 11:11 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: keramik CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



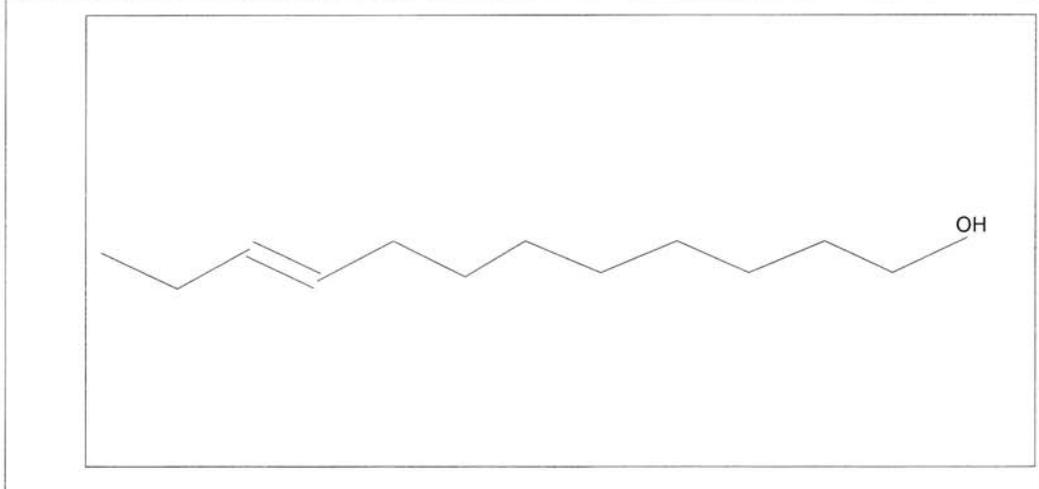
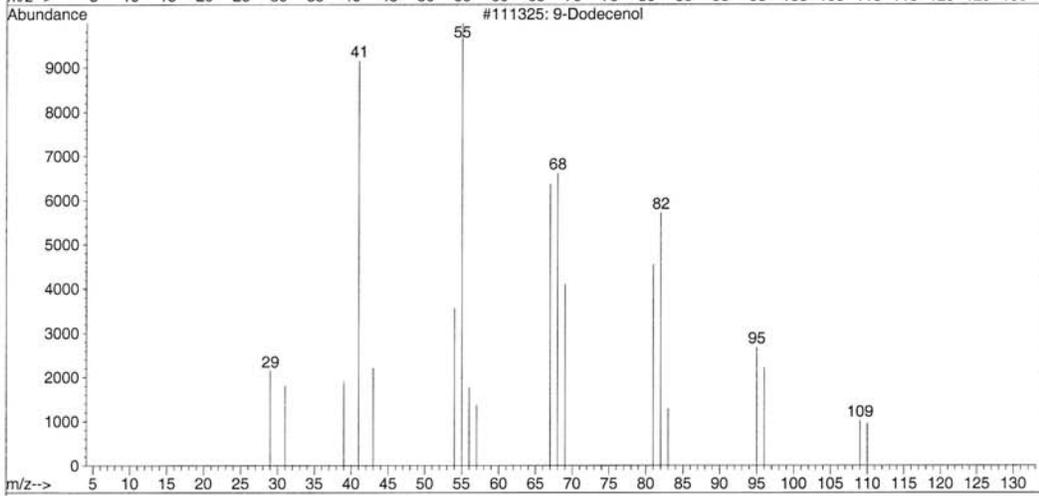
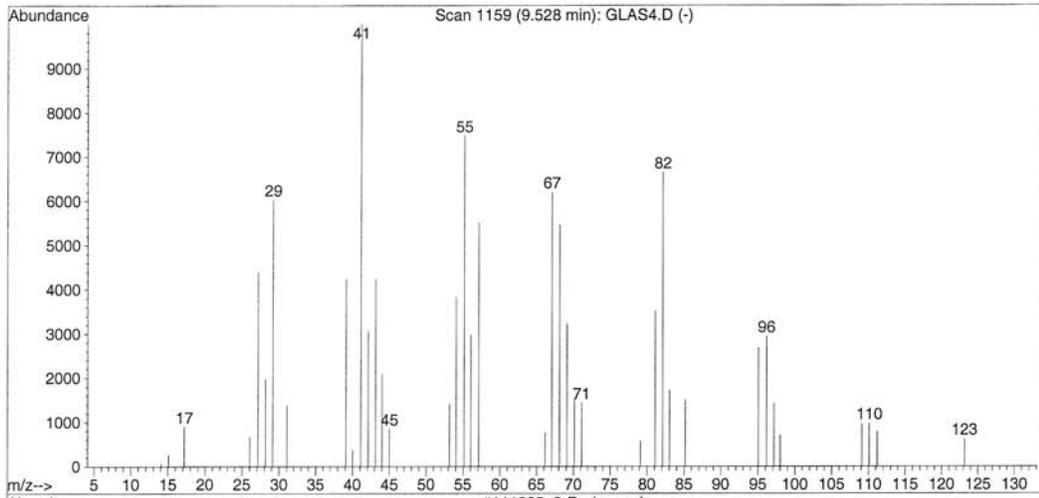
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 91
ID : Cyclododecanone



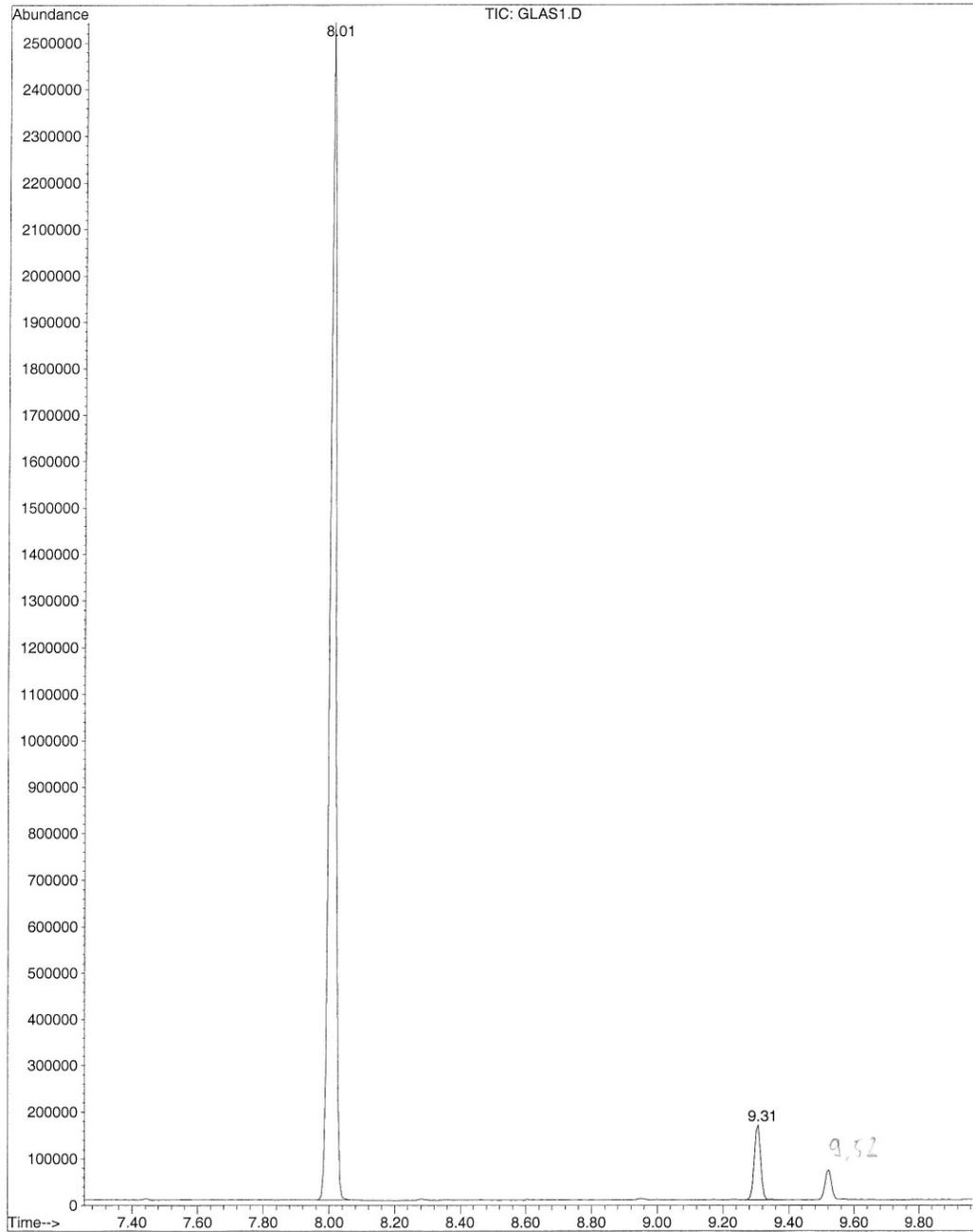
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS4.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 11:11 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: keramik CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



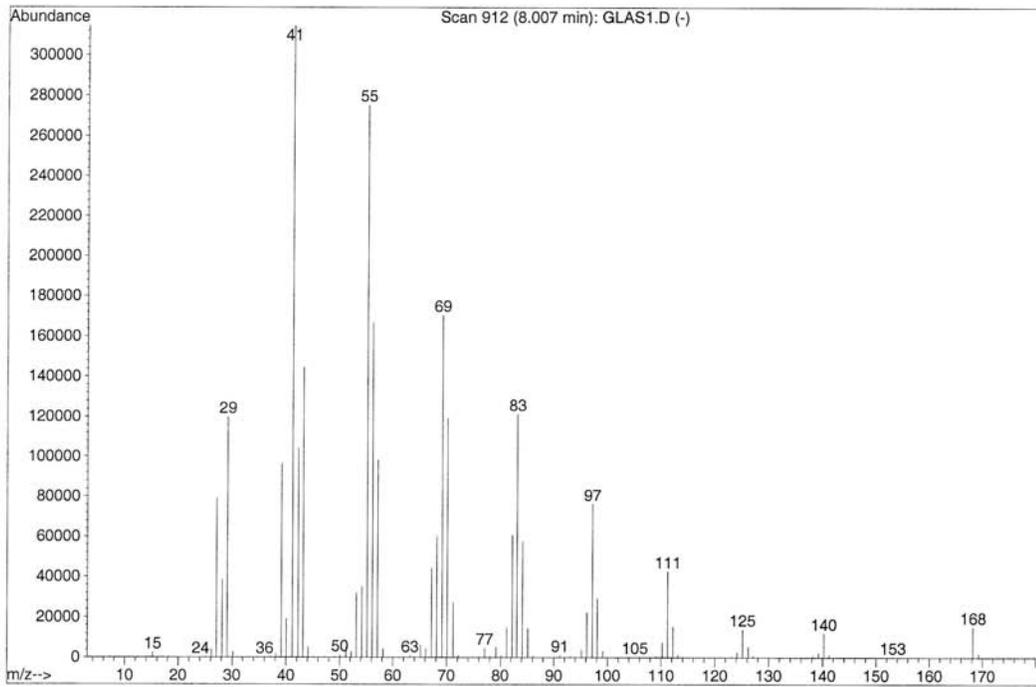
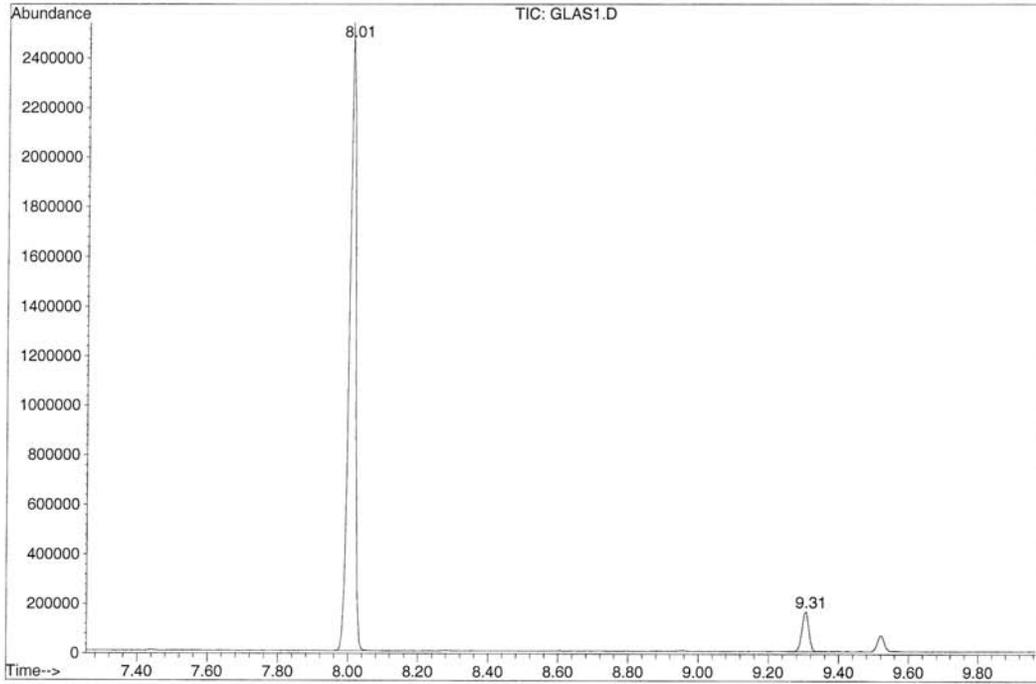
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 86
ID : 9-Dodecenol



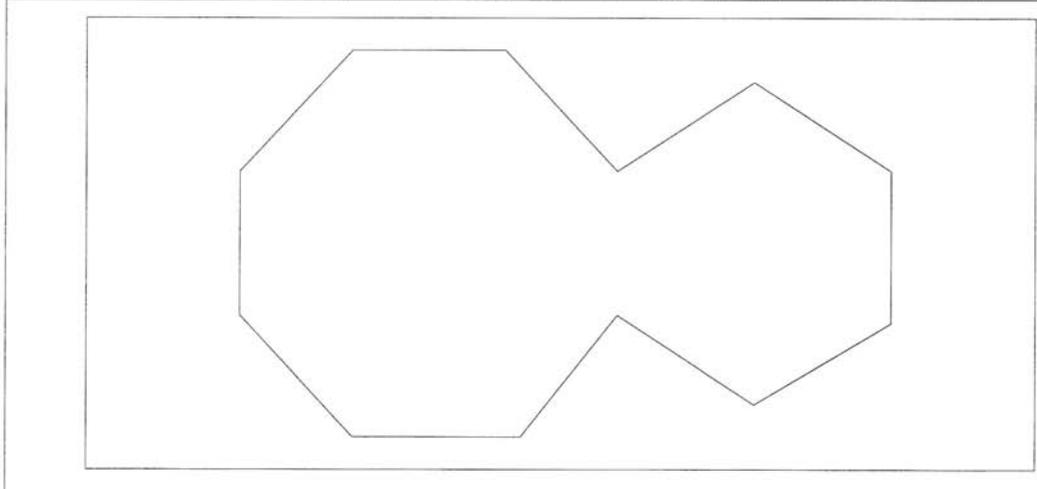
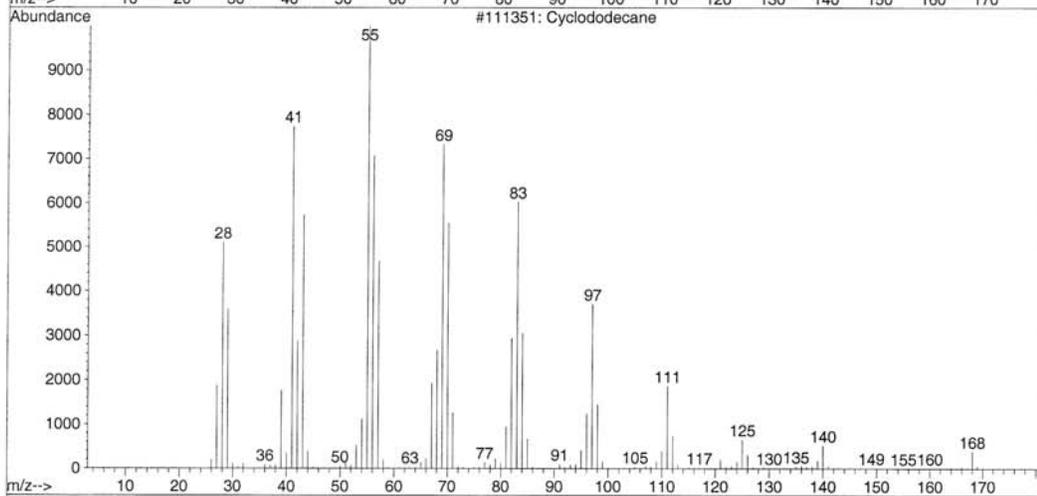
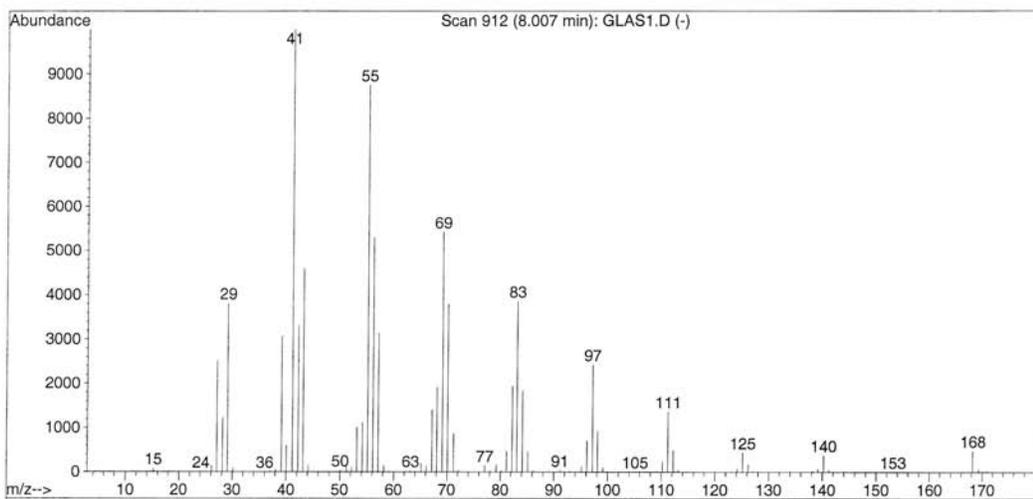
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS1.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 10:18 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Knochen mit CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



