

Entsalzung von Metallkompositobjekten

Untersuchungen zur Anwendung der alkalischen Sulfitreduktion

Sandra Kaufhold

Die alkalische Sulfitreduktion zählt zu den effektivsten Methoden bei der Entfernung von Chloriden aus archäologischen Eisenobjekten. Daher wird diese Methode auch im Archäologischen Dienst des Kantons Bern für die Entsalzung von Eisensunden angewendet. Neben Objekten aus Eisen sind auch chloridbelastete Eisenobjekte, die mit Nichteisenmetallen (NE-Metalle) kombiniert sind keine Seltenheit. Ob diese Objekte ebenfalls mit der alkalischen Sulfitreduktion behandelt werden können und welche weiteren Behandlungsmöglichkeiten in Betracht kommen, wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin diskutiert. Die Ausführung der Arbeit erfolgte beim Archäologischen Dienst des Kantons Bern. Der vorliegende Artikel fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen.

Funktionsweise

Bei der alkalischen Sulfitreduktion werden die Objekte in einer stark alkalischen Lösung aus Natriumhydroxid (0,1 mol/L NaOH) und Natriumsulfit (0,05 mol/L Na₂SO₃) in entionisiertem Wasser bei etwa 50°C über mehrere Wochen behandelt. Die Natronlauge macht die Chloridentfernung effizienter. Sie bewirkt eine Senkung der Adsorption der Chloridionen an der Eisenoberfläche und eine Erhöhung der Porosität der Korrosionsschicht. Überdies trägt sie zum Anionenaustausch der Chloridionen im Akaganeit bei. Das Natriumsulfit entfernt durch die Oxidation zu Natriumsulfat den gelösten Sauerstoff aus der Natronlauge und verhindert somit weitestgehend eine Oxidation des Eisens. Dies wiederum hat einen positiven Effekt auf die Chloridentfer-

nung. Die Chloridionen werden nicht mehr als Anionen zum Ladungsausgleich an die Eisenoberfläche angezogen. Sie können somit in die Lösung diffundieren.

Verhalten von Metallkombinationen im alkalischen Sulfitbad

Theoretische Anhaltspunkte über das Verhalten von Metallkombinationen im alkalischen Sulfitbad wurden aus Kenntnissen zum Verhalten von modernen Metallen zusammengetragen. Hierfür wurden unter anderem Potential-pH-Diagramme, die das Verhalten von Metallen in alkalischen Lösungen aufzeigen, zu Hilfe genommen. Die Arbeit beschränkte sich auf die NE-Metalle Kupfer, Zink, Zinn, Blei und Silber jeweils in Kombination mit Eisen. Moderne Metallkombinationen aus Eisen mit den jeweiligen NE-Metallen Kupfer, Blei bzw. Silber würden während der Behandlung keiner Korrosion unterliegen. Eisen verhält sich passiv und Silber passiv bzw. immun, wodurch verhindert wird, dass die entsprechenden Metallionen in Lösung gehen. Bei den Metallen Kupfer und Blei läuft in stark alkalischen Lösungen eine Korrosion nach dem Sauerstofftyp ab. Durch das Entfernen des gelösten Sauerstoffs mittels Natriumsulfit wird somit eine Korrosion verhindert. Alle vier Metalle (Eisen, Silber, Kupfer, Blei) sind gegenüber Natriumsulfit beständig.

Hingegen korrodieren die Metalle Zink und Zinn in stark alkalischen Lösungen unter Sauerstoffreduktion und Wasserstoffentwicklung. Der Entzug des gelösten Sauerstoffs aus der Lösung schützt diese Metalle nicht vor einer weiteren Korrosion. Die Metalle Zink und Zinn korrodieren im Bad unter der Entwicklung von Wasserstoff. Im Falle des Zinks kommt hinzu, dass es gegenüber Natriumsul-

fit unbeständig ist. Die alkalische Sulfitreduktion ist bereits aus theoretischer Sicht für Eisenobjekte, die mit Zink oder Zinn kombiniert sind, nicht anwendbar. Für archäologische Eisenobjekte, die mit Kupfer, Blei oder Silber kombiniert sind, kann aus theoretischer Sicht eine Entsalzung in einer Natronlauge ohne das Auftreten von Korrosionserscheinungen realisiert werden, wenn die Lösung während der gesamten Behandlung frei von gelöstem Sauerstoff bleibt und der pH-Wert abgesenkt wird.

