

# "Kranke" Gläser : Formaldehydemission und Glaskorrosion : Untersuchungen am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums

Autor(en): **Schwarz, Andrea**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Zeitschrift für schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte = Revue suisse d'art et d'archéologie = Rivista svizzera d'arte e d'archeologia = Journal of Swiss archeology and art history**

Band (Jahr): **59 (2002)**

Heft 4

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-169666>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# «Kranke» Gläser

## Formaldehydemission und Glaskorrosion – Untersuchungen am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums

von ANDREA SCHWARZ

*«Der schlichte Laie spricht vom Zahn der Zeit, der Chemiker drückt sich gebildet aus, wenn er die Atmosphärien oder andere kosmische Gründe für alle unliebsamen Veränderungen [s.c. der Gläser] verantwortlich macht.»*

(Gustav E. Pazaurek)<sup>1</sup>

### *Einleitung*

Die Bearbeitung der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums unter konservatorischen Gesichtspunkten war notwendig geworden, da eine Vielzahl der Hohlgläser der Sammlung bereits mit blossem Auge erkennbare Anzeichen von Korrosion zeigten. Im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>2</sup> des Studienganges Restaurierung und Konservierung an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart, wurden die vorgefundenen Schadensbilder eingehend dokumentiert und die Ursachen für den schlechten Erhaltungszustand der Gläser untersucht.

Die Tatsache, dass historische Hohlgläser mit instabilen Zusammensetzungen sehr empfindlich auf ungünstige Umgebungsbedingungen reagieren, ist seit langem bekannt und wurde bereits eingehend erforscht. Um die Ursachen für den schlechten Erhaltungszustand der Gläser der Zürcher Sammlung zu ergründen, wurden insbesondere die äusseren Einflüsse beziehungsweise die Aufbewahrungsbedingungen im Depotraum im Keller des Museums erfasst. Dabei konnte neben den ungünstigen klimatischen Bedingungen auch eine Formaldehydbelastung, ausgehend von Spanplatten, nachgewiesen werden.

Studien über Luftschadstoffe in musealer Umgebung sowie deren Auswirkungen auf das Kunst- und Kulturgut sind in den letzten Jahrzehnten ebenfalls mehrfach durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Studien führten zu dem Bewusstsein, dass, ähnlich wie Objekte aus Metall und organischen Materialien, auch die für beständig gehaltenen glasartigen Materialien unter gegebenen Bedingungen einer beschleunigten Korrosion durch flüchtige organische Luftschadstoffe, unter anderem durch Formaldehyd, unterliegen.

Am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums gelang es nun, die aus der Literatur bekannten Ergebnisse zur beschleunigten Glaskorrosion infolge von Luftschadstoffen mit dem aktuellen Erhaltungszustand der Gläser und den im Depot messbaren Bedingungen in Verbindung zu setzen. Eine Verbesserung

der Aufbewahrungssituation der Gläser sollte den fortschreitenden Zerfall der Gläser wenn nicht gänzlich stoppen, so doch zumindest verlangsamen.

### *Der Zerfallsprozess historischer Hohlgläser*

Die chemische Beständigkeit und damit die Lebensdauer und Qualität historischer Hohlgläser wird entscheidend von ihrer Zusammensetzung bestimmt.<sup>3</sup>

Der Hauptbestandteil historischer Gläser ist Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), eingesetzt in Form von Sand oder reinem Quarz. Siliciumdioxid bildet ein Netz aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern und übernimmt die Funktion des sogenannten Netzwerkbildners. Um die hohe Schmelztemperatur des Sandes (um  $1700^\circ\text{C}$ ) herabzusetzen, werden Alkalimetalle wie Natrium und Kalium, in Form von Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und/oder Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), sowie Erdalkalimetalle wie Calcium und Magnesium in oxidischer Form zugesetzt. Sie werden aufgrund ihrer Funktion als sogenannte Netzwerk-wandler und Netzwerkstabilisatoren bezeichnet. Demzufolge sind die historischen Gläser nach glaschemischen Kriterien überwiegend den mehrkomponentigen Alkali-Erdalkali-Silikatgläsern zuzuordnen.

Schon früh erkannten Glashandwerker und Naturwissenschaftler, dass Gläser mit einem ungünstigen Verhältnis der Stoffmengenanteile der drei Hauptkomponenten zueinander sehr empfindlich auf ungünstige Umgebungsbedingungen, insbesondere eine hohe relative Luftfeuchtigkeit, reagieren. Bereits Antonio Neri, florentinischer Wissenschaftler des 17. Jahrhunderts, bemerkte in seiner «l'Arte vetraria», dass feinste, kristallklare Gläser mit guten Verarbeitungseigenschaften nur mit bestmöglich gereinigten Rohstoffen hergestellt werden können. Gleichzeitig erkannte und dokumentierte er aber auch den negativen Einfluss der Überreinigung von Pflanzenasche sowie der Erhöhung der relativen Proportion von Salzen (Alkalien) zu Silicium auf die Stabilität des Glases, insbesondere in Verbindung mit hoher Feuchtigkeit.<sup>4</sup> Auch Johann