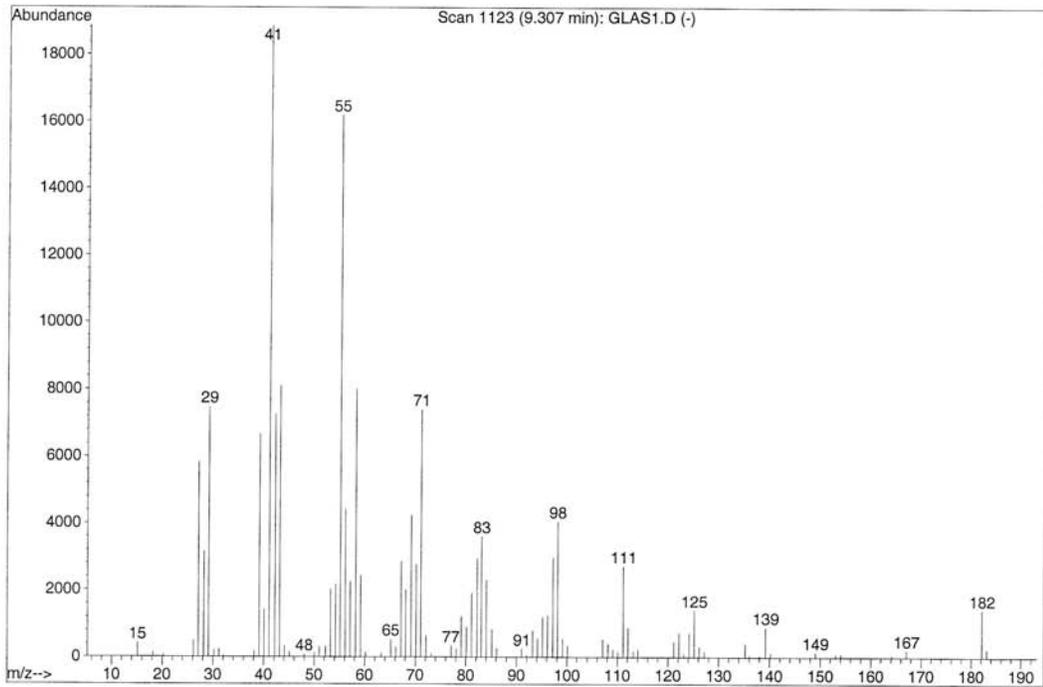
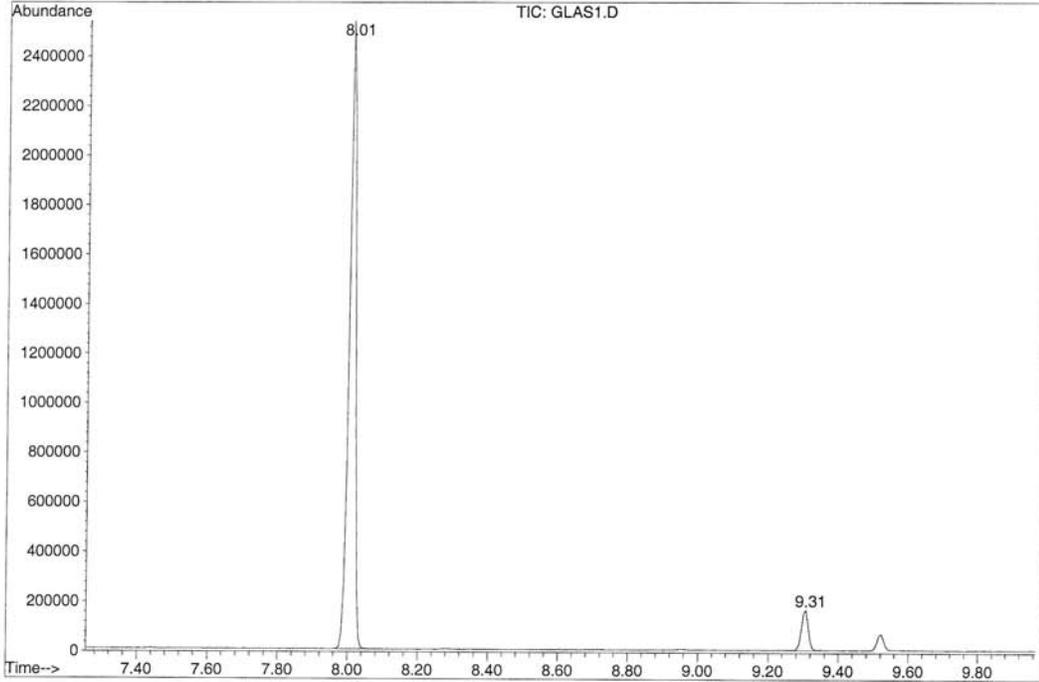
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS1.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 10:18 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Knochen mit CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



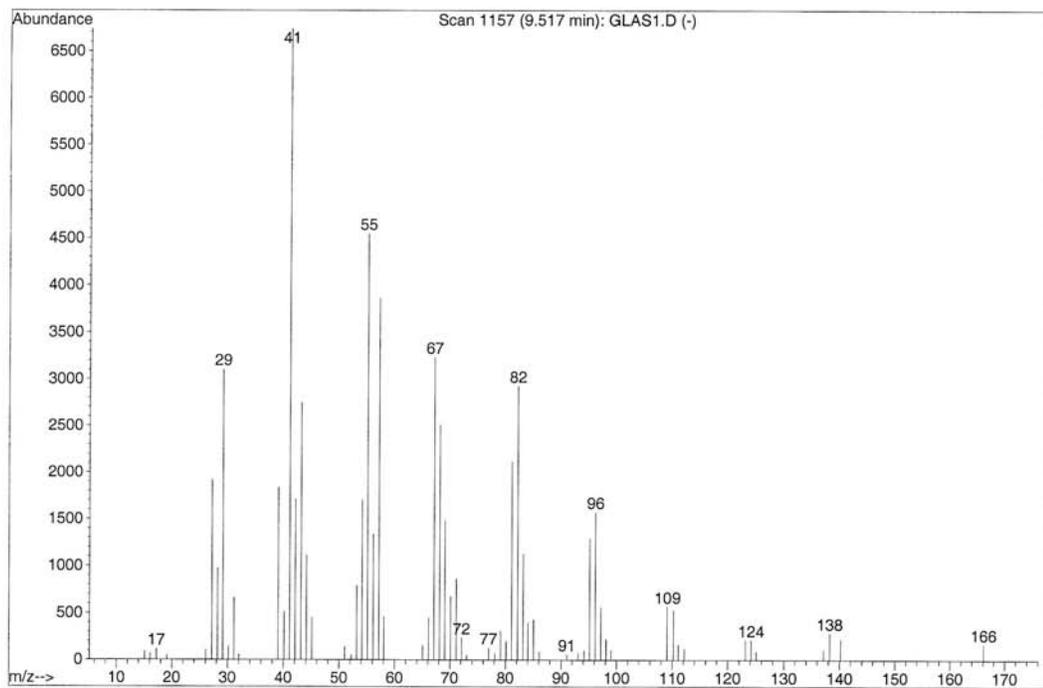
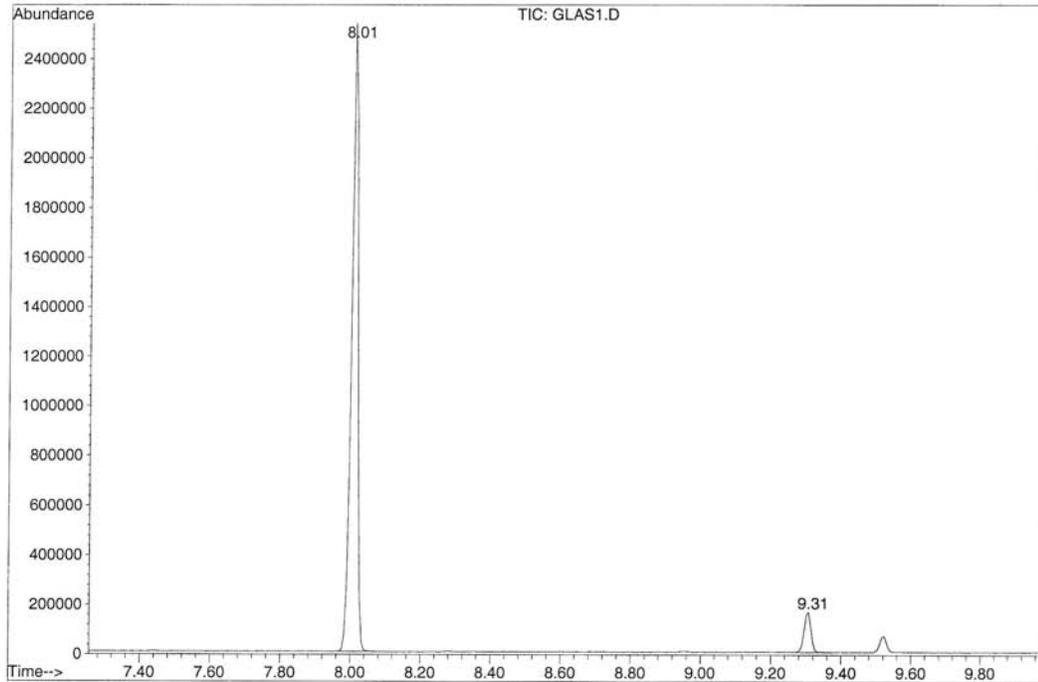
Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 98
ID : Cyclododecane



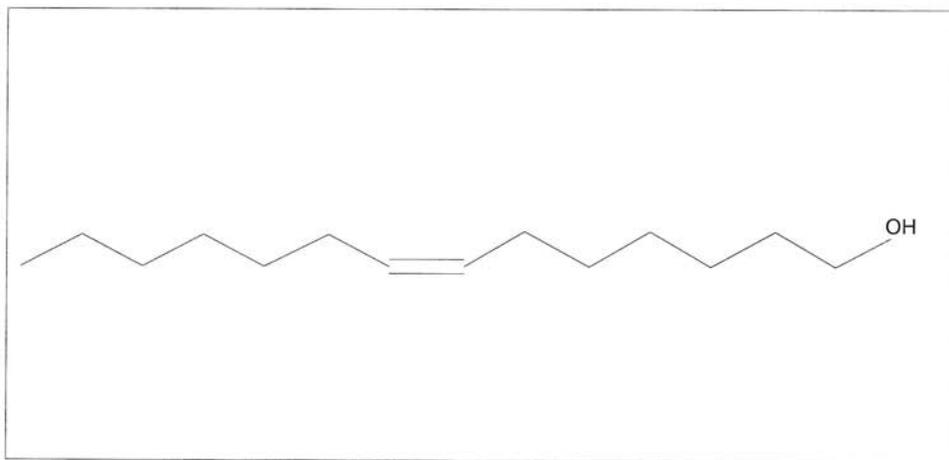
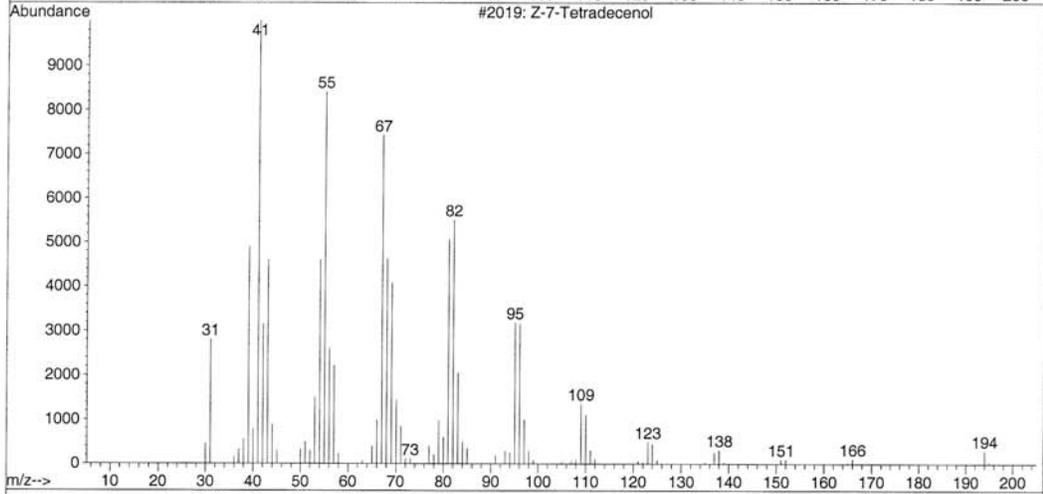
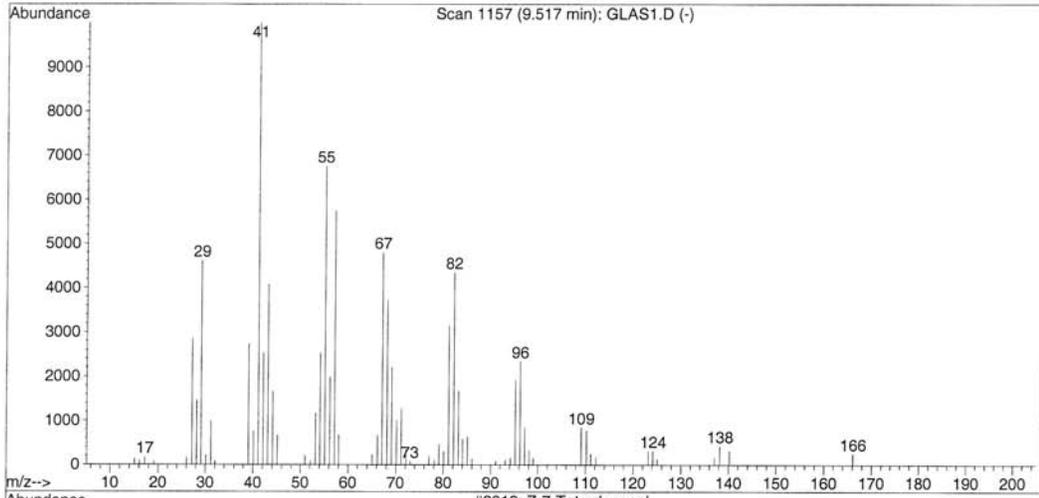
File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS1.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 10:18 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Knochen mit CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1



File : D:\HPCHEM\1\DATA\GLAS1.D
Operator : Adriana
Acquired : 16 Jul 08 10:18 am using AcqMethod ADELIN
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: knochen mit CDAN
Misc Info :
Vial Number: 1

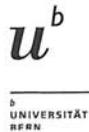


Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 91
ID : Z-7-Tetradecenol



Anhang VI. Resultate der Radiokarbondatierung

Anhang 6.01 Brief mit Untersuchungsergebnis



University Bern
Physics Institute
Prof. T. Stocker
CH-3012 Bern, Sidlerstrasse 5
ph +41-31- 631 44 62, fx +41-31- 631 87 42
r.fischer@climate.unibe.ch
<http://www.climate.unibe.ch>

14.05.08

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Frau Stefanie Bruhin
Brünnenstrasse 66
Postfach 5233
3001 Bern

Betrifft: Radiocarbonatierungen

Sehr geehrte Frau Bruhin

Bei der Probenahme von archäologischem Material gelangt oft Cyclododecan zum Einsatz. Es stellt sich nun die Frage, ob dieses Verfahren zu falschen Datierungsergebnissen führen könnte.

Um diese Frage zu beantworten, haben Sie vier Proben (Holz/Zellstoff) unterschiedlichen Alters mit diesem Mittel behandelt. Die Probenvorbehandlung in unserem Labor erfolgte nach den für Holz üblichen Arbeitsschritten, d.h. die Proben wurden in kleine Stücke geschnitten und während fünf Tagen mehrmals abwechslungsweise mit Lauge (2%) und Säure (2%) bei 70°C gewaschen und anschliessend bei 100°C getrocknet.

Wir freuen uns, Ihnen nachstehend die Resultate unserer Analysen mitteilen zu können. Diese enthalten unsere Labornummer, Ihre Probenbezeichnungen, das konventionelle Radiocarbonalter sowie $D^{14}C$ und $\delta^{13}C$ -Angaben.