Für die Metallkombination archäologisches Eisen/korrodierte Messinglegierung wurde diese theoretische Überlegung praktisch überprüft. Für die Entfernung des gelösten Sauerstoffs wurde in einem Versuchsaufbau Natriumsulfit und in einem weiteren Versuchsaufbau Stickstoff verwendet. Die Metallkombination, die mit einer schwach alkalischen Lösung, bei der der gelöste Sauerstoff durch das Einleiten von Stickstoff entfernt wurde, unterlag während der Behandlung nahezu keinen optischen Veränderungen (Abb. 1 und 2). In der Badlösung und auf dem Eisennagel wurden keine Kupfer-Ionen nachgewiesen. Hinsichtlich einer pH-Wertabsenkung bleibt zu berücksichtigen, dass ein Absenken des pH-Wertes mit einer Abnahme der Effektivität bei der Chloridentfernung einhergeht. Die Konzentration der OH-Ionen ist geringer und somit ist die Wirkungsweise der Natronlauge herabgesetzt. Hier könnte möglicherweise durch eine Erhöhung der Temperatur der Lösung ein Ausgleich geschaffen werden, was weitere Versuchsreihen erfordert.

Umgang mit chloridbelasteten Metallkompositobjekten

Für Eisenobjekte, die mit Zink oder Zinn kombiniert sind, kommen als Behandlungsmethoden nur eine passive Konservierung in Form einer geeigneten Lagerung und eine Entsalzung in entlüftetem entionisiertem Wasser in Frage. Als geeignete Lagerungsbedingungen sind eine sauerstofffreie oder trockene Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter 12% anzusehen, um die Bildung von Akaganeit zu verhindern. Für Eisenobjekte, die mit Kupfer, Blei oder Silber kombiniert sind, ergibt sich neben der Anwendung der passiven



Abb. 1: Probekörper vor der Behandlung. M. 1:1.

Abb. 2: Probekörper nach der Behandlung. Es treten keine Korrosionserscheinungen auf. M. 1:1.

Konservierung oder Entsalzung in entlüftetem entionisiertem Wasser noch eine weitere Option. So konnte für Eisenobjekte, die mit einer Messinglegierung kombiniert sind, gezeigt werden, dass eine Entsalzung in einer schwach alkalischen Natronlauge, die mittels Stickstoff entlüftet wird, ohne das Auftreten von Korrosionserscheinungen erfolgen kann. Für Eisenobjekte, die mit Blei, Silber oder anderen Kupferlegierungen kombiniert sind, ist anhand von theoretischen Überlegungen solch eine Art der Entsalzung ebenfalls vorstellbar. Um dies praktisch zu überprüfen, wäre die Durchführung von weiteren Versuchsreihen nötig.

Literatur

Arne Genz, Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid. Dissertation Technische Universität Berlin. Berlin 2005.

Sandra Kaufhold, Entsalzung von Metallkombinationen aus Eisen- und Nichtisenmetallen mittels der alkalischen Sulfitreduktion. Diplomarbeit Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin. Berlin 2010.

Lyndsie S. Selwyn, Vasilike Argyropoulos, Removal of Chloride and Ions from Archaeological Wrought Iron with Sodium Hydroxide and Ethylenediamine Solutions. *Studies in Conservation* 50, 2005, 81–100.

David Watkinson, Abdalnaser Al-Zahrani, Towards quantified assessment of aqueous chloride extraction methods for archaeological iron: de-oxygenated treatment environments. *The Conservator* 31, 2008, 75–86.