Kunckel, Glasmacher am Hof in Berlin-Potsdam, warnte in seiner 1679 erstmalig erschienenen Übersetzung von Neris Werk vor der Verwendung von zuviel Salzen (Alkalien) und empfahl bei stark salzhaltigem Glasversatz langes Schmelzen, mit dem Hinweis: «[...] wann aber solche Gläser eine zeitlang in der Luft stehen, so zerfallen sie, wohl gar von sich selber [...]».<sup>5</sup> Im späten 17. Jahrhundert experimentierte der britische Wissenschaftler George Ravenscroft mit Bleioxid, um ein klareres «brillanteres» Glas zu erzielen. Er musste jedoch feststellen, dass seine Versuche in instabilen Endprodukten mündeten, da einige seiner Stücke bereits nach ein paar Monaten zu oberflächlicher Rissbildung, dem sogenannten «Crizzling»<sup>6</sup> neigten. Mit dem Namen James Fowler sind am Ende des 19. Jahrhunderts die ersten Ansätze zu verbinden, die Symptome der Glaskorrosion zu klassifizieren.<sup>7</sup> Er publizierte im Jahre 1879 ein Buch mit dem Titel «The process of decay in glass», in welchem er verschiedene Schadensbilder an Glasfenstern detailliert mit der Hilfe von Diagrammen beschrieb und illustrierte. Schliesslich benannte der Kunsthistoriker Gustav Pazaurek das Phänomen der Glaskorrosion erstmals mit dem Begriff «Glaskrankheit».<sup>8</sup> In seiner 1903 erschienenen Publikation mit dem Titel «Kranke Gläser» hielt er fest, «[...] dass Gläser, deren Mischungsverhältnis der wesentlichen Grundstoffe schlecht ist, den Todeskeim bereits in sich tragen und früher oder später dem Untergang verfallen [...]».<sup>9</sup> Den «Krankheitsverlauf» und damit den Prozess der Glaskorrosion vermochte Pazaurek mit folgenden Worten in dramatischer Weise zu beschreiben: «[...] Zunächst dringt der Angstschweiss aus allen Poren, als könnte das arme Glas das nahende Ende selbst empfinden: eine stark salzig riechende und schmeckende Flüssigkeit scheidet sich an der Aussenseite ab, bei deckellosten Gefässen auch im Innern. Bald bekommt das Glas einen Ausschlag, es wird milchig-trüb, bald bemerkt man unregelmässige Haarrisse, die es wie ein Spinnweb umstricken. Die Risse vermehren und vertiefen sich immer mehr, bis ganze Geschwüre aufbrechen, Teile der Epidermis sich abblättern, durchgehende Sprünge entstehen und das immer runzeliger werdende Glas vollständig dem Verfall preisgegeben ist.»<sup>10</sup>

Heute weiss man, dass sich die Instabilität dieser sogenannten «kranken Gläser» auf überhöhte Alkaligehalte, mehr als 19 bis 23 Gewichtsprozent, und/oder einen Mangel an Erdalkalien wie Calciumoxid, gewöhnlich weniger als 4 Gewichtsprozent, zurückführen lässt.<sup>11</sup>

Chemisch betrachtet, werden bei dem Prozess der Glaskorrosion mobile Netzwerkwanderionen (alkalische Oxide) aus dem Silikatnetzwerk gegen H<sup>+</sup>- beziehungsweise H<sub>3</sub>O-Ionen aus der feuchten Umgebung ausgetauscht.<sup>12</sup> Das Auswandern der Alkali-Ionen aus dem Grundglas führt zu einer Anreicherung beziehungsweise Ablagerung der ausgelaugten, alkalischen Komponenten an der Glasoberfläche,<sup>13</sup> während darunter eine an alkalischen Oxiden verarmte, das heisst ausgelaugte wasserhaltige Schicht, die sogenannte Gelschicht<sup>14</sup> entsteht. Durch Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit beziehungs-

weise der hieraus resultierenden Volumenänderung beim Schrumpfen, kann diese Gelschicht reissen, wodurch es zur beobachteten Trübung der Gläser kommt.

### Die Glassammlung – Aufbewahrungsbedingungen

Die Glassammlung des SLM umfasst in etwa 1300 Hohlgläser, die vorwiegend aus dem 17. bis 20. Jahrhundert stammen.<sup>15</sup> Wie den Jahresberichten des Schweizerischen Landesmuseums zu entnehmen ist,<sup>16</sup> lagerten die Gläser, mit Ausnahme der Neuzugänge, seit dem letzten Umzug im Jahre 1967 im Depot, das sich im Keller des Museums befindet. Die Gläser wurden in einer fahrbaren Schrankanlage aufbewahrt, deren Regalbretter aus Spanplatten gefertigt sind (Abb. 1).

Die klimatischen Bedingungen im Depotraum wurden bereits 1998 mit einem Thermohygrographen gemessen und aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Werte liessen sich durch Kontrollmessungen mittels eines kalibrierten elektronischen Messgerätes bestätigen. Es stellte sich heraus, dass insbesondere in den Sommermonaten und in den Übergangsmonaten im Frühling und Herbst eine hohe relative Luftfeuchtigkeit, bei einem Mittelwert von zirka 60% und Höchstwerten bis zu 70%, im Depotraum herrschte. Während der Heizperiode in den Wintermonaten hingegen, lag die relative Luftfeuchtigkeit im Durchschnitt um 30%. Trotz dieser – längerfristig betrachtet – sehr starken Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit waren die täglichen Schwankungen verhältnismässig gering, ein Umstand, der wohl auf die gute Isolierung der dicken Museumsmauern zurückzuführen ist. Die Temperatur betrug im Schnitt 19° ± 3° Celsius.