B-6122 $D^{14}C = (257,5 \pm 2,7)\text{‰}$ Zellulose Cyclododecan behandelt $D^{14}C = (260,0 \pm 2,9)\text{‰}$	Zellulose SIGMA $\delta^{13}C = (-24,0 \pm 0,2)\text{‰}$ $\delta^{13}C = (-24,0 \pm 0,2)\text{‰}$
---	--

B-9191 $D^{14}C = (-240,9 \pm 2,2)\text{‰}$ Holz Sample L Cyclododecan behandelt $D^{14}C = (-240,1 \pm 2,2)\text{‰}$	Holz VIRI 2007 Sample L $\delta^{13}C = (-25,3 \pm 0,2)\text{‰}$ $\delta^{13}C = (-25,4 \pm 0,2)\text{‰}$	2210 ± 20 Jahre BP 2210 ± 20 Jahre BP
---	--	--

B-8739 $D^{14}C = (-403,5 \pm 2,0)\text{‰}$ Holz Riedberg Cyclododecan behandelt $D^{14}C = (-402,7 \pm 1,9)\text{‰}$	Holz Riedberg $\delta^{13}C = (-23,5 \pm 0,2)\text{‰}$ $\delta^{13}C = (-23,1 \pm 0,2)\text{‰}$	4150 ± 30 Jahre BP 4140 ± 30 Jahre BP
---	--	--

B-9190 Holz Sample K Cyclododecan behandelt	Holz VIRI 2007 Sample K	>58'000 Jahre BP >58'000 Jahre BP
---	--------------------------------	--

Angenommen die mit dem Konservierungsmittel behandelten Proben B-8739 und B-9191 wären mit 1% Cyclododecan verunreinigt gewesen, so hätten sich daraus um 80 Jahre zu hohe Alter ergeben. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall. Bei allen Proben ist der Unterschied mit/ohne Cyclodecanbehandlung < 1 Sigma, was bei 2-5000 Jahre alten Proben einem statistischen Messfehler von ± 30 Jahren entspricht. Die gefundenen Differenzen von 0-10 Jahren lassen auf eine Verunreinigung von höchstens 0,2% schliessen. Die Messresultate werden somit durch die Cyclodecan-Behandlung nicht verfälscht.

Bemerkung:

Wir bitten Sie, uns im Falle einer Veröffentlichung der obigen Erkenntnisse ein Exemplar der Publikation oder ein Separatum des Artikels zu überlassen. Bei Publikationen ist folgender Absatz an geeigneter Stelle im Text einzufügen: "Die für Altersbestimmung erforderliche Präparation, die Aufbereitung und Datierung des Probenmaterials erfolgten im Radiocarbonlabor des Physikalischen Institutes der Universität Bern". Wir danken Ihnen für Ihr Verständnis.

Aus administrativen Gründen (MWSt) werden wir die Rechnung für die Datierung der Proben erst später verschicken.

Es würde uns freuen, Ihre eventuellen Fragen beantworten, bzw. die Resultate mit Ihnen besprechen zu dürfen. Bitte nehmen Sie Kontakt auf mit

T. Stocker
Tel. 031 631 44 62

oder

R. Fischer
Tel. 031 631 44 78

Mit freundlichen Grüßen



T. Stocker

Anhang 6.02 Resultate der Radiokarbondatierung

Cellulose SIGMA

B-6122

INTERN

Analyse Nr : 3384
Verbrennungsdatum : 10. Juli 2007
Synthesedatum : 8. August 2007 Anlage 2B
Messbeginn : 11. Sept. 2007
Rohr : Cu1000-06
Abschirmung : TL / 3er / MITTE

Standard	=	48.590	+/- 0.036	cpm
Nulleffekt	=	0.771	+/- 0.007	cpm
Temperatur	=	20.4		Grad C
Delta 13C gemessen	=	-24.0	+/- 0.2	0/00
rho	=	0.002		0/00
Delta 13C berechnet	=	-24.0	+/- 0.2	0/00
Fülldruck	=	7004		mbar
Normdruck	=	7000		mbar
Totale Anz. Impulse	=	260178		counts
Totale Messzeit	=	4200		Min.

Resultate

Radiokarbon - Alter	-1841	+/- 17	years
Asymmetrische Fehler		17 / -17	years
D 14C	257.5	+/- 2.7	0/00

Cellulose SIGMA Cyclododecan + BABA behandelt

B-6122

Frau Bruhin, Arch. D. Kt. Bern

Analyse Nr : 3552
Verbrennungsdatum : 18. Februar 2008
Synthesedatum : 22. Februar 2008 Anlage 2B
Messbeginn : 4. April 2008
Rohr : Cu1000-06
Abschirmung : TL / 3er / MITTE

Standard	=	48.630	+/-	0.050	cpm
Nulleffekt	=	0.772	+/-	0.009	cpm
Temperatur	=	20.4			Grad C
Delta 13C gemessen	=	-24.1	+/-	0.2	0/00
rho	=	0.015			0/00
Delta 13C berechnet	=	-24.0	+/-	0.2	0/00
Fülldruck	=	7008			mbar
Normdruck	=	7000			mbar
Totale Anz. Impulse	=	261058			counts
Totale Messzeit	=	4200			Min.

Resultate

Radiokarbon - Alter	-1857	+/-	18	years
Asymmetrische Fehler		18 /	-18	years
D 14C	260.0	+/-	2.9	0/00

Holz VIRI 2007 Sample L B-9191

(VIRI)/LABORINTERN Alter BP 2210 \pm 20

Analyse Nr : 3435
Verbrennungsdatum : 13. September 2007
Synthesedatum : 17. Oktober 2007 Anlage 2B
Messbeginn : 29. April 2008
Rohr : Cu1000-01
Abschirmung : TL / 6er / Holländer / Messplatz 2

Standard	=	43.246	+/- 0.036	cpm
Nulleffekt	=	0.642	+/- 0.006	cpm
Temperatur	=	21.6		Grad C
Delta 13C gemessen	=	-25.3	+/- 0.2	0/00
rho	=	0.071		0/00
Delta 13C berechnet	=	-25.3	+/- 0.2	0/00
Fülldruck	=	6015		mbar
Normdruck	=	6000		mbar
Totale Anz. Impulse	=	140106		counts
Totale Messzeit	=	4200		Min.

Resultate

Radiokarbon - Alter	2214	+/- 23	years
Asymmetrische Fehler		23 / -23	years
D 14C	-240.9	+/- 2.2	0/00

Holz VIRI 07 Probe L Cyclododecan behandelt B-9191

Frau Bruhin, Arch. D. Kt. Bern Alter BP 2210 \pm 20

Analyse Nr : 3556
Verbrennungsdatum : 22. Februar 2008
Synthesedatum : 4. März 2008 Anlage 2B
Messbeginn : 21. April 2008
Rohr : Cu1000-06
Abschirmung : TL / 3er / MITTE

Standard	=	48.630	+/- 0.050	cpm
Nulleffekt	=	0.772	+/- 0.009	cpm
Temperatur	=	20.9		Grad C
Delta 13C gemessen	=	-25.4	+/- 0.2	0/00
rho	=	0.054		0/00
Delta 13C berechnet	=	-25.4	+/- 0.2	0/00
Fülldruck	=	7002		mbar
Normdruck	=	7000		mbar
Totale Anz. Impulse	=	157869		counts
Totale Messzeit	=	4200		Min.

Resultate

Radiokarbon - Alter	2206	+/- 23	years
Asymmetrische Fehler		23 / -23	years
D 14C	-240.1	+/- 2.1	0/00

Holz Riedberg Bohrung O.N. 8.1

B-8739

Odilo Schmid

Alter BP 4150 \pm 30

Analyse Nr : 3001
Verbrennungsdatum : 29. November 2005
Synthesedatum : 14. Dezember 2005 Anlage 1A
Messbeginn : 27. Jan. 2006
Rohr : Cu1000-01
Abschirmung : TL / 6er / Holländer / Messplatz 2

Standard	=	43.323	+/-	0.046	cpm
Nulleffekt	=	0.607	+/-	0.008	cpm
Temperatur	=	19.7			Grad C
Delta 13C gemessen	=	-23.5	+/-	0.2	0/00
rho	=	0.048			0/00
Delta 13C berechnet	=	-23.5	+/-	0.2	0/00
Fülldruck	=	6021			mbar
Normdruck	=	6000			mbar
Totale Anz. Impulse	=	111895			counts
Totale Messzeit	=	4200			Min.

Resultate

Radiokarbon - Alter	4151	+/-	26	years
Asymmetrische Fehler		26 /	-26	years
D 14C	-403.5	+/-	2.0	0/00

Holz Riedberg Cyclododecan behandelt B-8739

Frau Bruhin, Arch. D. Kt. Bern Alter BP 4140 \pm 30

Analyse Nr : 3557
Verbrennungsdatum : 23. Februar 2008
Synthesedatum : 5. März 2008 Anlage 2B
Messbeginn : 25. April 2008
Rohr : Cu1000-06
Abschirmung : TL / 3er / MITTE

Standard	=	48.630	+/-	0.050	cpm
Nulleffekt	=	0.772	+/-	0.009	cpm
Temperatur	=	20.8			Grad C
Delta 13C gemessen	=	-23.1	+/-	0.2	0/00
rho	=	0.064			0/00
Delta 13C berechnet	=	-23.1	+/-	0.2	0/00
Fülldruck	=	7010			mbar
Normdruck	=	7000			mbar
Totale Anz. Impulse	=	125564			counts
Totale Messzeit	=	4200			Min.

Resultate

Radiokarbon - Alter	4139	+/-	25	years
Asymmetrische Fehler		25 /	-25	years
D 14C	-402.7	+/-	1.9	0/00

Holz VIRI 2007 Sample K B-9190

(VIRI)/Laborintern Alter BP > 59'000

Analyse Nr : 3434
Verbrennungsdatum : 12. September 2007
Synthesedatum : 16. Oktober 2007 Anlage 2B
Messbeginn : 26. April 2008
Rohr : Cu1000-01
Abschirmung : TL / 6er / Holländer / Messplatz 2

Standard	=	43.246	+/-	0.036	cpm
Nulleffekt	=	0.642	+/-	0.006	cpm
Temperatur	=	20.7			Grad C
Delta 13C gemessen	=	-20.5	+/-	0.2	0/00
rho	=	0.049			0/00
Delta 13C berechnet	=	-20.4	+/-	0.2	0/00
Fülldruck	=	6018			mbar
Normdruck	=	6000			mbar
Totale Anz. Impulse	=	2537			counts
Totale Messzeit	=	4200			Min.

Resultate

Nicht vom Nulleffekt unterscheidbar !

Minimales - Alter 59328 years

Holz VIRI 2007 SAMPLE K Cyclododecan behandelt B-9190

Frau Bruhin, Arch. D. Kt. Bern Alter BP > 58'000

Analyse Nr : 3558
Verbrennungsdatum : 25. Februar 2008
Synthesedatum : 11. März 2008 Anlage 2B
Messbeginn : 28. April 2008
Rohr : Cu1000-06
Abschirmung : TL / 3er / MITTE

Standard	=	48.630	+/- 0.050	cpm
Nulleffekt	=	0.772	+/- 0.009	cpm
Temperatur	=	21.6		Grad C
Delta 13C gemessen	=	-20.5	+/- 0.2	0/00
rho	=	0.068		0/00
Delta 13C berechnet	=	-20.5	+/- 0.2	0/00
Fülldruck	=	7015		mbar
Normdruck	=	7000		mbar
Totale Anz. Impulse	=	3179		counts
Totale Messzeit	=	4200		Min.

Resultate

Nicht vom Nulleffekt unterscheidbar !

Minimales - Alter 58771 years

Anhang VII. Konservierungs-Restaurierungsberichte

Anhang 7.01 Konservierungs-Restaurierungsbericht Lnr 10194

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Cyclododecan-Blockbergung eines Stück fragmentierten
Wandverputzes



Auftraggeber: Urs Liechti

Ausführung: Stefanie Bruhin

Objektbeschreibung

Lnr : 10194 Start: 03.03.2008

Fnr : 103854 Ende: 04.06.2008

Al : 168.001.2007.02

Grabung: Jegenstorf

Flur: Solothurnstrasse

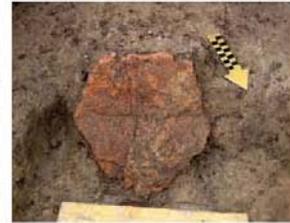
Beschreibung: Fragmentiertes Stück römischen Wandverputzes

Material: Terrazzo Mörtel, bemalt

Dimensionen: Höhe: 31cm, Breite: 30cm, Tiefe: 3cm

Zustand

Das Objekt ist an mehreren Stellen durch Wurzeln aufgebrochen. Die beiden Hauptbruchstellen ziehen sich horizontal und vertikal über das Fragment. Die Wurzeln haben sich durch das Objekt durchbohrt und haben sich teilweise im Mörtel festgewachsen. Die bemalte Seite war nach unten orientiert und vor der Bergung nicht sichtbar. Nach der Bergung zeigte sich, dass die monochrome rote Bemalung nur noch stellenweise erhalten war.



Objekt in Situ (S.Bruhin@ADB)

Auftrag

Die Fragmente sollen durch die Blockbergung zusammen gehalten werden. Die Freilegung soll zeigen ob und wie der Verputz bemalt ist. Ziel ist die Dokumentation der Bemalung und die Erhaltung des Ensembles.

Behandlungskonzept:

- Blockbergung mit Cylcododecan
- Feingrabung im Atelier
- Reinigung der Oberfläche
- Konservierung des Fundes

Behandlung

Bergung

- Trockenreinigung der Verputzrückseite mit dem Pinsel.
- Auftragen einer Cyclododecansprühschicht mit der Sprühpistole.



Cyclododecan-Sprühschicht (S.Bruhin@ADB)

- Auflegen von zwei Doppel-Lagen Baumwollgaze (je eine horizontale und eine vertikale Lage) welche ebenfalls mit der Sprühpistole mit Cyclododecan gefestigt wurden.



Verstärkung mit Gaze (S.Bruhin@ADB)

- Isolation des Cyclocodecan mit Haushaltsfolie.
- Verstärkung mit Gipsbandagen.



Block eingegipst (S.Bruhin@ADB)

- Abtragen der Umliegenden Erde und Bergung des Objektes. Dicke Wurzelstränge hatten das Objekt durchbort und konnten nur mühsam umgraben und abgetrennt werden.
- Zur Orientierung wurde die Rako®-Box, in welcher das Objekt gelagert wurde mit „Unten“, „Oben“, „Links“ und „Rechts“ beschriftet.

Feingrabung

Die Erde wurde schichtweise mit Spachtel und Pinsel, abgetragen. Dabei kamen ein Eisennagel und ein Stück Knochen oder Horn zum Vorschein. Beide Objekte wurden entfernt und den anderen Funden des Komplexes beigelegt.



Feingrabung im Atelier (S.Bruhin©ADB)

Reinigung

- Anweichen der Erdschichten mit Wasser/Ethanol (3/1 V/V).
- Reinigung mit dem Airbrush (Wasser Ethanol 3/1 V/V) und geringem Druck (2bar), um die Pigmente nicht zu entfernen.
- Lufttrocknung

Das Wasser/Ethanol Gemisch wurde gewählt um Mikroorganismen welche sich an der Oberfläche festgesetzt haben zu entfernen. Ausserdem haben Reinigungstests gezeigt, dass dieses Gemisch sowohl die Erde anweicht, als auch die Farbschicht am wenigsten löst.



Freigelegte Vorderseite (S.Bruhin©ADB)

Drehen

Facing mit Gaze und Cyclohexan.

Eine Gazeschicht wurde auf die Vorderseite des Objektes aufgelegt. An den Bruchstellen wurde die Gaze mit Hilfe von Klebestreifen in Falten gelegt um so später genug Spiel zu haben, um die Bruchstücke bewegen und zusammenfügen zu können. Eine Kartonform schützte die Bruchstellen vor dem Cyclododecan. Das Cyclododecan wurde mit der Spraygun aufgetragen und anschliessend mit dem Föhn eingeschmolzen. Dort wo das Cyclododecan trotzdem die Gazefalten über den Bruchstellen gefestigt hatte, wurde es mit dem Leister durch Erwärmen entfernt.



Facing der Vorderseite mit Hilfe einer Schablone (S.Bruhin@ADB)

Drehen des Blockes mit Hilfe einer Schaumstoffmatte.

Die Matte wurde auf die Oberfläche des Blocks gelegt und das Ganze konnte anschliessend mit Hilfe einer Plastikplatte gedreht.

Anschliessend wurde der Gips aufgeschnitten und entfernt. Auch die Plastikfolie liess sich problemlos entfernen. Unter der Plastikfolie hatte sich Wasser, wohl durch die Reinigung, gesammelt.

Beschleunigte Sublimation zur Entfernung der Gaze-Cyclododecan-Schichten.

Es wurde entschlossen, die Sublimation im Wärmeschrank bei 50°C zu beschleunigen. Um die Sublimation des Facings zu verhindern, wurde Plastikfolie unterlegt. Diese wurde anschliessend mit Hilfe eines Heisluftgebläses (Leister) mit dem Rand der Cyclododekanschicht verschmolzen. Der so erhaltene, geschlossene Raum sollte sehr schnell mit Cyclododecan gesättigt sein und die Sublimation sollte dadurch gestoppt werden.