Neben der Erfassung der klimatischen Bedingungen wurden aufgrund eines auffallenden, intensiven Geruchs im Depot Innenraumluftmessungen durchgeführt. Die Vermutung, dass es sich dabei um eine Schadstoffbelastung durch Formaldehyd<sup>17</sup> handelt, liess sich durch den Einsatz von sogenannten Passivsammlern<sup>18</sup> bestätigen. Die gemessene Konzentration von 0.38 mg Formaldehyd pro Kubikmeter Luft liegt um rund Faktor 3 über dem vom eidgenössischen Bundesamt für Gesundheit empfohlenen Richtwert für Innenraumluft.<sup>19</sup> Als Quelle der Formaldehydemission konnten die Spanplattenregale<sup>20</sup> der Schrankanlage ermittelt werden. Weil diese eine relativ geschlossene Einheit bildet und innerhalb des Depotraumes kaum ein Luftaustausch stattfand, war eine Aufkonzentration des Schadgases über die Jahre anzunehmen.

Bereits seit einigen Jahrzehnten ist bekannt, dass alle Hölzer Formaldehyd und organische Säuren in unterschiedlichem Masse emittieren. Daher wurden neben Formaldehyd auch Messungen des Ameisen- und Essigsäuregehaltes im Zürcher Depot durchgeführt, jedoch mit negativem Ergebnis.

Der mit Schadstoffanalysen verbundene finanzielle und technische Aufwand zeigt, dass die Überprüfung der Umweltbedingungen in Museen bis heute keine Routine-

massnahme ist. In der Restaurierungs- und Konservierungsliteratur wurden jedoch bereits verschiedene Tests publiziert, um Materialien auf kostengünstige und einfache Art und Weise auf ihr Potential, Schadstoffe abzugeben, zu untersuchen.<sup>21</sup>



Abb. 1 Aufbewahrung der Hohlgläser in der Schrankanlage im Depotraum des Schweizerischen Landesmuseums.

#### *Der Erhaltungszustand der Gläser der Zürcher Sammlung*

Während der Umlagerung der Gläser in ein neues Depot im November 1999 konnte ein Überblick über den Erhaltungszustand der einzelnen Gläser gewonnen werden. Dieser wurde in einem eigens zu diesem Zweck angefertigten Schadensformular festgehalten. Für dieses Vorhaben wurden in Abhängigkeit der sichtbaren Anzeichen von Korrosion, folgende vier Zustandskategorien definiert: stabil, instabil, angegriffen oder stark angegriffen.<sup>22</sup> Die Kontrolle des Erhaltungszustandes der Gläser wurde mit blossem Auge, bei Tageslicht und ohne den Einsatz eines Mikroskops vorgenommen.

Die Zustandsbeschreibungen sowie alle objektrelevanten Informationen wurden sowohl in die Objekt- als auch in die Konservierungsdatenbank des SLM aufgenommen. Diese Schadensaufnahme, die durch die Formulare eine Objektivierung anstrebte, soll zukünftige Kontrollen des Erhaltungszustandes der Hohlgläser der Sammlung vereinfachen und damit der folgenden Langzeitbeobachtung als Grundlage dienen.

#### *Schadensbilder und Stadien der Glaskorrosion*

Bei der optischen Untersuchung der Gläser wurde deutlich, dass die relative Luftfeuchtigkeit zum Zeitpunkt der Betrachtung die Beurteilung des Erhaltungszustandes der Objekte entscheidend beeinflusst und damit die Einteilung der Glaskorrosion in verschiedene Stadien erschwert. Wie bereits erwähnt, wandern durch den Auslaugungsprozess zu Beginn der Glaskorrosion alkalische Bestandteile des Glases an die Oberfläche. Dort reagieren diese zusammen mit Bestandteilen aus der Luft zu hygroskopischen Salzen. In Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit variiert somit das Erscheinungsbild dieser Ablagerungen: Während sich bei einer tiefen relativen Luftfeuchtigkeit flächendeckende Schleier oder gar einzelne, für das Auge erkennbare Kristalle auf der Glasoberfläche bilden, gehen diese Ablagerungen bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit durch die Aufnahme von Feuchtigkeit in Lösung. Es bildet sich ein klebriger Film an der Oberfläche, der den Staub aus der Umgebung festhält. Solche Gläser erscheinen bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit oberflächlich «gesund» und oftmals ist nur ein staubiger Überzug festzustellen, obwohl dieser Zustand bereits den Beginn der Glaskorrosion bedeuten kann.

Weiterhin gilt es zu beachten, dass bei einer Reinigung der Gläser die Ablagerungen entfernt werden, womit vergleichende Aussagen zum Erhaltungszustand der Gläser nur eingeschränkt Gültigkeit haben können.

An ausgewählten Beispielen aus der Sammlung werden im folgenden die definierten Zustandskategorien mit den zugehörigen Schadensbildern beziehungsweise Stadien der Glaskorrosion illustriert:

#### *Instabile Gläser: Ablagerungen*

Zur Gruppe der instabilen Gläser werden jene Gläser gezählt, deren Oberfläche Ablagerungen aufweisen. Das Erscheinungsbild dieser Ablagerungen variiert in Abhängigkeit von der Menge der Ablagerungen sowie der herrschenden relativen Luftfeuchtigkeit. Es findet sich bei ausreichender relativer Luftfeuchtigkeit ein klebriger, schmieriger Film beziehungsweise Schleier auf der Glasoberfläche. Das hierbei entstehende Schadensbild wird treffenderweise mit dem Begriff «schwitzendes» Glas bezeichnet. Bei einer verstärkten Ablagerung von Alkalisalzen und entsprechender Aufnahme von Feuchtigkeit kommt es in einem fortgeschrittenen Stadium der Korrosion zur Bildung einzelner, grösserer Tropfen, was sich begrifflich als sogenannt «weinendes» Glas von dem des





Abb. 2 Fusschale, 18. Jh., Höhe mit Deckel 13 cm. Instabiles Glas; Bildung eines weisslichen, schmierigen Schleiers an der Aussenwandung der Fusschale. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.

«schwitzenden» unterscheiden lässt. Im Gegensatz dazu finden sich bei einer tiefen relativen Luftfeuchtigkeit weissliche Ablagerungen oder gar einzelne Kristalle an der Glasoberfläche: Es handelt sich hierbei um die in Form von hygroskopischen Salzen auskristallisierten Ablagerungen (Abb. 2 bis Abb. 7).



Abb. 3 Detailansicht der Fusschale von Abb. 2; feinste Tröpfchen an der Innenwandung des Deckels. Breite des Ausschnitts ca. 35 mm.

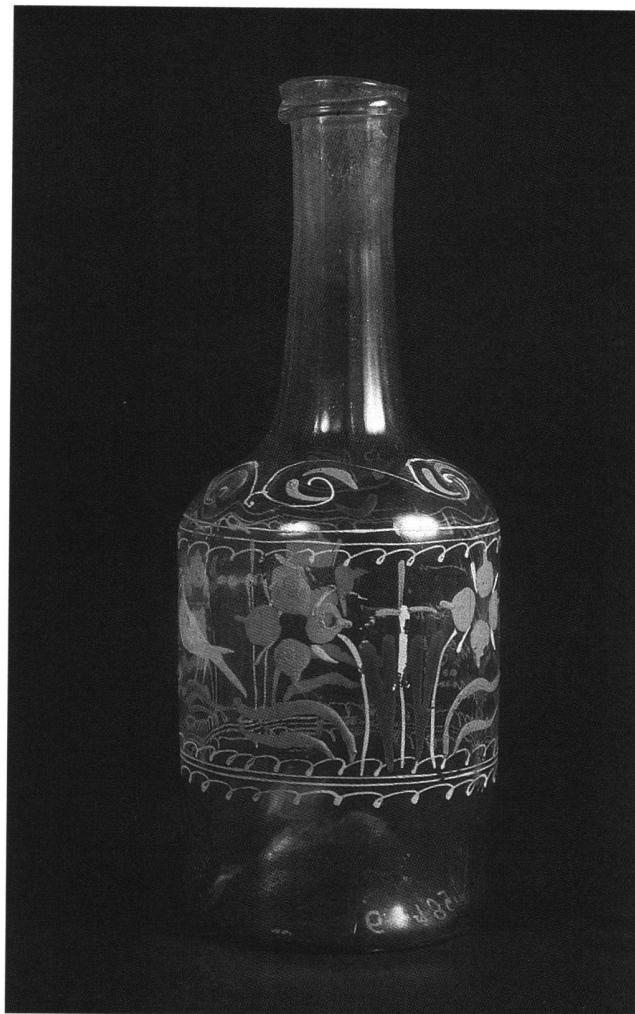


Abb. 4 Flasche, emailbemalt, um 1790, Höhe 19,5 cm. Instabiles Glas; Bildung eines schmierigen Filmes an der Aussenwandung der Flasche. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.



Abb. 5 Detailansicht der Flasche von Abb. 4; Tropfenbildung an der Innenwandung des Flaschenhalses. Breite des Ausschnitts ca. 14 mm.

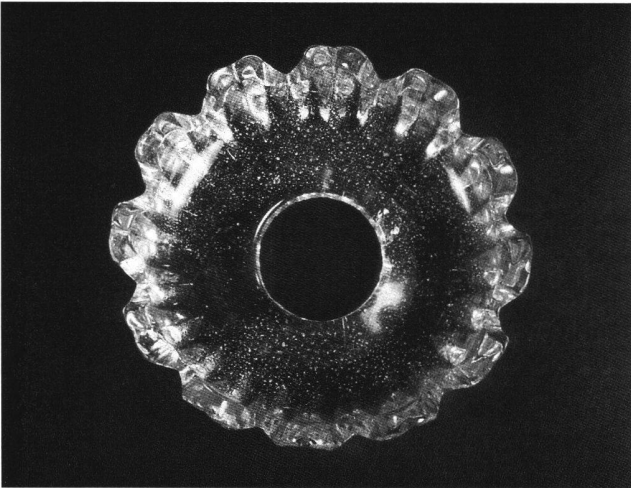


Abb. 6 Tropfenfänger, vermutlich 19. Jh., Durchm. 8 cm. Instabiles Glas; Ablagerungen in Form von nadeligen Kristallen bedecken die gesamte Oberfläche des Tropfenfängers. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.