Nach 20 Stunden wurde der Block aus dem Wärmeschrank geholt. Die Plastikfolie hatte sich aufgrund der Sublimation des CDAN teilweise abgelöst. Die Oberste Gaze-CDAN-Schicht liess sich vorsichtig entfernen. Die zweite Gaze-CDAN-Schicht war noch an einer Stelle mit der Spray-Schicht auf dem Objekt verbunden. Es wurde entschieden die Sublimation an dieser Stelle lokal mit dem Föhn beschleunigt. Nach weiteren 8 Stunden war die unterste Gazeschicht auch an dieser Stelle abgelöst. Durch die warme Luft war an dieser Stelle auch das Cyclododecan der Sprühschicht und des Facings sublimiert.



Ablösen der Cyclododecan-Gaze-Schichten (S.Bruhin@ADB)

Freilegen den einzelnen Fragmente durch selektive Sublimation

Die Sublimation wurde lokal mit dem Föhn beschleunigt, sodass ein Fragment nach dem anderen freigelegt, gefestigt und geklebt werden konnten. Die umliegenden Zonen wurden abgedeckt und mit Kartonwänden abgeschirmt. So gelang es ein Fragment nach dem anderen freizulegen, ohne dass diese sich von der Gaze Schicht lösten. Je Fragment (ca. 120cm² – 220cm²) dauerte die Sublimation ca. einen Tag.



Beschleunigte, selektive Sublimation (S.Bruhin@ADB)

Festigung

Der Mörtel pulverte und musste zur Stabilität des Gesamten und zur Ermöglichung der Klebung gefestigt werden.

Die Festigung der Rückseite wurde mit Mowithal® B 30 H zu 5% in Ethanol vorgenommen. Das Festigungsmittel wurde mit der Pipette aufgetragen. Das Resultat war optisch sehr zufrieden stellend, eine Veränderung war visuell nicht erkennbar.

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10194

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

Die Pigmentschicht puderte nicht und musste nicht gefestigt werden.

Klebung

Die Klebungen wurden mit Paraloid® B72 zu 30% in Aceton vorgenommen. Die hohe Konzentration war nötig um die Haftung zwischen den erodierten Bruchstellen zu garantieren.

Präventive Konservierung

Das Geklebte Objekt wurde in eine mit Polyethylenschaum gepolsterte Rako®-Box gelegt, welche mit einem Staubschutzdeckel verschlossen wurde. Die Box wurde anschliessend im klimatisierten Behälterlager (16°C, 50% rF, lichtgeschützt) des ADB eingelagert.



Vorderseite Endzustand (S.Bruhin@ADB)

Rückseite Endzustand (S.Bruhin@ADB)

Diskussion

Die Art der Behandlung wurde von der Konservatorin-Restauratorin im Rahmen Ihrer Diplomarbeit selbst gewählt und diente zur Erprobung der Möglichkeiten der Beeinflussung der Sublimation von Cyclohexan. Sowohl das Kleben der Fragmente als auch die selektive Sublimation hätten bei der Wahl einer Konservierung, in welcher die leichte Deformation des Objektes belassen hätte, nicht stattgefunden.

Dokumentation

- Vor-, Zwischen- und Endzustandsphotos
- Arbeitsphotos
- Radiographie

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10194

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

- Zeichnungen

Materialliste

Cyclododecan	Cyclododecan zur Synthese Merck (Schweiz) AG Rüchligstrasse 20 CH-8953 Dietikon
Baumwollgaze	Hydrophile Baumwollgaze FLAWA AG Badstrasse 43 CH-9230 Flawil
Gipsbinden	Biplatrix Frey Orthopädie-Bedarf AG Panoramaweg 35 CH-5504 Othmarsingen
Mowithal B 30 H	Polyvinylbutyral Kremer Pigmente GmbH & Co KG Hauptstrasse 41-47 D-88317 Aichstetten
Paraloid B72	Ethylmethacrylat Copolymer Lascaux Colours & Restauro Barbara Diethelm AG www.lascaux.ch
Alufolie	
Haushaltsfolie	

Anhang 7.02 Konservierungs-Restaurierungsbericht Lnr 10247 und 10248

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

<p style="text-align: center;">Konservierungs-Restaurierungsbericht</p> <p style="text-align: center;">Cyclododecan-Bergung eines römischen Wandverputzes</p>

Auftraggeber: René Bacher

Ausführung: Stefanie Bruhin

Objektbeschreibung

Lnr : 10247, 10248 Start: 14.04.2008

Fnr : 105455, 105456 Ende:

Al : 004.003.2007.01

Grabung: Kallnach

Flur: Hinterfeld

Beschreibung: Band römischen Wandverputzes, bemalt, Ecke des unteren Wandbereichs

Material: Kalkmörtel, bemalt

Dimensionen: Lnr 10247: Höhe: 50cm, Breite: 180cm, Tiefe: 6cm

Lnr 10248: Höhe: 50cm, Breite: 50cm, Tiefe: 4cm

Zustand

Der bemalte römische Wandverputz wurde im Bereich einer Sondierung *in Situ* gefunden. Er zog sich über eine Ecke, wobei er in ein längeres und ein kürzeres Stück aufgeteilt wurde.

Obwohl er sich noch an der Wand befand, löste er sich am oberen Rand schon fast vollständig von der Mauer und drohte er abzufallen. Zwischen dem Mörtel und der Mauer hatte sich schon eine Schicht mit Wurzeln durchwachsender Erde von bis zu mehreren Zentimetern Dicke gebildet. Der Fund lag nur ca. 20cm unter dem Boden. Der Verputz war stark fragmentiert und die einzelnen Fragmente waren durch den Druck der Erde unterschiedlich stark nach vorne gedrückt und verschoben worden.

Auf der Grabung war erkennbar, dass der Verputz wohl polychrom bemalt war. Über die Art des Dekors konnte noch keine Aussage gemacht werden.

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10247-48

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

Im Atelier zeigte sich, dass die Mörtelmasse stark degradiert war und eine schlechte Kohäsion aufwies. Ausserdem trennten sich die verschiedenen Mörtelschichten.



Wandverputz in situ (S.Bruhin©ADB)

Auftrag

- Notbergung des Fundes
- Freilegung im Atelier
- Drehen und Reinigen der Vorderseite zur Dokumentation und Studie
- Das Weitere vorgehen, d.h. Montage auf Träger oder Demontage, soll nach der Studie der Bemalung beschlossen werden

Behandlungskonzept:

- Blockbergung mit Cyclododecan
- Freilegung und Reinigung der Rückseite
- Drehen des Komplexes
- Freilegung und Reinigung der Vorderseite
- Konservierung des Fundes

Behandlung

Bergung

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10247-48

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

- Sicherung des oberen Randes des Wandverputzes mit einer Brücke aus Baumwoll-Gaze und Cyclododecan. Dabei wurde der obere Rand mit der Mauer verbunden um zu verhindern dass er sich durch sein Eigengewicht und die mechanischen Einflüsse der Festigung und Verstärkung, welche für die Bergung notwendig waren, nicht weiter ablöste oder sogar abfiel.



Freilegung und Festigung des oberen Randes (S.Bruhin@ADB)

- Grobe Freilegung und Reinigung des Befundes mit Spachtel und Pinsel. Mehr liess der Zustand des Wandverputzes nicht zu, da einzelne Fragmente abzufallen drohten.



Festigung des oberen Randes (S.Bruhin@ADB)

- Auftragen einer Cyclododecan- Sprühschicht mit der Sprühpistole.



Erste Cyclododecan-Sprühschicht (S.Bruhin@ADB)

- Auflegen einer Doppellage Baumwollgaze welche ebenfalls mit einer Cyclododecan-Sprühschicht gefestigt wurden.
- Verstärkung mit einer Kappe aus synthetischem Gips und Glasfasermatte (zwei Lagen). Unter die dritte und letzte Schicht wurden aufgeschnittene Heizungsrohr-Isolationen aus Polyethylenschaum als Verstrebung eingearbeitet



Auftragen der Verstärkung aus synthetischem Gips

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10247-48

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

(S.Bruhin@ADB)

- Der gefestigte und verstärkte Block wurde drei Tage lang belassen, damit der Gips aushärten konnte und damit die Grabungsequipe die Koordinaten aufzeichnen konnten.



Blockbergung vor der Abnahme

(S.Bruhin@ADB)

- Nach vier Tagen wurden die Gaze-Cyclododecan-Brücken vom oberen Rand der Mauer abgezogen. Der Wandverputz wurde anschliessend mit einer Metallplatte von der Mauer abgelöst. Die durch die Ecke getrennten Stücke wurden separat geborgen. Dank der Erdschicht zwischen Mauer und Verputz ging dieser Vorgang problemlos von statten. Zwei Personen waren nötig um den grösseren Block zu halten.



Befund nach der Abnahme

(S.Bruhin@ADB)

- Die beiden Blöcke wurden auf ein mit Schaumstoff gepolstertes Brett gelegt und im Auto ins Atelier transportiert.



Transport im Auto (S.Bruhin@ADB)

Freilegung

Die Rückseite des Mörtels wurde zuerst mit Spachtel und Pinsel freigelegt. Es wurden keine weiteren Funde entdeckt.



Rückseite des Wandverputzes nach der Abnahme (S.Bruhin@ADB)

Reinigung der Rückseite

Die freigelegte Rückseite wurde anschliessend mit dem *Airbrush* (Wasser) gereinigt. Es konnte nur mit geringem Druck gearbeitet werden, da der Mörtel ansonsten beschädigt wurde (2-4bar). Dabei wurde die gesamte Fläche mehrmals überarbeitet, bis keine Erde mehr vorhanden war. Dort wo die Erde fragile Mörtelstücke zusammenhielt, wurde sie belassen.

Es zeigte sich, dass der Abdruck der Mauer im Mörtel erhalten war. Ausserdem wurden auch Abdrücke von möglicher Magerung, wie Stroh, sichtbar.

Der Mörtel ist mehrschichtig aufgebaut (3-4). Während der Reinigung zeigte sich, dass die Schichten nicht mehr gut zusammenhafteten und sich leicht von einander ablösen.



Gereinigte Rückseite des Wandverputzes (S.Bruhin@ADB)

Drehen mit Hilfe eines provisorischen Trägers

Es wurde beschlossen, den Wandverputz ein erstes Mal ungefestigt zu drehen, um zuerst die Vorderseite begutachten zu können.

- Auffüllen von Hohlstellen mit Polyethylen-Perlen oder Polyethylen-Schaum um Schlüssel mit der späteren

Verstärkung zu vermeiden

- Anbringen von Säulen aus Polyethylenschaum, welche später entfernt werden sollen um Löcher zu schaffen, durch welches das Wasser der nachfolgenden Reinigung abfliessen kann.



**Vorbereitung der Rückseite für den
provisorischen Träger
(S.Bruhin@ADB)**

- Abdecken mit Plastikfolie, dabei wurde die ganze Bergung umschlagen, damit keine Verbindungen mit der Verstärkung der Rückseite entstehen können.
- Auftragen dreier Schichten mit Glasfasermatte verstärktem, synthetischem Gips, wobei unter die dritte Schicht Verstrebungen aus aufgeschnittenen PE-Schaum-Röhren eingearbeitet wurde.



**Blockbergung mit provisorischem
Träger (S.Bruhin@ADB)**

- Nach dem Aushärten des Gipses, wurde die Bergung mit Spannsets gesichert und gedreht.

Beschleunigte Sublimation zur Entfernung der Gaze-Cyclododecan-Schichten

Die Sublimation der oberen Schichten wurde grossflächig mit Wärmelampen (Infrarotlampe und Photolampen) beschleunigt. Die Gazeschichten konnten nach und nach von einander abgezogen werden. Dabei war noch immer Cyclododecan im Gewebe enthalten, welches somit mechanisch entfernt wurde. An manchen Stellen war es notwendig die Sublimation lokal mit dem Föhn zu beschleunigen.

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10247-48

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung



Etappen der Beschleunigten Sublimation (S.Bruhin@ADB)

Beschleunigte Sublimation der direkt anhaftenden Cyclododecan-Schicht

Da die Cyclododecan-Schicht unter der Gaze schon teilweise Lücken aufwies, wurde bei der weiteren Sublimation keine direkte Strahlung oder Ventilation auf die empfindliche Oberfläche gerichtet. Eine Alufolie diente als Schutzschicht zwischen dem Objekt und der wärmenden Lichtquelle. Dadurch fand unter der Alufolie immer noch eine Erwärmung statt, das Objekt trocknete jedoch weniger schnell aus und war vor den Strahlen geschützt. Zusätzlich wurde es regelmässig mit Wasser besprüht.

Reinigung der Vorderseite

Die Vorderseite wurde ebenfalls mit dem *Airbrush* (Wasser) gereinigt. Auch hier wurde mit relativ niederem Druck gearbeitet (2bar). Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Das Objekt wurde täglich gereinigt, so konnte die Erde, welche durch die Vorschreitende Sublimation gelöst wurde, nach und nach abgetragen werden, bis das gewünschte Oberflächen-Niveau erreicht war. Schon auf dem kleineren Eckstück wurde sichtbar, dass der Verputz in gelb, rot, schwarz und grün bemalt war.



Detail der bemalten Vorderseite (S.Bruhin@ADB)

Anmerkungen:

Die Behandlung des Objektes ist nicht abgeschlossen. Der Auftrag wurde an Frédérique-Sophie Tissier weitergegeben.

Dokumentation

Konservierungs-Restaurierungsbericht
Lnr 10247-48

Archäologischer Dienst des Kantons Bern
Ressort Konservierung

- Vor-, Zwischen- und Endzustandsphotos
- Arbeitsphotos

Materialliste

Cyclododecan	Cyclododecan zur Synthese Merck (Schweiz) AG Rüchligstrasse 20 CH-8953 Dietikon
Synthetischer Gips	Harze ebacryl L, Härter ebacryl EM
Laminatsystem	Ebalta Kunststoff GmbH Erlbacher Strasse 100 D-91541 Rothenburg ob der Tauber
Baumwollgaze	Hydrophile Baumwollgaze FLAWA AG Badstrasse 43 CH-9230 Flawil
Polyethylen-Perlen	Lupolen (LDPE) Granulat Georg Utz AG Augraben 2-4 CH-5620 Bremgarten
Polyethylenschaumrohre	Heizungsrohrisolation Bauhaus Hallmattstrasse 32 CH-3172 Niederwangen
Polyethylen-Schaum	
Glasfasermatte	
Alufolie	

Anhang VIII. Auszug aus dem Handbuch des ADB

Kapitel 1.6 Funde und Proben

1.6

1.6 Funde und Proben

Funde und Proben sind ein wichtiger Informationsträger der Archäologie.

Funde und Befunde sind gleichwertig zu behandeln. Jeder Fundkomplex, jedes Skelett und jede Probe und jede Münze erhalten eine Fundnummer.

Bei der Lagerung von Funden und Proben gilt das Prinzip der Milieuerhaltung.

- Münzen dreidimensional einmessen
- Empfindliche Funde schnellstmöglich der Restaurierungsabteilung übergeben.
- Fundnummer wird auf dem Positionsnummernblatt vermerkt (MA)

1.6.1 Funde

Grundsätze

Kein Fund ohne Fundnummer!

Jeder Fund muss einer Positionsnummer zugeordnet werden. Pro Positionsnummer sind mehrere Fundnummern möglich.

Fundbergungsstandards siehe Merkblätter MA und U+F

Bergen

Der Abteilungsleiter definiert, welche Fundkategorien nicht aufbewahrt werden, und ob sie auf der Grabung statistisch erfasst werden sollen.

Werden über die normalen Standards hinaus Funde weggeworfen, muss dies an geeigneter Stelle der Dokumentation vermerkt werden.

- Fundbücher bei der Fundverwaltung der Restaurierungsabteilung beziehen.
- Funde werden pro Positionsnummer und allenfalls nach Quadratmeter oder anderer Unterteilung getrennt eingesammelt und verwaltet.
- Bei schwierigen Bergungen oder ausserordentlichen Funden kann der Grabungsleiter einen Spezialisten (Restaurierungsabteilung) beiziehen.

Normale Fundbergung

- Fundschachtel holen, vorläufigen Fundzettel mit weichem Bleistift vollständig und lesbar ausfüllen.
- Fundzettel seitlich an den Rand der Fundschachtel stecken, damit er möglichst nicht feucht wird.
- Spätestens zum Feierabend alle Fundschachteln am dafür vorgesehenen Platz abstellen.



Bergen mit Alufolie

Bröckelige Funde (Scherben oder Knochen) können häufig mit Alufolie so geborgen werden, dass sie nicht zerfallen.

- Oberfläche des Fundes gut freilegen
- Rundum so freilegen, dass der Fund auf einem Erdblock steht oder mindestens die Bruchkanten leicht untergraben sind.
- Vier bis fünf Lagen Alufolie in genügender Grösse vorbereiten.
- Die Alufolie auf der Oberfläche und unter den Unterkanten des Fundes gut andrücken, so dass eine Art «Alukörbchen» entsteht.
- Fund mit flachem Gerät unterstechen abheben und wenden.
- Unterseite wenn möglich sorgfältig von anhaftendem Erdreich befreien.
- Eventuell zusätzlich stabilisieren, indem die Unterseite ebenfalls mit Alufolie abgedeckt wird.
- Fund in diesem Zustand in der Fundschachtel versorgen.

Blockbergung

Blockbergung mit Gips möglichst vermeiden, nur in Rücksprache mit Restaurierungsabteilung ausführen.

Cyclododekanmethode

Geeignet zum Bergen von heiklen Funden. Cyclododekan ist ein organischer Stoff mit wachsähnlichen Eigenschaften. Es ist ungiftig und verdunstet im Laufe einiger Tage rückstandsfrei. Es eignet sich für alle Funde ausser für Nassfunde.

Die Restaurierungsabteilung stellt einen «Cyclo-Koffer» bereit, der das benötigte Material enthält.

- Oberflächen möglichst gut freilegen: je trockener die Oberfläche, desto besser die Verzahnung mit dem Objekt.
- Gazebahnen vorbereiten: 20 cm lange Streifen, 3-lagig.
- Cyclo erhitzen bis es raucht (ca. 80°C).
- Gazebahn in die Schmelze eintauchen (Einweghandschuhe!).

- In einer Bewegung den Gazestreifen auf dem Objekt platzieren, andrücken und nicht mehr bewegen. Das Material verfestigt sich innerhalb von 10 sec.
- Vorgang so oft wie nötig wiederholen, bis die Fläche abgedeckt ist. Die einzelnen Gazebahnen überlappend aufbringen.
- Achsen auf dem Präparat auftragen (Filzstift Edding 3000).
- Objekt mit flachem Gerät unterstechen und wenden.
- Plastikkärtchen mit Fundnummer(n) an Präparat anheften.
- Präparat in Plastiktüte einschliessen, kühl und dunkel lagern, möglichst rasch an die Restaurierungsabteilung überstellen.



1.6.5

1.6.5 Proben

Allgemeines

Dendroproben und C14-Proben dienen der Datierung der Befunde. Der Inhalt von Erd- und Einzelproben (botanischen, zoologischen oder geologischen Proben) gibt Auskunft über die Nahrung von Mensch und Tier, das klimatische Umfeld und die Schichtgenese. Mörtelproben liefern Vergleichsdaten für Mauerwerk. Archäologische Schlammproben liefern Fundmaterial, das aufgrund seiner Grösse sonst unterrepräsentiert ist.

Jede Probeentnahme muss mit einer genauen Fragestellung verknüpft sein. Diese muss mit dem Abteilungsleiter oder wissenschaftlichen Leiter besprochen werden.

Jede Probe muss zeichnerisch und schriftlich dokumentiert werden.

Für alle Proben ist am Grabungsende eine Probenliste mit Fragestellung und Verbleib zu erstellen (siehe 2.1.1.9)

1.6.5.1 C14-Proben

Allgemeines

Es wird der Anteil des radioaktiven Kohlenstoffisotops C14 in organischen Substanzen gemessen und aus dem Verhältnis von C12 zu C14 das Alter bestimmt. Das Resultat der Berechnung ist ein statistisches Datum, das mit einem Unsicherheitsfaktor behaftet ist. Es muss zudem noch kalibriert werden, weil der Anteil von C14 in der Atmosphäre sich im Verlauf der Zeit immer wieder ändert.

Es gibt zwei Messmethoden, die herkömmliche Proportionalzählung mit Geigerzählern (Uni Bern) und die Messung mit dem Beschleuniger (ETH Zürich). Beide Methoden sind gleich genau. Die Beschleuniger-Methode benötigt wesentlich weniger Probenmaterial, ist aber doppelt so teuer wie die herkömmliche Proportionalzählung. Der ADB bevorzugt deshalb bei ausreichender Probenmenge das Berner Labor.

Beproben

Bei der Probeentnahme ist darauf zu achten, dass geschlossene Proben genommen werden.

Ideale Probenmengen in Trockensubstanz

Material	Proportionalzählung	Beschleuniger
Holz, Wurzeln	mehr als 10 g (Finger)	mehr als 1 mg
Torf	mehr als 20 g	mehr als 1 mg
Holzkohle	mehr als 6 g	mehr als 1 mg
Knochen, Zähne	-	messbar
Bodenproben	-	messbar

Verpacken

- C14-Probe auf Alufolie trocknen lassen.
- Die C14-Probe in die Alufolie einwickeln und mit dem dazugehörigen Fundzettel in einem Plastiksack (Mini-grip) lagern



Einliefern und weiterverarbeiten

- Mit anderen Proben zusammen in Rakos abpacken und am Fundeingang der Restaurierungsabteilung abgeben.
- Auslese und Weiterleitung der Proben geschehen in der Regel nach Abschluss der Grabung in Absprache mit dem Abteilungsleiter. Die Rohdaten liegen etwa 2–3 Monate nach der Abgabe der Proben im Labor vor.
- Der C14-Verantwortliche verwaltet alle C14-Daten des ADB und führt die Kalibration nach einem einheitlichen System durch (siehe Organigramm).

Anhang IX. Gesundheitsrisiken

Anhang 9.01 Forschungsstand

Einleitung

Gerade im Konservierungs-Restaurationlabor wird mit einer grossen Anzahl von Stoffen, meistens in kleinen Mengen, gearbeitet. Oft sind nicht die Gefahreigenschaften aller Stoffe bekannt. Dies ist leider auch bei Cyclododecan (CDAN) der Fall. Da gerade in der Archäologie mit relativ grossen Mengen (mehrere Kilogramme) gearbeitet wird, drängte sich die Frage nach den Gesundheitsrisiken immer mehr auf. Aus diesem Anlass kontaktierte ich das *Institut pour la santé au travail* (IST) in Lausanne. Dort stiess ich auf grosses Interesse an der Problematik, da sich auch die ethische Frage nach der Eigenverantwortung der kleinen Branchen aufdrängte. Dies führte zu einem gemeinsamen, kleinen Forschungsprojekt, welches zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen ist und auch nicht in die Diplomarbeit eingebettet werden konnte, da es sich weniger auf die Konservierungs-Restauration als auf die Arbeitshygiene bezog. Trotzdem sollen die Resultate der Literatur Recherche und erster Voruntersuchungen hier aufgeführt werden.

Aktualität der Frage nach den Gesundheitsrisiken von CDAN

Die Frage nach den Gesundheitsrisiken von CDAN, ist nicht neu. Als CDAN 1995 erstmals als flüchtiges Bindemittel in der Konservierung-Restauration vorgestellt wurde, wurden die Gesundheitsrisiken als gering eingestuft : « *Bei der Auswahl der für den Einsatz in diesem Verfahren getesteten Substanzen wurde streng darauf geachtet, dass von ihnen – bei sachgemäsem Umgang – keine Gefahren für die Gesundheit und für die Umwelt ausgehen¹.* »

Doch schon bald zeigten andere Autoren etwas mehr Bedenken, gerade im Bezug auf die grossen Mengen angewendeten CDAN's. So bemerken z.B. Perkins Arenstein *et al.* : « *...there is no evidence that it is toxic. However there has been little testing on which to base the claim that it is non-toxic.(...) Although CDD is found in minute quantities in a myriad of everyday products (...), its uses in the field of conservation or fossil preparation involve substantially larger quantities. As a result (...) good basic health and safety procedures should be followed...².* »

¹ Hangleiter *et al.*, 1995, S.390

² Perkins Arenstein *et al.*, 2004, S.10

Auch Cleere äussert Zweifel: « *there is no clear information from previous studies to determine whether CDD is hazardous to human health and given the current lack of definitive human toxicity data for CDD,(...). It is known that CDD biodegrades readily in the atmosphere and it is likely to bioaccumulate and contaminate the environment. The effects of bioaccumulation in the long term are unknown and need to be investigated further³.* »

Auch Pool fasst zusammen, dass die vorhandenen Informationen ungenügend sind und empfiehlt, sich so gut wie möglich mit Handschuhen, Schutzbrillen, Schutzkleidung und Luftabzug oder Ventilation zu schützen. Sie weist darauf hin, dass gerade letztere während der ganzen Bearbeitungszeit in Betrieb sein sollten, da CDAN in porösem Material sehr lange gespeichert werden kann. Die benötigte Stärke des Abzugs bleibt jedoch unklar: „*air sampling is needed to determine what amount of ventilation is needed for a given substrate and method of application⁴ ”.*

Eine Umfrage bei Konservatoren-Restauratoren von archäologischen Objekten zeigte dass :

- Fasst alle Befragte nicht das Gefühl haben, dass CDAN ihre Gesundheit negativ beeinflusst.
- CDAN eher selten zum Einsatz kommt, in den meisten Fällen mehrmals jährlich.
- CDAN meistens als Schmelze angewendet wird, selten wird diese auch gesprüht.
- Selten bei einer Applikation mehr als 1kg CDAN verwendet wird.
- Beim Arbeiten mit CDAN verschiedene, nicht einheitliche Schutzmassnahmen ergriffen werden. Am meisten wird ein Luftabzug benützt.

Exposition und Wirkung

In der Konservierung-Restauration ist die inhalative Resorption (Einatmen) am wahrscheinlichsten, gefolgt von der perkutanen Resorption (Aufnahme über die Haut). Das Risiko einer enternalen Resorption (Aufnahme über den Speisetrakt) ist gering, aber gerade deswegen sollte am Arbeitsplatz Nahrungsmittel weder konsumiert noch gelagert werden und Chemikalien dürfen niemals in Nahrungsmittelbehältern gelagert werden⁵. Dies gilt auch für CDAN⁶.

³ Cleere, 2005, S.28

⁴ Pool, 2006, S.16-17

⁵ Janowski, 1989, S.57

⁶ HSDB, 2003 ; Janowski, 1989, S.57

Eingeatmete Stoffe gelangen über die Lunge direkt ins Blut. Sie können sich jedoch auch in den Lungen ablagern und zu Ödemen führen⁷.

Gerade bei der Anwendung von CDAN mit der Sprühpistole ist das Risiko von Tröpfchen- oder Staubbildung in der Luft sehr gross. Werden diese Tröpfchen eingeatmet, so ist die Exposition noch höher als bei eingeatmeten Dämpfen, bei welchen die CDAN-Konzentration niedriger ist.

CDAN ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff und gehört zu den sogenannten gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Alkanen: *„Alkane werden aufgrund ihrer ausgeprägten lipophilen Eigenschaften nicht nur über den Verdauungstrakt und die Lunge, sondern auch über die Haut sehr gut resorbiert⁸.“*

Nach der Resorption geht die toxische Substanz in das Blut über. Sie wird vom Blut verdünnt und im Körper verteilt. Je nach physiko-chemischen Eigenschaften wird die Substanz in verschiedenen Geweben verteilt, in welchen sie mehr oder weniger Wirkung ausüben können⁹.

CDAN wurde bis jetzt noch nie an Menschen getestet und über die Wirkung von CDAN auf den menschlichen Körper ist nur wenig bekannt¹⁰.

Für Alkane gilt: *„Im Körper überwinden sie die Blut-Hirn-Schranke und üben im ZNS eine narkotisierende Wirkung aus (...)“¹¹.*

Alkane können zusätzlich zur narkotischen Wirkung Folgendes auslösen: *„Auf Haut und Schleimhaut wirken sie entfettend und stark reizend. Nach der Inhalation kann ein toxisches Lungenödem (...) ausgelöst werden. In jedem Fall kommt es zu dosisabhängigen Schädigungen von Alveolen und Blutgefässen“¹².*

Der Einfluss auf das Zentralnervensystem kann sich auch durch Kopfschmerzen, Kraftlosigkeit, Schwindel, Schlaflosigkeit, Müdigkeit, Schläfrigkeit, Appetitlosigkeit, Verlust des Geschmackempfindens, Vergesslichkeit und Stimmungsschwankungen manifestieren¹³.

⁷ Janowski, 1989, S.57

⁸ Oehlmann und Markert, 1997, S.148-149

⁹ Timbrell, 1993, S.45-49

¹⁰ HSDB, 2003

¹¹ Oehlmann und Markert, 1997, S.148-149

¹² *Ib*, S.148-149

¹³ Palmade-Le Dantec, 1993, S.52

Bekannte Werte und Kennzahlen von CDAN

Zu CDAN ist bekannt, dass es leicht hautreizend ist, die Augen jedoch nicht reizen sollte¹⁴. Es wurde weder als sensibilisierend¹⁵, noch als mutagen eingestuft¹⁶. Folgende Kennzahlen sind vorhanden :

LD₅₀¹⁷ (oral, Ratte): >10000 mg/kg¹⁸¹⁹ ?

Akute Toxizität, inhalativ: LC50/6h/Ratte > 34mg/l

Akute Toxizität, dermal: LD50/Kaninchen: > 3160mg/kg²⁰

Zur Körperbelastung ist folgendes bekannt: « *The expired air of 62 non-smoking humans was examined for the presence of environmental pollutants and other chemical constituents; cyclododecane was detected in the expired air of all three subject groups (diabetic, prediabetic, and control)*²¹. » Wie das Cyclododecan in den Körper gelangt ist, oder ob es dort metabolisiert wurde, ist nicht bekannt.

Fehlende Informationen

Zu manchen gefährlichen Stoffen existieren keine Angaben, da sie nie genau untersucht wurden. Oft wird die Nichtexistenz dieser Angaben jedoch falsch interpretiert und der Stoff als ungefährlich betrachtet, dabei sollte das Gegenteil der Fall sein²².

Bei CDAN fehlt nicht nur der AGW; auch die Biologische Arbeitsstofftoleranz (BAT)²³ als auch die Maximale Immissionskonzentration (MIK)²⁴ sind nicht bekannt.

¹⁴ Kremer Pigmente, Sicherheitsdatenblatt, 2003

¹⁵ Kremer Pigmente, Sicherheitsdatenblatt, 2003

¹⁶ Merck, Sicherheitsdatenblatt, 2006 ; Invista, Sicherheitsdatenblatt, 2005

¹⁷ „Die Dosis einer Verbindung, die für 50 Prozent der ihr ausgesetzten Population von Organismen tödlich ist (Timbrell, 1993, S.29).“

¹⁸ Kremer Pigmente, Sicherheitsdatenblatt, 2003

¹⁹ ECB, 2000, IUCLID Dataset ; Bingham *et al.*, 2001, S.173-174

²⁰ Invista, Sicherheitsdatenblatt, 2005

²¹ HSDB, 2003

²² Hatchfielt, 2002, S.169

²³ „BAT-Werte werden für Gewerbeschadstoffe oder ihre Metaboliten im Blut oder Harn angegeben und stellen Grenzwerte dar, bei deren Einhaltung für eine 40 Stunden/Woche-Beschäftigten in der Regel keine negative Beeinflussung der Gesundheit zu befürchten ist (Oehlmann und Markert, 1997, S.59).“

²⁴ „Die für bestimmte Stoffe gesetzlich festgelegte maximal zulässige Abgabe in bodennahe

Ausserdem ist nichts bekannt ist zu der chronischen²⁵ Toxizität, der Pharmakokinetik²⁶, der Gentoxizität²⁷, der Kanzerogenese²⁸, der Reproduktionstoxizität²⁹ und der Teratogenität³⁰.³¹

Einschätzung des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW)

Für CDAN besteht kein AGW. Dies ist ein wichtiger Wert, sowohl zur Einschätzung der Giftigkeit eines Stoffes, als auch zur Wahl des richtigen Arbeitsschutzes.³² Er bezeichnet die „*Höchstzulässige Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich achtstündiger Exposition bei einer Wochenarbeitszeit von 40 Stunden im allgemeinen die Gesundheit des Beschäftigten nicht beeinträchtigt*“³³.

Eine Möglichkeit zur Einschätzung des AGW ist es, diesen vom LD50³⁴ abzuleiten. Mit dieser Methode erhält man 11ppm³⁵. Dies ist wohl eher zu niedrig, da der LD50 nicht genau 10000mg/kg ist sondern grösser.

Die *Deutsche Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin* hat eine Methode zur Ermittlung eines Gruppengrenzwertes für Kohlenwasserstoff-Lösemittelgemische veröffentlicht. Dabei werden die Kohlenwasserstoffe nach Grösse eingeteilt und jede Gruppe erhielt einen Gruppengrenzwert. Für die

Luftschichten (Timbrell, 1993, S.210). "

²⁵ „Eine chronische Vergiftung umfasst zumeist längere Zeiträume der Schadstoffesposition, zum teil über Jahre hinweg, wobei dann bereits relativ geringe Konzentrationen oder Dosierungen der Substanz ausreichen, um unter Umständen massive Effekte hervorzurufen (Oehlmann und Markert, 1997, S.13). "

²⁶ „Die Verteilung von Medikamenten/Giften in lebenden Systemen (Timbrell, 1993, S.212). "

²⁷ „toxisch für das genetische Material eines Organismus (Timbrell, 1993, S.207). "

²⁸ „Unter der Kanzerogenese (lat. cancer = Krebs) wird die Auslösung der Entstehung von Bewebeneubildungen durch Zellentartung verstaanden. Diese Definition schliesst gutartige und bösartige Tumore ein (Oehlmann und Markert, 1997, S.111). "

²⁹ Die Reproduktionstoxikologie untersucht „die stofflichen Einflüsse mit toxischer Wirkung auf Fortpflanzung und Entwicklung (Oehlmann und Markert, 1997, S.104). "

³⁰ « Die Teratogenität ist eine sehr spezifische Giftwirkung, bei der die Entwicklung des Embryos oder des Feten betroffen ist. Hierbei kann es zu einer funktionalen und strukturellen Fehlbildung des Feten und des aus ihm entstehenden Tieres kommen (Timbrell, 1993, S.82). "

³¹ ECB, 2000, IUCLID Dataset ; Bingham, 2004, S.173

³² Knaus, 1986, S.8

³³ Timbrell, 1993, S.210

³⁴ LD50 CDAN > 10000 mg/kg (Ito *et al.*, 1973, S. 773)

³⁵ Berechnet durch Catherine Tomicic, Ingenieur-Chimiste, Doctorante IST, nach: Suda M. *et al.* The Contribution of Acute Toxicity in Animals to Occupational Exposure Limits fo Chemical Substances. *Industrial Health* , n° 37, 1999, P.22-27.