Diese Ablagerungen lassen sich von der Glasoberfläche entfernen (Abb. 8). Auch wenn in den meisten Fällen die gereinigten Gläser unbeschädigt wirken, so haben sich doch bereits die chemischen Verhältnisse an der Glasoberfläche verändert. Für diesen metastabilen Zustand des Zerfalls prägte Brill den Begriff «incipient<sup>23</sup> crizzling». Er bezeichnet damit jene optisch intakt erscheinenden Gläser, die bereits eine Gelschicht ausgebildet haben und deshalb sehr empfindlich auf Schwankungen der Temperatur beziehungsweise der relativen Luftfeuchtigkeit reagieren.

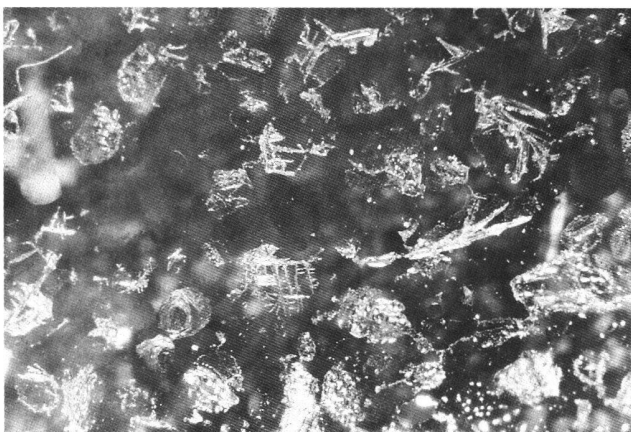


Abb. 7 Detailansicht des Tropfenfängers von Abb. 6; nadelige Natriumformiatkristalle auf der Glasoberfläche. Breite des Ausschnitts ca. 7 mm.



Abb. 8 Zwei Kelchgläser, 1. H. 19. Jh., Höhe 11.5 cm. Instabiles Glas; links in ungereinigtem Zustand: weissliche, ursprünglich wohl flächendeckende Ablagerungen auf der gesamten Glasoberfläche, rechts in gereinigtem Zustand: Das Glas gewinnt seine ursprüngliche Transparenz zurück. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.

*Angegriffene Gläser: Rissbildung, sogenanntes «crizzling»*  
Zur Gruppe der angegriffenen Gläser gehören jene, deren empfindliche, wasserhaltige Gelschicht durch die Volumenänderung beim Schrumpfen ein feines Netzwerk kleiner Risse oder Brüche ausgebildet hat, bekannt unter der Bezeichnung «crizzling» (Abb. 9 bis Abb. 12). Oftmals ist die Rissbildung unter den Ablagerungen nur sehr schwer zu erkennen (Abb. 9 und Abb. 11), denn das ausgebildete Netzwerk ist nur unter einem bestimmten Einfallswinkel des Lichtes, also bei der Reflexion des Lichtes an den Bruchkanten der gebildeten Risse mit blossen Auge sichtbar. Dies kann dazu führen, dass insbesondere bei schlechten Lichtverhältnissen während der Betrachtung der Gläser die Rissbildung der Gelschicht lange unerkannt bleibt.

*Stark angegriffene Gläser: Rissbildung und Abplatzen kleiner Gelschichtschollen*

In der Gruppe der stark angegriffenen Gläser führt der Prozess der Glaskorrosion zum partiellen Abheben beziehungsweise Abplatzen kleiner Gelschichtschollen von der Glasoberfläche (Abb. 13 bis 16). Im Extremfall wird mit zunehmender Rissbildung die mechanische Stabilität eines Objektes beeinträchtigt.

Die Auszählung der Schadensformulare machte deutlich, dass zirka 20% des Sammlungsbestandes ernstzunehmende Anzeichen von Korrosion zeigt (Abb. 17).

Dieser Anteil korrodierter Gläser ist erschreckend, zumal ähnliche Studien<sup>24</sup> aus anderen Museen zeigen, dass dieser Prozentsatz keinen Einzelfall sondern nahezu den Regelfall darstellt.