Gruppe der C9-C15 Aliphaten (inkl. Cycloaliphaten) entspricht dieser $600\text{mg}/\text{m}^3$.³⁶ Dies entspricht bei CDAN 87ppm .³⁷

Vergleicht man diese Werte nun mit den AGW der üblichen Lösungsmittel wie Aceton, Ethanol, Ethylacetat und Isopropanol, so liegt er deutlich tiefer.

Aceton	500ppm
Ethanol	500ppm
Ethylacetat	400ppm
Isopropanol	200ppm ³⁸

Dies zeigt uns, das CDAN bei der Arbeit mit CDAN ein gleich guter, wenn nicht sogar besserer Gesundheitsschutz nötig ist. Sofern CDAN keine ausserordentlichen toxischen Mechanismen mit sich bringt, werden diese modellierten Werte jedoch auch bei einer Sättigung der Luft (ungefähr 69ppm) kaum überschritten³⁹.

Umweltbelastung und Bioakkumulation

Der Halbwertszeitwert des Degradationsprozesses von CDAN durch photochemisch produzierte Hydroxyl-Radikale in der Atmosphäre beträgt 23 Stunden. Auf Grund dieses kurzen Halbwertszeitwertes in der Luft, wird durch diese wohl weder lange, noch weit transportiert. Da CDAN keine hydrolysierbaren funktionellen Gruppen besitzt, ist das Risiko der Hydrolyse sehr klein und die Biodegradation von CDAN in Boden und Wasser läuft wahrscheinlich nur sehr langsam ab. Die Halbwertszeitwerte der Verflüchtigung aus dem Wasser betragen zwischen 4 Tagen und 9 Monaten, je nach Adsorptionsraten mit anderen Stoffen. CDAN ist nicht sensibel auf photolytische Degradation, da kaum Absorption des natürlichen Lichtspektrums stattfindet⁴⁰.

³⁶ BAuA, 2007

³⁷ Umrechnung $\text{mg}/\text{m}^3 \rightarrow \text{ppm}$: Wert in $(\text{mg}/\text{m}^3 \times 24.45)/\text{molare Masse CDAN} = \text{Wert in ppm}$;
 $(600 \times 45.45)/168 = 87\text{ppm}$

³⁸ Pietsch, 2002, S.30-50

³⁹ $C_{CDD} = \frac{P_{sat,CDD}}{P_{atm}} \cdot 10^6 = \frac{0.07}{1013} \cdot 10^6 \cong 69\text{ppm}$ (Catherine Tomicic, schriftliche Mitteilung, 12.01.2008)

⁴⁰ Pool, 2006, S.16-17 ; HSDB 2003 ; ECB 2007 ; ECB, 2000, IUCLID Dataset

Die biologische Abbaubarkeit von CDAN ist mit nur 18% niedrig und ein nennenswertes Bioakkumulationspotential ist zu erwarten⁴¹. Die Bioakkumulation ist die Akkumulation eines Stoffes in Lebewesen. Die Verteilung hängt von den physiko-chemischen Eigenschaften des Stoffes ab. Dazu gehört auch der *n*-Octanol/Wasser-Partitionskoeffizient⁴².

Die *Persistence, Bioaccumulation, Toxicity* (PBT) Arbeitsgruppe des *European chemicals bureau* (ECB) ordnet CDAN mit seinem Biokonzentrationsfaktor von 10'330⁴³ als sehr bioakkumulativ und schwer bis sehr schwer abbaubar ein. In Anbetracht der fehlenden toxikologischen Angaben, wird es bis auf weiteres als toxisch eingestuft⁴⁴.

Schlussfolgerung

Auch wenn bei CDAN wohl kaum ausserordentliche, toxische Eigenschaften zu erwarten sind, so ist gerade wegen der fehlenden Informationen ein guter Arbeitsschutz gefragt. Das Produkt sollte deshalb wenn möglich unter dem Abzug verwendet werden. Beim Auftragen von Sprühschichten sollten Feinstaubmasken getragen werden und der Hautkontakt sollte durch Tragen von Handschuhen und Schutzkleidung vermieden werden.

Ich hoffe, dass die weiterführenden Untersuchungen konkretere Empfehlungen erlauben werden.

Bibliographie

BAuA, 2007 : BAuA, Ausschuss für Gefahrstoffe. Begründung zu Kohlenwasserstoffgemischen in TRGS 900. In *Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, BAuA* [abrufbar im Internet].
November, 2007 [Abrufdatum: 17.03.2008], URL : http://www.baua.de/nr_38856/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/900/900-kohlenwasserstoffgemische.pdf.

Cleere, 2005 : Cleere, Duygu Camurcuoglu. Cyclododecane reinvestigated : an experimental study on using cyclododecane to secure unstable ceramic surfaces prior to transportation. *Conservation news: UKIC*, 2005, N.94, S.26-28.

⁴¹ Sicherheitsdatenblatt, Merck, 2006

⁴² „ein dimensionsloser Verteilungskoeffizient, der das Konzentrationsverhältnis einer Chemikalie in einem Zweiphasensystem mit Wasser und *n*-Octanol kennzeichnet. Je höher der Koeffizient ist, um so höher ist die zu erwartende Konzentration der Substanz im Fettgewebe und anderen lipophilen Körperkompartimenten (Oehlmann und Markert, 1997, S.56).“

⁴³ „ *A chemical fulfils the very bioaccumulative criterion (vB), when: Its bioconcentration factor is greater than 5000* (EPA, 2004).“

⁴⁴ EPA, 2004 ; PBT 2007

- ECB, 2000 : UCLID Dataset. In *European Chemicals Bureau (ECB)* [abrufbar im Internet]. 18.02.2000 [Abrufdatum: 14.02.2007], URL : <http://ecbijrc.it/esis/index>.
- EPA 2004 : Danish EPA Chemicals Division. Survey no. 47 - Mapping the occurrence of potential or suspected PBT/vPvB substances in consumer products. In *Danish environmental protection agency*. [abrufbar im Internet]. 02.09.2004 [Abrufdatum: 10.01.2007], URL : <http://glwww.mst.dk/chemi/01086001.htm>.
- Hangleiter *et al.*, 1995 : Hangleiter, Hans Michael *et al.* Flüchtige Bindemittel. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 1995, N.2, S.385-392.
- HSDB, 2003 : Hazardous Substance Database (HSDB). Cyclododecane CASRN : 294-62-2. In *Toxnet*. [abrufbar im Internet]. 14.02.2003 [Abrufdatum: 21.09.2007], URL : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~w0KwHj:1>.
- Invista, 2005 : Invista. *Sicherheitsdatenblatt Cyclododecane*. Nach EG-Richtlinie 2001/58/EG. Version 2.0. Ueberarbeitet am 07.03.2005.
- Ito *et al.*, 1973 : Ito, R. *et al.* Acute toxicities of cyclododecane (CD), tricyclododecane (TCD), naphthaline (NP) and para-dichlorobenzene (PZ). *Journal of the Medical Society of Toho University*, 1973, Vol.20, N.56, S.772-775.
- Janowski, 1989 : Janowski, Michel. Risque toxicologique et conservation-restauration. In *Conservation-Restauration des biens culturels*. Dezember 1989, S.57-60.
- Knaus, 1986 : Knaus, C. Probleme mit Lösemitteln. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 1986, Gruppe 14, Gesundheitsschutz, Heft 2, S.6-15.
- Kremer Pigmente, 2003 : Kremer Pigmente. Sicherheitsdatenblatt. In *Kremer Pigmente* [abrufbar im Internet]. 22.08.2003 [Abrufdatum: 17.10.2007], URL : <http://kremer-pigmente.de/shopint/PublishedFiles/87100MSDS.pdf>.
- Merck, 2006 : Merck. Sicherheitsdatenblatt. In *Merck* [abrufbar im Internet]. 22.06.2006 [Abrufdatum: 17.10.2007], URL : www.chemdat.info.
- Oehlmann und Martkert, 1997 : Oehlmann, Jörg und Markert, Bernd. *Humantoxikologie*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart, 1997.
- Palmade-Le Dantec, 1993 : Palmade-Le Dantec, Nathalie. Toxicité exemple de solvants utilisés en conseration-restauration. *Conservation-restauration des biens culturels*, 1993, N.5, S.50-55.

PBT, 2007 : PBT Working Group. TC NES Subgroup on identification of PBT and vPvB Substances, Results of the evaluation of the PBT/vPvB properties of: Cyclododecane. *ECB – Summary fact Sheet*. 2007, 40.

Perkins Arenstein *et al.*, 2004 : Perkins Arenstein, Rachael *et al.* An investigation of cyclododecane for molding fossil specimens. *Romer prize session*, October 2004.

Pietsch, 2002 : Pietsch, Annik. *Lösemittel*. Konrad Theiss Verlag, Stuttgart, 2002, VDR-Schriftenreihe zur Restaurierung.

Pool, 2006 : Pool, Marilen. Health and Safety, some Chemical Things Considered: Cyclododecane. *Aic News*, Januar 2006, Vol.31, N.1, S.16-17.

Timbrell, 1993 : Timbrell, John A. *Toxikologie für Einsteiger*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Berlin, 1993.

Anhang 9.02 Erster Bericht zur Evaluationen der Arbeitsplatzbelastung

Cyclododécane (CDD)

- Calibration approximative – Mesure avec un appareil à lecture directe (ToxiRae – détecteur par photoionisation)

Le ToxiRae réagit aux vapeurs du CDD et indique une valeur en ppm. Nous pouvons calculer d'une manière théorique la concentration saturante (en ppm) du CDD dans la phase vapeur à l'état d'équilibre, à partir de la tension de vapeur. Celle-ci vaut 0.07 hPa.

La loi de Dalton dit que la pression partielle d'un gaz est proportionnelle à la fraction de ce gaz dans un mélange gazeux. A l'équilibre au temps $t = \infty$, la pression partielle du gaz est égale à la pression saturante du gaz. La concentration saturante en ppm vaut alors :

$$C_{CDD} = \frac{P_{sat,CDD}}{P_{atm}} \cdot 10^6 = \frac{0.07}{1013} \cdot 10^6 \cong 69 \text{ ppm}$$

Cette valeur correspond donc à la concentration maximale qu'on peut atteindre dans l'air dans les conditions standards (T = 20 °C et P = 1013 hPa = 760 mmHg).

On fait comme hypothèse qu'on se trouve à l'état d'équilibre lorsqu'on mesure le CDD sous forme solide avec le ToxiRae (une petite quantité se trouve dans un erlenmeyer, recouvert de parafilm ; la mesure est faite sur plusieurs jours jusqu'à obtention d'une valeur stable). Celui-ci indique une valeur d'environ 85 ppm.

On en conclut que cette valeur correspond à la concentration saturante.

Lorsqu'on mesure la concentration en CDD en le chauffant au bain-marie à 70°C, le ToxiRae donne des valeurs allant de 200 ppm à 350 ppm, ce qui correspondrait à une concentration en CDD égale à 160 ppm – 285 ppm.

Nous avons effectués quelques mesures dans l'atelier de restauration de Stefanie Bruhin, à Berne.

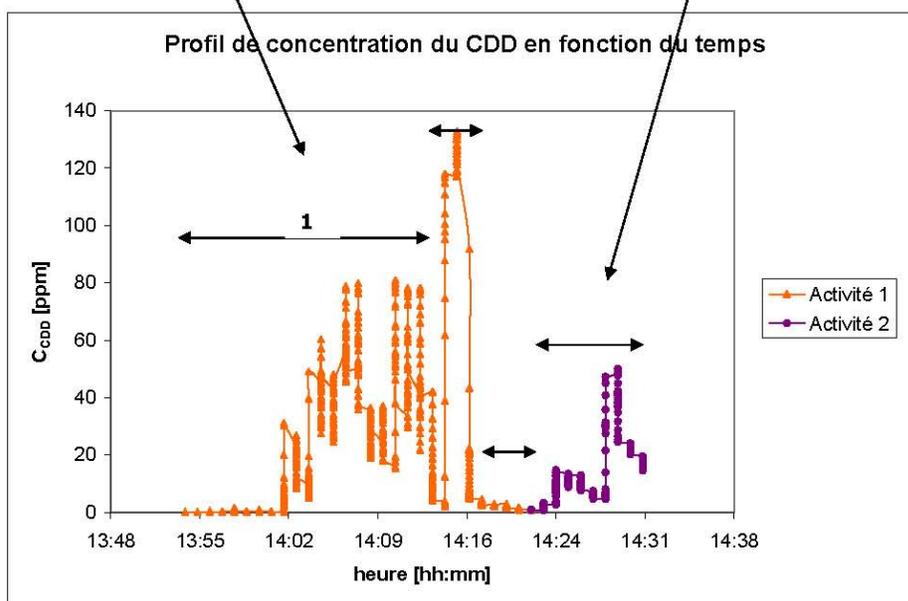
2 opérations ont été effectuées : la première consiste à chauffer du CDD dans un petit récipient sur une plaque chauffante afin d'en appliquer au pinceau sur des petites pièces, la deuxième était d'appliquer le CDD à l'aide du « spray gun », un appareil qui permet de pulvériser le CDD sur des plus grandes surfaces à consolider.



Activité 1



Activité 2



Graphe 1 : Profil de concentration du CDD en fonction du temps lors de deux activités différentes effectuées à l'atelier de restauration de Berne

Le graphe 1 montre l'évolution de la concentration en CDD en fonction du temps. Les valeurs correspondent aux valeurs corrigées par la calibration. Ces mesures nous donnent une idée de l'exposition lors de ces deux activités. Les mesures liées à la première activité correspondent à trois cas de figures :

1 : on commence le chauffage du produit et après une vingtaine de minutes, le produit est complètement liquéfié. Le ToxiRae se trouve dans la zone respiratoire de l'opératrice. La ventilation n'est pas en marche afin de représenter un exemple extrême. Nous atteignons des valeurs maximales de 80 ppm environ, et une moyenne de 37 ppm sur une durée de 12 minutes.

2 : Ces concentrations correspondent à une mesure des vapeurs juste au-dessus du produit.

3 : Mise en marche de l'aspiration locale : la concentration descend bien, jusqu'à environ 2 à 3 ppm. La ventilation locale est efficace pour ce genre d'activités.

Les mesures liées à la deuxième activité correspondent à l'utilisation du « spray gun ». L'aspiration locale est en marche mais on constate que toutes les vapeurs ne sont pas captées. La bouche d'aspiration est à mon avis trop petite pour ce genre d'activités. Par contre, on a l'impression que les concentrations en CDD lors de cette activité sont en moyenne moins élevées que lors de la première activité. En effet, la concentration moyenne en CDD sur quelques minutes de l'utilisation du « spray gun » vaut 27 ppm.

A faire : mesures avec le « spray gun » sur le terrain ; possibilité de prélèvements sur tubes de charbon actif ?

- Toxicité

Une étude expérimentale sur les souris et les lapins a été effectuée en 1973 par une équipe japonaise (article commandée mais il n'existe qu'en japonais ; j'aurais peut-être moyen de trouver qqn qui pourrait nous traduire ça si on aimerait savoir qqch de plus par rapport à cette étude).

Ils comparent la toxicité du cyclododécane avec celle de la naphthalène. Ils concluent que le CDD est moins toxique que la naphthalène.

La Commission européenne a des données concernant des études faites sur les rats par Huels AG Marl.

Pour la toxicité aiguë, la LD50 par voie orale chez le rat est > 10000 mg/kg bw et de > 2500 mg/kg bw pour une autre étude sur les rats. Une LD50 par voie i.p. (intra-péritonéale) a été déterminée chez le rat, égale à 1074-1398 mg/kg bw. Par rapport à l'irritation de la peau et des yeux, ils concluent que c'est non irritant.

Ce qui est intéressant, c'est qu'ils ont fait une étude pour la toxicité chronique, en administrant aux rats par voie orale des doses répétées de CDD. Ils concluent avec une NOAEL = No Observed Adverse Effect Level = 250 mg/kg bw. C'est donc une dose sans effets nocifs observés. Cette valeur peut être extrapolée à l'être humain. Le problème est qu'il existe différents facteurs de sécurité, qui mènent souvent à surévaluer une norme. Dans ce cas, on peut admettre différents facteurs de sécurité :

Un facteur de 10 pour les différences d'espèces

Un facteur 10 pour l'inter-variabilité humaine

Un facteur de 10 qu'on peut attribuer au manque d'études et de connaissances liées au CDD

A ce moment-là, une dose journalière acceptable pour l'être humain serait :

$$\frac{NOAEL}{Facteurs_{sécurité}} = \frac{250}{10 \cdot 10 \cdot 10} = 0.25 \text{ mg / kg}$$

Pour un homme de 70 kg par exemple, avec un taux de ventilation d'environ 0.54 m³/h au repos, on trouve une concentration dans l'air (sur 8 heures de travail) de 4 mg/m³, ce qui correspond à 0.6 ppm. C'est très faible et probablement surestimée.

Si on prend la LD50 par voie i.p. et qu'on reprend les équations liées aux corrélations entre valeurs limites d'exposition et doses létales (Suda M., Tsuruta H. and Honma T. (1999) The Contribution of Acute Toxicity in Animals to Occupational Exposure Limits of Chemical Substances. Industrial Health 37, 22-27.), on trouve :

$$TLV = 0.0209 \cdot 1074^{0.899} = 11 \text{ ppm}$$

- Modélisation

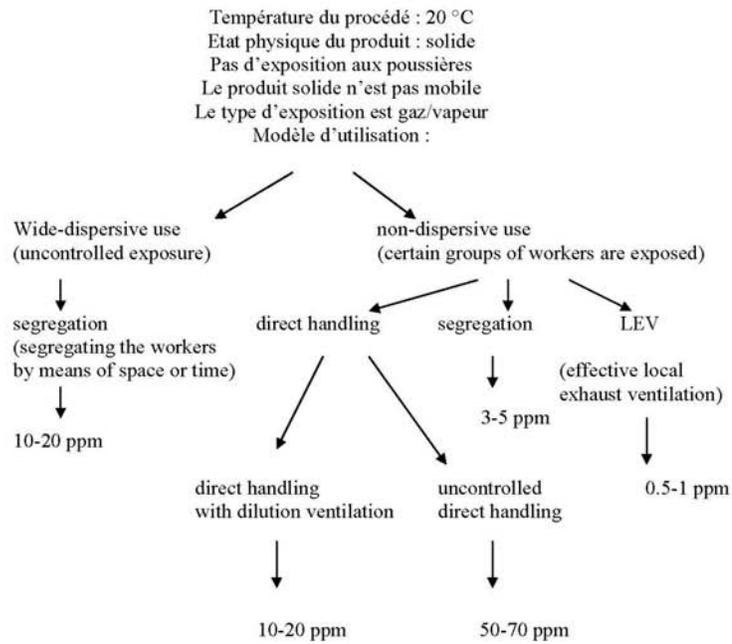
- Modèle à deux compartiments de Raffaella (<http://www.i-s-t.ch/fr/recherche/modeles-d-exposition/modele-a-deux-compartiments.html#c124>) tu peux le télécharger gratuitement !

- EASE

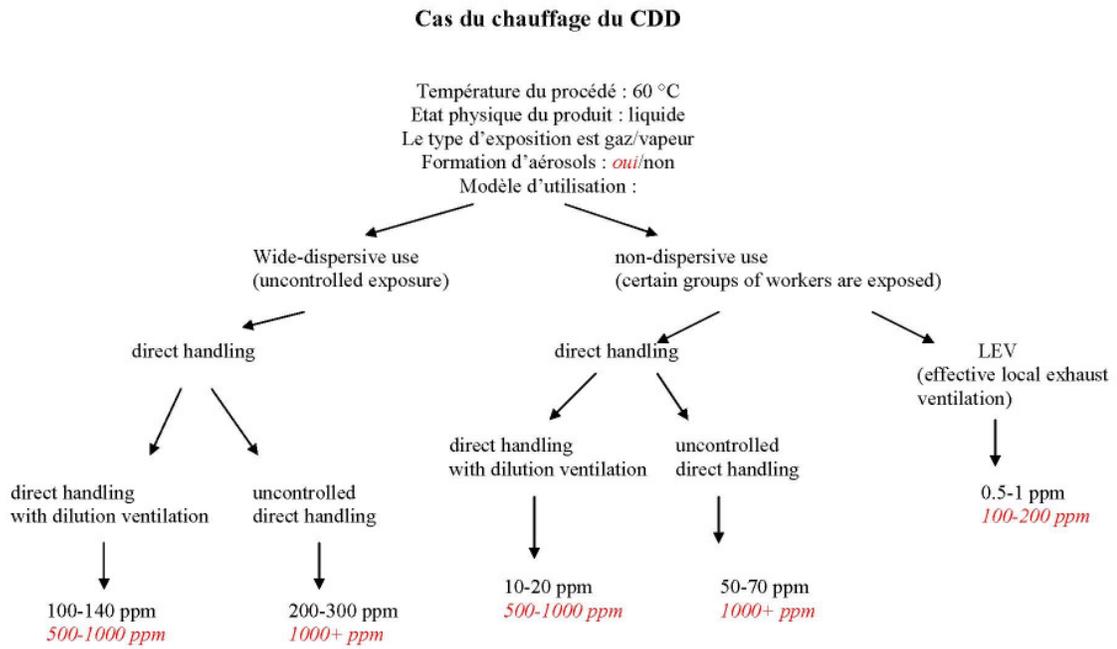
- Saturation Vapor pressure model

Text von Ing. Chem. Catherine Tomicic, Doktorandin IST, Januar 2008

Cas de la sublimation du CDD



Grafik erstellt durch Ing. Chem. Catherine Tomicic, Doktorandin IST, Januar 2008



Grafik erstellt durch Ing. Chem. Catherine Tomicic, Doktorandin IST, Januar 2008

Anhang X. Material- und Geräteliste

Flüchtige Bindemittel

Cyclododecan		Kremer Pigmente GmbH & Co. KG Hauptstrasse 41-47 D-88317 Aichstetten
	Cyclododecan zur Synthese	Merck (Schweiz) AG Rüchligstrasse 20 CH-8953 Dietikon

Lösungsmittel

n-Hexan	Pestanal	Riedel-de Haën / Sigma- Aldrich Sigma-Aldrich Chemie GmbH Industriestrasse 25, Postfach CH-9471 Buchs SG
Dichlormethan	Pestanal	Fluka / Sigma-Aldrich Sigma-Aldrich Chemie GmbH Industriestrasse 25, Postfach CH-9471 Buchs SG

Bindemittel

Mowithal B 30 H	Polyvinylbutyral	Kremer Pigmente GmbH & Co KG Hauptstrasse 41-47 D-88317 Aichstetten
Paraloid B72	Ethylmethacrylat Copolymer	Lascaux Colours & Restauro Barbara Diethelm AG www.lascaux.ch
Elastosil® M 4601 A/B	RTV-2 Silikonkautschuk Giessbarer, bei Raumtemperatur	Wacker Chemie AG WACKER-SILICONES Hanns-Seidel-Platz 4

vulkanisierender, additions-
vernetzender Zweikomponenten
Silikonkautschuk. D-81737 München

Salze

Lithiumchlorid	99,5%	Carl Roth AG
Natriumchlorid	Krist. PSs.	Christoph Marian Ring 7 CH-4153 Reinach
Kaliumcarbonat	99% Rotipuran	

Probematerial

Balsaholz :		HOPE-Modellbau AG Bern Freiburgstrasse 506 CH-3018 Bern
-------------	--	---

Deckgläser	Gemäss DIN 58884, aus reinweissem Glas der hydrolytischen Klasse 1 (Stärke 0.13-0.16mm).	Carl Roth GmbH + Co. KG Schoemperlenstr. 3-5 76185 Karlsruhe
------------	---	--

Baumwollgaze	Hydrophile Gazebinde 18cm x 20 m	FLAWA AG Badstrasse 43 CH-9230 Flawil
--------------	-------------------------------------	---

Mosaiksteinchen aus Keramik	Mosaik Keramik glasiert 10 × 10 × 3 mm, 150 Stk.	crea ag Bastelzentrum Bubenbergplatz 11 3011 Bern Vertrieben von hobbygross Erler GmbH Große Ahlmühle 10 D-76865 Rohrbach
--------------------------------	---	---

Verpackungsmaterial und Füllmittel

Polyethylen-Perlen	Lupolen (LDPE) Granulat	Georg Utz AG
--------------------	-------------------------	--------------

		Augraben 2-4 CH-5620 Bremgarten
Polyethylenschaumrohre	Heizungsrohrisolation	Bauhaus Hallmattstrasse 32 CH-3172 Niederwangen
Nahrungsmittelbehälter	Clip & Close	EMSA Werke D-48273 Emsdetten
Gips		
Synthetischer Gips	Laminatsystem Harze ebacryl L, Härter ebacryl EM	Ebalta Kunststoff GmbH Erlbacher Strasse 100 D-91541 Rothenburg ob der Tauber
Gipsbinden	Biplatrix	Frey Orthopädie-Bedarf AG Panoramaweg 35 CH-5504 Othmarsingen
Geräte		
Sprühpistole	Heisswachspistole MK Tronic Duoline,	Deffner & Johann GmbH Fachgroßhandel für Restaurierungsbedarf Mühlacker Straße 13 D-97520 Röthlein
Heissluftgebläse	Leisters®, Labor S	Leister Process Technologies Galileostrasse 10 CH-6056 Kägiswil
Klimaschrank	Vötsch VC 0020	Weistechnik AG Brügglistrasse 2 CH-8852 Altendorf SZ
Wärmeschrank	Binder, Serie VD, APT Line	BINDER GmbH Postfach 102 D-78502 Tuttlingen

Wärmeschrank	Heraeus T 12, Sorvall® Heraeus	Kendro Laboratory Products GmbH Heraeusstrasse 12-14 D-63450 Hanau
Kühlschrank	Fust Novomatic, KS 300	Dipl. Ing. Fust AG Buchental 4 CH-9245 Oberbüren-Uzwil
Kühlschrank mit Gefrierfach	Satrap 100 + 50 ISO	Coop Einkaufs- und Verteilzentrale Non Food Industriestrasse 17 CH- 4612 Wangen b/Olten
Differential Scanning Calorimetry	DSC 822e	Mettler Toledo (Schweiz) GmbH Im Langacher 8606 Greifensee
Thermogravimetric Analysis	TGA/SCTA 851e	Mettler Toledo (Schweiz) GmbH Im Langacher 8606 Greifensee
Waage für Beprobung Thermoanalytik	Mettler MT 5	Mettler Toledo (Schweiz) GmbH Im Langacher 8606 Greifensee
Waage für gravimetrische Untersuchung	Mettler AE 163	Mettler Toledo (Schweiz) GmbH Im Langacher 8606 Greifensee

Anhang XI. Produktdatenblätter

Das Sicherheitsdatenblatt für CDAN der Firma Merck ist kopier- und druckgeschützt und kann deshalb hier nicht eingefügt werden. Es kann jedoch auf der Seite www.chemdat.info eingesehen werden (Passwort erforderlich).

SICHERHEITSDATENBLATT
gemäß 91/155/EWG



87100 Cyclododecan

Ausgabe: 22.08.2003

1. STOFF-/ ZUBEREITUNGS- UND FIRMENBEZEICHUNG

Angaben zum Produkt:

Handelsname: Cyclododecan
Artikelnummer: 87100
Verwendungszweck: Künstler- und Restauratorenbedarf

Hersteller/Lieferant: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG
Hauptstrasse 41-47, D - 88317 Aichstetten
Tel. +49 7565 91120 Fax. +49 7565 1606
www.kremer-pigmente.de, kremer-pigmente@t-online.de

2. ZUSAMMENSETZUNG / ANGABEN ZU DEN BESTANDTEILEN

Cyclododecan:
CAS-Nr.: 294-62-2 EG-Nr.: 206-033-9

3. MÖGLICHE GEFAHREN

Keine besonderen Gefahren bekannt.

4. ERSTE-HILFE-MABNAHMEN

Allgemeine Hinweise: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
Nach Hautkontakt: Hautverbrennungen durch geschmolzenes Material müssen
ärztlich behandelt werden.
Nach Augenkontakt: Sofort Arzt hinzuziehen.

5. MABNAHMEN ZUR BRANDBEKÄMPFUNG

Geeignete Löschmittel: Wassersprühstrahl, Schaum, CO₂, Löschpulver.

6. MABNAHMEN BEI UNBEABSICHTIGTER FREISETZUNG

Umweltmaßnahmen: Nicht in Oberflächenwasser oder Kanalisation gelangen lassen.
Verfahren zur Reinigung/
Aufnahme: Mechanisch aufnehmen. In gekennzeichnete, dicht verschließbare Behälter füllen.

SICHERHEITSDATENBLATT
gemäß 91/155/EWG



87100 Cyclododecan

Ausgabe: 22.08.2003

7. HANDHABUNG UND LAGERUNG

Handhabung:

Hinweise zum sicheren Umgang: Die beim Umgang mit Chemikalien üblichen Regeln sind zu beachten.

Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz: Übliche Maßnahmen des vorbeugenden Brandschutzes.

Lagerung:

Lagerklasse (VCI): 10 – 13

8. EXPOSITIONSBEGRENZUNG UND PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG

Zusätzliche Hinweise zur Gestaltung technischer Anlagen:

Die beim Umgang mit Chemikalien üblichen Regeln sind zu beachten.

Bestandteile mit arbeitsplatzbezogenen, zu überwachenden Grenzwerten: --

Persönliche Schutzausrüstung:

Hygienemaßnahmen: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Beschmutzte oder getränkte Kleidung ausziehen. Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen.

Handschutz: empfohlen
- Handschuhmaterial: Handschuhe aus Nitrilkautschuk (NBR)
- Materialstärke: 0,35 mm
- Durchdringungszeit: > 480 min
- Methode: Quelle: GloSaDa (Glove Safety Database)
Augenschutz: empfohlen

9. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Form: erstarrte Schmelze
Farbe: farblos
Geruch: leicht muffig

Schmelztemperatur: 61°C
Siedetemperatur (1.013 hPa): 243°C
Flammpunkt: 114°C ISO 2592
Zündtemperatur: 225°C DIN 51794
Explosionsgrenzen: Untere: 0,5 Vol.%
Obere: 6,9 Vol.%
Dampfdruck: (20°C) 0,073 hPa
Dichte: (65°C) 0,83 g/cm³
Löslichkeit in Wasser: (20°C) 0,01 g/l
pH-Wert: (20°C) nicht anwendbar

SICHERHEITSDATENBLATT
gemäß 91/155/EWG



87100 Cyclododecan

Ausgabe: 22.08.2003

Verteilungskoeffizient (n-Oktanol/
Wasser) log Pow: 6,71 (berechnet)
Viskosität, dynamisch: (65°C) 2,2 mPa·s

10. STABILITÄT UND REAKTIVITÄT

Thermische Zersetzung: 200 - 250°C
Gefährliche Zersetzungsprodukte: Keine gefährlichen Zersetzungsprodukte bekannt.
Gefährliche Reaktionen: Keine gefährlichen Reaktionen bekannt.

11. ANGABEN ZUR TOXIKOLOGIE

Akute Toxizität:
LD50 (oral, Ratte): > 10.000 mg/kg

Hautreizung: leicht reizend Methode: OECD TG 404
Augenreizung: nicht reizend Methode: OECD TG 405

Sensibilisierung: nicht sensibilisierend (Magnusson-Kligman-Test)

12. ANGABEN ZUR ÖKOLOGIE

Angaben zur Elimination (Persistenz und Abbaubarkeit):
Biologische Abbaubarkeit: 0 % Nicht leicht biologisch abbaubar.
Methode: Modifizierter Sturm-Test

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Ökotoxische Wirkungen:

- Fischtoxizität:
LC50 (Cyprinus carpio): > 1 mg/l, 96 h; Methode: Richtlinie 84/449/EWG C.1*
- Daphnientoxizität:
EC 50 (Daphnia pulex): 21 mg/l, 48h; Methode: Richtlinie 84/449/EWG C.2*
Geprüft mit Emulgator
- Algentoxizität:
EC 50 (scenedesmus subspicatus): > 2,10 mg/l, 72 h; Methode: Richtlinie 87/302/EWG,
Teil C, S. 89*
- NOEC (scenedesmus subspicatus): ≥ 2,1 mg/l, 72 h; Methode: Richtlinie 87/302/EWG,
Teil C, S. 89*

*) Im Bereich der Wasserlöslichkeit unter Testbedingungen nicht toxisch. Die uns vorliegenden Daten führen zu keiner Umweltkennzeichnung.

SICHERHEITSDATENBLATT
gemäß 91/155/EWG



87100 Cyclododecan

Ausgabe: 22.08.2003

13. HINWEISE ZUR ENTSORGUNG

Produkt:

Unter Beachtung der örtlichen behördlichen Vorschriften, z.B. einer Abfallverbrennungsanlage zuführen. Für dieses Produkt kann keine Abfallschlüsselnummer gemäß europäischem Abfallkatalog festgelegt werden, da erst der Verwendungszweck durch den Verbraucher eine Zuordnung erlaubt. Die Abfallschlüsselnummer ist gemäß europäischem Abfallverzeichnis (EU-Entscheidung über Abfallverzeichnis 2000/532/EG) in Absprache mit dem Entsorger / Hersteller / der Behörde festzulegen.

14. ANGABEN ZUM TRANSPORT

Kein Gefahrgut im Sinne der Transportvorschriften.

15. VORSCHRIFTEN

Kennzeichnung gemäß EG-Richtlinien: Nicht kennzeichnungspflichtig gemäß GefStoffV und Richtlinie 67/548/EWG.

Nationale Vorschriften (D):

- Störfallverordnung: nicht in Anhang I genannt (StörfallV 2000)
- Klassifizierung nach VbF: entfällt
- Wassergefährdungsklasse: NWG; nicht wassergefährdend (Kenn-Nr.: 777).