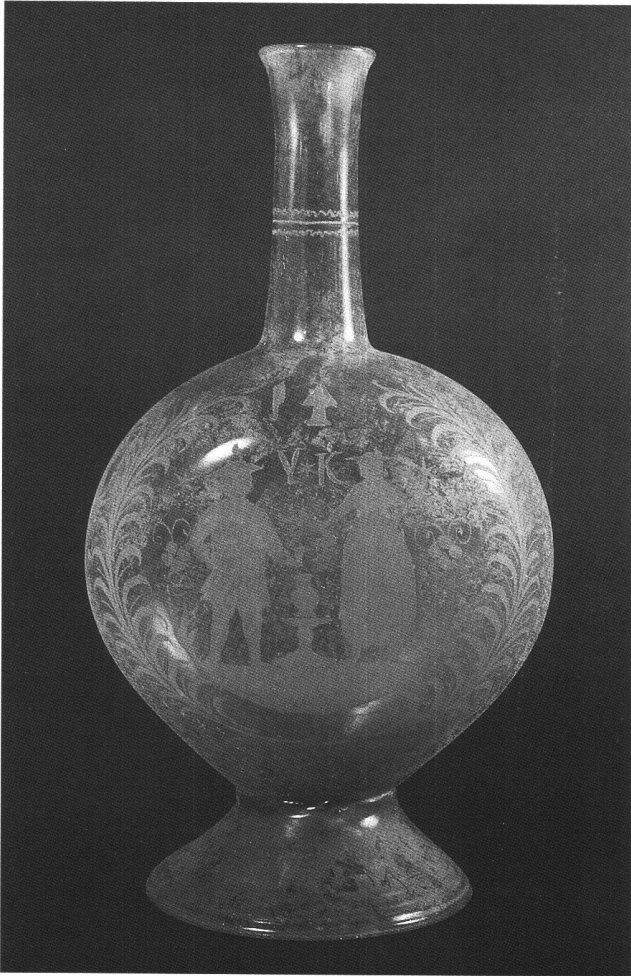


Abb. 9 Kugelflasche, 1787, Höhe 32 cm. Angegriffenes Glas; sehr feines, vorwiegend geradlinig verlaufendes und langezogenes Rissmuster; weissliche, flächendeckende Ablagerungen über dem ausgebildeten Rissnetzwerk. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.



Abb. 10 Detailansicht der Kugelflasche von Abb. 9. Unter den Ablagerungen ist das bereits ausgebildete Rissnetzwerk zu erkennen. Breite des Ausschnitts ca. 7 mm.

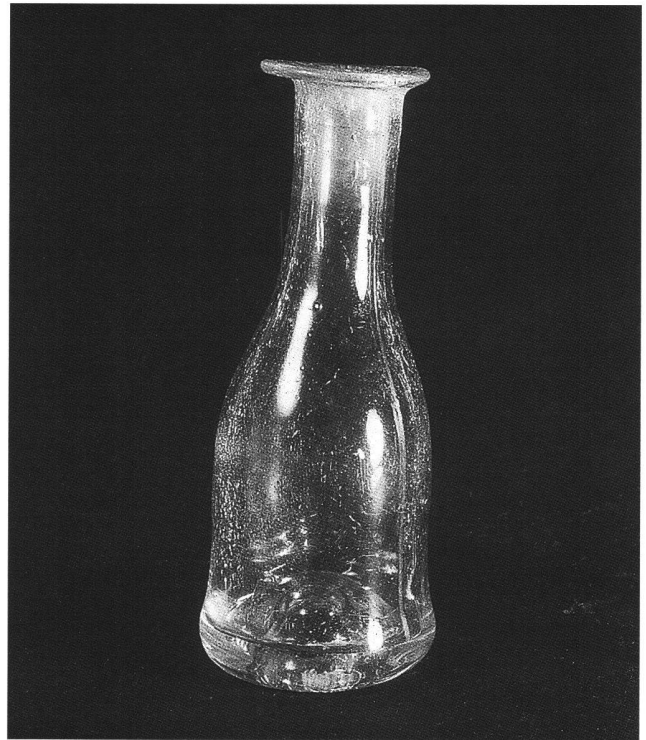


Abb. 11 Kleiner Flakon, mit abgesetztem Rand. Höhe 7 cm. Angegriffenes Glas; Rissbildung mit sehr feinem und dichtem Rissmuster von unterschiedlicher Ausprägung, sehr starke Tröpfchenbildung an der Innenwandung des Flakons. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.

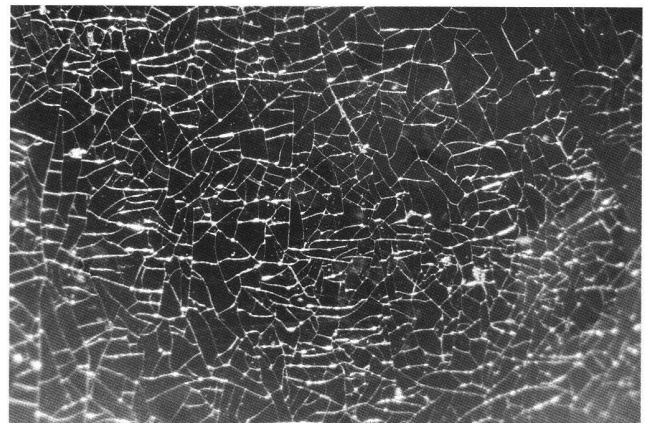


Abb. 12 Detailansicht des kleinen Flakons von Abb. 11. Sehr dichtes und feines Netzwerk. Breite des Ausschnitts ca. 7 mm.





Abb. 13 Fusschale mit Deckel, 18. Jh. Stark angegriffenes Glas; ausgeprägtes Rissbild mit dichtem Rissmuster, Gelschichtschollen heben sich von der Glasoberfläche ab, grösstenteils bereits abgewischter, ursprünglich wohl flächendeckender Schleier (Ablagerungen). Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.

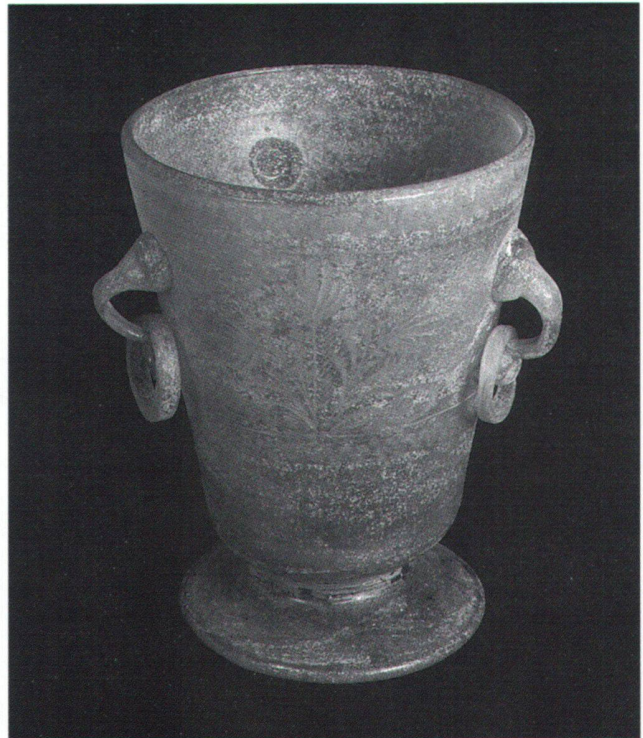


Abb. 15 Trinkglas, Höhe 11,5 cm. Stark angegriffenes Glas; ausgeprägte Rissbildung mit sehr dichtem Rissmuster, vor allem im Schliff; Gelschichtschollen heben sich von der Glasoberfläche ab, Glasmasse hat ihre ursprüngliche Transparenz verloren und erscheint rosa bis bräunlich opak. Zürich, Schweizerisches Landesmuseum.

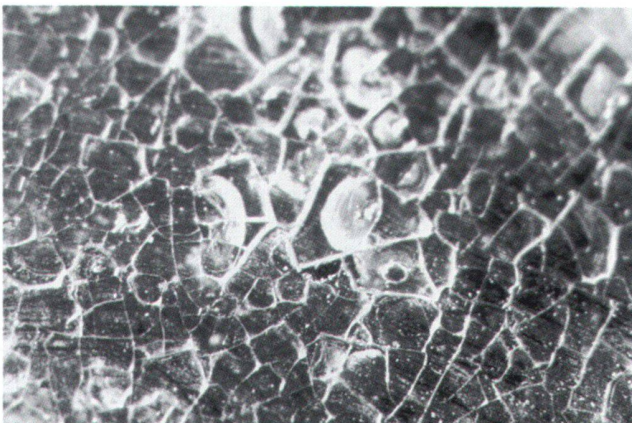


Abb. 14 Detailansicht des Deckels von Abb. 13. Einzelne Gelschichtscholle hebt sich von der Glasoberfläche ab. Breite des Ausschnitts ca. 7 mm.



Abb. 16 Detailansicht des Trinkglases von Abb. 15. Regelmäßig abplatzende Gelschichtschollen. Breite des Ausschnitts ca. 7 mm.



## PROZENTUALE VERTEILUNG DER SCHADENSBILDER

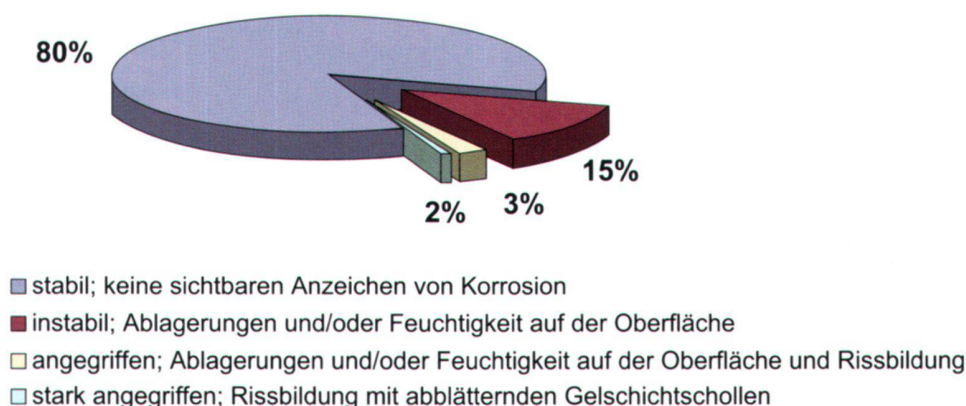


Abb. 17 Prozentuale Verteilung der Schadensbilder in den vier Zustandskategorien.