16. SONSTIGE ANGABEN

Mit den vorstehenden Angaben, die dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und Erfahrungen entsprechen, wollen wir unser Produkt im Hinblick auf etwaige Sicherheitserfordernisse beschreiben, verbinden damit jedoch keine Eigenschaftszusicherungen und Qualitätsbeschreibungen.

Anhang XII. Thematische Bibliographie zu Cyclododecan

Allgemeine und Fachübergreifende Literatur

Geller, Brigit und Hiby, Gudrun. *Munich : Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut, Vol.10, Flüchtige Bindemittel in der Papierrestaurierung sowie Gemälde und Skulpturenrestaurierung*. 2000.

Hangleiter, Hans Michael, Jägers, Elisabet und Jägers Erhard. Flüchtige Bindemittel. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 1995, N.2, S.385-392.

Hangleiter, Hans Michael. Erfahrungen mit flüchtigen Bindemitteln – Teil 1 : Welche Materialien eignen sich und wie wird bei der temporären Hydrophobierung von Wandmalereien vorgegangen ? *Restauro*, 1998, N.104/5, S.314-319.

Hangleiter, Hans Michael. Erfahrungen mit flüchtigen Bindemitteln – Teil 2 : Vorübergehende Verfestigung, schützende oder verdämmende Versiegelung von Oberflächen an Gemälden, Stein oder Wandmalereien. *Restauro*, 1998, N.104/7, S.468-473.

Hangleiter, Hans-Michael. Vorübergehender Schutz empfindlicher Oberflächen über den Umgang mit flüchtigen Bindemitteln. Vortrag VDR-Tagung Berlin. In *Hangleiter.com*, [abrufbar im Internet]. 13.01.2007 [Stand: 2000], URL : <http://www.hangleiter.com/index.htm>.

Hangleiter, Hans-Michael und Saltzmann, Leonie. Cyclododecan - Neue Anwendungen. In *Hangleiter.com*, [abrufbar im Internet]. 13.01.2007 [Stand: 01.2005], URL : http://www.hangleiter.com/f_vor_cy_.htm.

Jägers, Elisabeth und Jägers, Erhard. Volatile binding media – useful tools for conservation. In Oddy, W. Andrew und Carroll, Sara (Hrsg.). *Reversibility : does it exist ?*. Occasional papers, British Museum, 2002, S.37-42.

Gemälde und Skulptur

Gruber, Walter. Restaurierung eines Deckengemäldes von Antonio Bellucci im Palais Liechtenstein. *Museum aktuell*, 2005, N.113, S.60-61.

Hiby, Gudrun. *Der Einsatz des flüchtigen Bindemittels Cyclododecan bei der Konservierung und Restaurierung von Gemälden und Skulpturen*. Diplomarbeit. FH Köln, 1997, unveröffentlicht.

Hiby, Gudrun. Das flüchtige Bindemittel Cyclododecan – Materialeigenschaften und Verwendung bei der Restaurierung von Gemälden und gefassten Objekten. *Restauro*, 1997, N.104/2, S.96-103.

Hiby, Gudrun. Cyclododecan als temporäre Transportsicherung – Materialeigenschaften des flüchtigen Bindemittels bei Bild und Fassungsschichten. *Restauo*, 1999, N.105/5, S.385-363.

Krainer, Kerstin. Malschichtbefestigung an einer barocken Wanddekoration auf Leinwand unter Verwendung von Cyclododecan. *VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, 2008, N.1, S.54-63.

Gebäude und Stein

Biscontin, Guido. La reversibilità nel restauro : riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca. In Biscontin, Guido et Driussi, Guido (Hrsg.). *Atti del convegno di stuid, Bressanone, 1-4 luglio 2003*. Edizioni Arcadia Ricerche Bressanone, Merghera-Veneziam, 2003.

Domke, Petra. Mauersanierung an der Westfassade des Klosters Chorin. Strenge Architekturregeln schufen ein « Denkmal alt nationaler Geschichte ». *Denkmalpraxis, Magazin für die praktische Denkmalpflege*, 1997, N.1, S.23-26.

Felici Alberto *et al.* Considerazioni sulla protezione provvisoria della superficie dalle decorazione a « stucco forte » : il caso della Canonica di San Martino a Montughi. *OPD restauro*, 2003, N.15, S.93-102.

Grimm und Meinel, 2006 : Grimm, Corinna und Meinel, Sabine. Die Restaurierung der Rolandskulptur in Halle. *Denkmalpflege in Sachsen-Anhalt*. 2006, Vol.14, N.2, S.131-141.

Hamann, Jan und Lucker, Thomas. Restaurierung und Rekonstruktion des Grabmals des Grafen Alexander von der Mark von Johann Gottfried Schadow. *Jahrbuch der Berliner Museen*, 2002, N.44, S.277-284.

Pizzi, 2004 : Pizzi, Laura. Il restauro del Sant'Orso della chiesa parrocchiale di Cogne. *Bollettino della Soprintendenza per i Beni Culturali*. 2003/2004, N.1, S.223-225.

Olamai, Susan. *Wandmalereiabnahme – Geschichte, Methoden, Möglichkeiten, Ein Fallbeispiel*. Semesterarbeit an der Berner Fachhochschule, Studiengang Konservierung und Restaurierung, Wintersemester 2002/2003, *unveröffentlicht*.

Riedl, Nicole und Hilbert, Georg. Cyclododecan im Putzgefüge – Materialeigenschaften und Konsequenzen für die Anwendung in der Restaurierung. *Restauo*, 1998, N.104/7, S.494-499.

Stein, R. *et al.* Observations on cyclododecane as temporary consolidant for stone. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2000, Vol.39, N.3, S.355-369.

Wallon , 2007 : Wallon, Alice. *La Dormition de la Vierge : étude et restauration d'un bas-relief en pierre polychromée du XVIIe siècle*. Mémoire de fin d'études, Institut national du patrimoine, Département des restaurateurs, Saint-Denis La Plaine, France, 2007, *unveröffentlicht*.

Papier

Bandow, Cornelia. Cyclododecan in der Papierrestaurierung – Fixierung von wasserlöslichen Farben vor der Nassbehandlung. *Restaurator*, 1995, N.105/5, S.326-329.

Bandow, Cornelia: Fixierung von wasserlöslichen Stempeln und Farben – wie bewähren sich die neuen Methoden in der Praxis ? In. *Preprint vom 9. Internationalen Kongress des Iada, Kopenhagen, 12-21 August 1999*. Iada, Kopenhagen, 1999.

Bühler, Agnes *et al.*. Aqueous conservation treatment of 20th century papers containing water-sensitive inks and dyes. *Restaurator : international journal for the preservation of library and archival material*. 1999, Vol.20, N.3+4, S.181-197.

Brückle, I. *et al.* Cyclododecane : Technical Note on Some Uses in paper and Objects Conservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1999, N.38, S.162-175.

Bruselius Scharff und Nielsen, 2003 : Bruselius Scharff, Annemette und Nielsen, Ingelise : The use of cyclododecane for the fixation of bleeding dyes on paper and textiles : a critical evaluation of application methods. *Dyes in history and archaeology*, 2003, N.19, S.149-154.

Chevalier, Séverine. Le cyclododécane : un agent de protection temporaire ? Les effets de son application sur différents traces et papiers lors d'un traitement aqueux. *Conservation-restauration des biens culturels*, 2001, N.17/18, S.69-73.

Geller, Brigit. *Untersuchung und Anwendung der flüchtigen Bindemittel Cyclododecan und Camphen in der Papierrestaurierung*. Diplomarbeit, FH Köln, 1997, *unveröffentlicht*.

Havlinova *et al.*, 2005 : Havlinova, B. *et al.* Influence of fixatives and deacidification on the stability of arylmethane dyes on paper during the course of accelerated ageing. *Restaurator: international journal for the preservation of library and archival material*. 2005, Vol.26, N.1, S.1-13.

Keynan, Daria und Eyb-Green, Sigrid. Cyclododecan and modern paper: a note on ongoing research. *WAAC Newsletter*, 2000, Vol.22, N.3.

Neuner, Monika und Hubert, Marie-Odile. Le cyclododécane: nouvelles perspectives: pour l'imperméabilisation et la consolidation temporaire. *Conservation et restauration des biens culturels*, 2001, N.17/18, S.61-68.

Nichols, Kimberly und Mustalish, Rachel. Cyclododecane in paper conservation discussion. *The Book & Paper Group*, 2002, N.21, S.81-84.

Wallner-Holle, Helmgard und Wächter, Otto. Festigen und Fixieren: das Dauerpostulat an den Konservierenden. *Restauratorenblätter*, 2003, N.22/23, Papier, Pergament, Grafik und Foto, S.141-151.

Wimmer und Haberditzl, 1999 : Wimmer, Tanja und Haberditzl, Anna. Neue Fixierverfahren im Praxistest : Wasserempfindliche Farbmittel auf einer modernen Akte. *Restauro*, 1999, N.7, S.513-538.

Textil

Confer, Sara. *Cyclododecane : an examination of the rate of sublimation from various textile substrates*. Queen's University, Kingston, Ont., Canada, 2006, unveröffentlicht.

Hackett, Joanne und Szuhay, Beth. Facing the future : the use of cyclododecane and remoistenable tissue paper in the conservation of a painted silk flag. In. *Tales in the textile : the conservation of flags an other symbolic textiles : preprints : North American Textile Conservation Conference 2003*, Office of Parks, Recreation and Historic Preservation, New York, 2003, S.167-176.

Jägers, Elisabeth. Flüchtige Bindemittel als Hilfsmittel für die Textilrestaurierung. In Martius, Sabine und Russ, Sibylle (Hrsg.). *Historische Textilien : Beiträge zu ihrer Erhaltung und Erforschung*. Veröffentlichung des Instituts für Kunsttechnik und Konservierung im Germanischen Nationalmuseum, Band 6, Abt. Verlag, 2002, S.77-86.

Jägers, Elisabeth. Partielle Behandlung von textilen Objekten – Möglichkeiten und Grenzen herkömmlicher und neuer Methoden. In. *2. Ehemaligentreffen der Abegg-Stiftung Riggisberg, 1.-2. November 1996*, Riggisberg, 1996, S.66-70.

Krainer, Kerstin. Malschichtbefestigung an einer barocken Wanddekoration auf Leinwand unter Verwendung von Cyclododecan. *VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, 2008, N.1, S.54-63.

Larochette, Yadin. Determining the efficacy of cyclododecane as a barrier for a reduction bleaching treatment of a silk embroidered linen naplin. In. *The Textile Speciality Group postprints of papers delivered at the Textile Subgroup Session : American Institute for Conservation AIC, annual meeting 14*, 2004, S.1-10.

Lavoie, Myriam. *Cyclododecane as a temporary sealing agent on vegetable-tanned leather during chemical cleaning of associated metal components*. Queen's University, Kingston, Ont., Canada, 2006, *unveröffentlicht*.

Nürnberg, Monika. *Der Einsatz der flüchtigen Bindemittels Cyclododecan in der Textilkonservierung*. Diplomarbeit, FH Köln, 2002, *unveröffentlicht*.

Archäologie

Bucher, Sandra. Excavation of stone armour using Cyclododecane- improved method. In. *Jahresbericht 2004, Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China*. Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang und Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, 2004, S.41-9.

Bucher, Sandra. Bergung einer kompletten Steinpanzerseite – Lintong Mai 2005. In. *Jahresbericht 2005, Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China*. Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang und Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, 2005, S.93-9.

Caspi, Sara und Kaplan, Emily. Dilemmas in transporting unstable ceramics: a look at cyclododecane. *American Institute for Conservation of Historic and Artistic Work, Objects Speciality Group postprints*, 2001, N.8, S.116-135.

Cleere, Duygu Camurcuoglu. Cyclododecane reinvestigated : an experimental study on using cyclododecane to secure unstable ceramic surfaces prior to transportation. *Conservation news: UKIC*, 2005, N.94, S.26-28.

Eyermann, Tania. *Traitement de deux mottes prélevées in situ- Emploi du cyclododécane*. Mémoire de maîtrise, MST CRBC Paris, Panthéon-Sorbonne, 2001, *unveröffentlicht*.

Guillon, Anne-Laure. *Des trésors en réserve : esquisses, terres d'empreinte : étude et restauration de quatre esquisses en terre crue de Justin-Chrysostome Sanson provenant de son fonds d'atelier (château-musée, Nemours) : recherche d'un procédé de sécurisation temporaire du matériau: étude de l'applicabilité du cyclododécane sur la terre crue*. Mémoire, Saint Denis, Département de restaurateurs, 2006, *unveröffentlicht*

Jänsch, Ulrike. *Cyclododecan als Festigungsmittel bei der Restaurierung von archäologischem Eisen*. Diplomarbeit, FHTW Berlin, 2000, *unveröffentlicht*.

Jeberien, Alexandra. Cyclododecan für archäologische Funde. *Restauro*, 2002, 7, S.509-511.

Lee, Hyun Sook. *Stain removal on ivory using cyclododecane as a hydrophobic sealing agent*. Queen's University, Kingston, Ont., 2004, *unveröffentlicht*.

Muros, Vanessa und Hirx, John. The use of cyclododecane as a temporary barrier for water-sensitive ink on archaeological ceramics during desalination. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2004, Vol.43, N.1, S.75-89.

Neuner, 2001 : Neuner, Monika. Consolidation et protection temporaire: un exemple de traitement des matériaux vitreux à l'aide de cyclododécane. *CoRé: conservation et restauration de patrimoine culturel*, 2001, N.10, S.18-21.

Nicca, Martina. *Flüchtige Bindemittel als temporäre Festigung von pudernenden Farbschichten auf Stein oder Keramik während der Entsalzung*. Diplomarbeit, HEAA Arc, La Chaux-de-Fonds, 2000, *unveröffentlicht*.

Ousset, Célestine. *La réintégration des lacunes, une interprétation critique: suivi de: La Consolidation de verres gorgés d'eau, un silane-acrylique pour une consolidation sans phase sèche: suivi de: Le Cyclododécane, un agent de démoulage*. Mémoire de Maîtrise MST CRBC paris Panthéon-La Sorbonne, 2003, *unveröffentlicht*.

Pohl, Christie M. Cyclododecane : Does This Subliming Fixative for Archaeological Materials Affect ¹⁴C-Dating ? Poster präsentiert in. *Society for American Archaeology, 73rd Annual Meeting, March 26-30, 2008*, Vancouver, Canada, 2008.

Scharff, Werner und Huesman, Ingrid. Conservation of archaeological metal artifacts: - Thermal Treatment methods for Iron Objects and temporary Consolidation of Fragile Corrosion Products with Volatile Binders. In Mourey, William und Robbiola, Luc (Hrsg.). *ICOM-CC Metal 98, Proceedings of the International Conference on metals Conservation, Draguignan France*, James & James Science Publishers Ltd, London, 1998, S.155-161.

Scharff, Werner *et al.* *Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg. Heft 57, Schutze archäologischer Funde aus Metall vor immissionsbedingter Schädigung*. Konrad Theiss Verlag GmbH & Co., Stuttgart, 2000.

Tissier, Frédérique-Sophie. *Etude de la vitesse de sublimation du cyclododécane, en fonction du substrat et du mode d'application*. Dossier de méthodologie. Université de Paris1 Panthéon-Sorbonne, U.F.R 03 Histoire de l'Art et Archéologie. Master II Conservation Restauration des Biens Culturels, Objets Archéologiques, 2007, *unveröffentlicht*.

Tissier, Frédérique-Sophie. *Le cyclododécane en archéologie : Tests et applications pratiques*. Master II Conservation Restauration des Biens Culturels, Objets Archéologiques, Université de Paris1 Panthéon-Sorbonne, 2007, *unveröffentlicht*.

Uhlig, Ulrike. Cyclododecane für archäologische Funde? Konservierung von archäologischem Eisen. *Restauro*, 1998, N.8, S.580-583.

Yia, Yin *et al.* Application of cyclododecane on one stone armour set excavation and restoration. *Sciences of conservation and archaeology*, 2005, Vol.17, N.2, S.31-35.

Andere

Geffroy, 2004 : Geffroy, Anne-Marie. *Conservation-restauration d'un instrument scientifique, un théodolite de la fin du XIXe siècle du musée des arts et métiers : étude comparative du comportement au vieillissement artificiel de trois vernis sur laiton*. Mémoire de fin d'études, Institut national du patrimoine (IFROA), Saint-Denis, France, 2004, *unveröffentlicht*.

Maish, Jeffrey P. and Risser, Erik. A case study of cyclododecane and latex rubber in the molding of marble. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2002, Vol.41, N.2, S.127-137.

Neumann Hendrik. *Blau oder Gelb? Eine vor und nach dem Krige von zwei unterschiedlichen Mineralölgesellschaften betriebene Zapfsäule: Sicherung und Konzept der Erhaltung*. Thesis Fachhochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin, 2005, *unveröffentlicht*.

Perkins Arenstein, Rachael *et al.* An investigation of cyclododecane for molding fossil specimens. *Romer prize session*, October 2004.

Perkins Arenstein, Rachael *et al.* NMAI Good tips : Application and Bulking of Cyclododecane, and Mass Production of Supports. *American Institute for Conservation, Objects Speciality Group Postprints*, 2003, Vol.10.

Sheets, 2006 : Sheets, Maria Valentina. Teaching an old dog new tricks: the case of the RCA Composition Nipper. *WAAC Newsletter*. 2006, Vol.28, N3, S.18-20.