### *Die Bedeutung der Bedingungen im Depot für den Erhaltungszustand der Gläser*

#### *Luftschadstoffe im Museum*

Die Diskussion über die Umweltbedingungen, denen Kunst- und Kulturgüter im Museum ausgesetzt sind, hat in den letzten zwei Jahrzehnten stark zugenommen. Nachdem viele Jahre die Klimatisierung von Museumsräumen und Vitrinen als Schwerpunkt der präventiven Konservierung galt, gewinnt die Schadgasproblematik zunehmend an Aufmerksamkeit und gilt heute ebenfalls als wichtiger Faktor bei der Konservierung von Kulturgut. Verschiedene aktuelle Projekte im In- und Ausland beschäftigen sich mit den Möglichkeiten, Schadstoffbelastungen zu messen und deren Wirkung auf den Ablauf von Korrosionsvorgängen glasartiger Kunst- und Kulturgüter zu untersuchen.<sup>25</sup> Die gasförmigen Luftverunreinigungen, mit denen in musealer Umgebung gerechnet werden kann, sind in zwei Gruppen zu unterteilen:

1. von aussen hereingetragene *anorganische* Luftschadstoffe,<sup>26</sup> wie zum Beispiel Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S),
2. im Inneren von Museen ausgasende *organische* Luftschadstoffe, wie zum Beispiel Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O), Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) und Ameisensäure (HCOOH).

Als primäre Ursache für den irreversiblen Zerfall von Museumsobjekten gelten die organischen Luftschadstoffe.

#### *Formaldehyd und die Glaskorrosion*

Seit längerem ist bekannt, dass aus Konstruktionsmaterialien organische Säuren, hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure, ausdünsten und ernsthafte Schäden nicht nur an Bleiobjekten, sondern auch an Objekten aus anderen Materialien verursachen können. Formaldehyd hingegen,

das ebenfalls aus Konstruktionsmaterialien ausgasen kann, wurde als Gefahrenquelle für Museumsobjekte erst vor relativ kurzer Zeit erkannt beziehungsweise untersucht.<sup>27</sup> Mittlerweile belegen verschiedene Untersuchungen, die zum Beispiel an Glasdeckeln von Kartonschachteln zur Aufbewahrung von Textilfunden,<sup>28</sup> Glasperlen,<sup>29</sup> Emailobjekten<sup>30</sup> und an Modellemails<sup>31</sup> und -gläsern<sup>32</sup> durchgeführt wurden, dass auch glasartige Materialien durch den Einfluss von Formaldehyd in hoher Konzentration bei entsprechend hoher Luftfeuchtigkeit korrodieren.

Infolge der nachgewiesenen hohen Formaldehydbelastung im Depot des Schweizerischen Landesmuseums wurde, in Kombination bekannter Ergebnisse aus der wissenschaftlichen Literatur und mit Hilfe weiterer Untersuchungen, die Frage verfolgt, ob Formaldehyd zur beschleunigten Korrosion der Hohlgläser der Zürcher Sammlung beigetragen haben könnte. Bisher scheinen einzig zwei publizierte Beispiele von Hohlgläsern die hier aufgeworfene Frage positiv zu beantworten. Sowohl das von Cobo del Arco publizierte Weinglas aus dem National Museum of Scotland<sup>33</sup> als auch ein von Kühn abgebildetes Kelchglas<sup>34</sup> lassen aufgrund ihrer nadeligen Kristalle an der Glasoberfläche auf den korrosiven Einfluss von Formaldehyd beziehungsweise Ameisensäure auf die Glasoberfläche schliessen. Die Untersuchung der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums sollte einen weiteren Beitrag zu dieser Thematik leisten.

#### *Untersuchungen*

Zur Erörterung der aufgeführten Fragestellung nach dem Zusammenhang zwischen Formaldehydemission und Glaskorrosion wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:



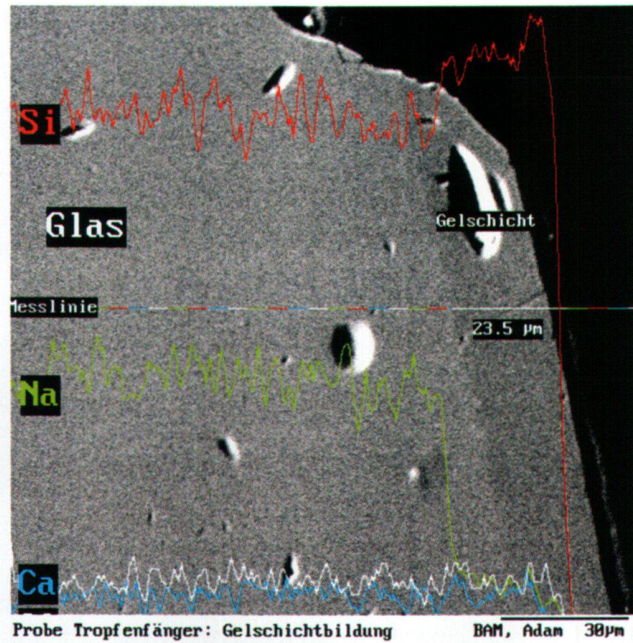


Abb. 18 Schnitt durch eine Glasprobe. Die abfallende grüne Natriumlinie markiert die Grenze zwischen Grundglas und Gelschicht.

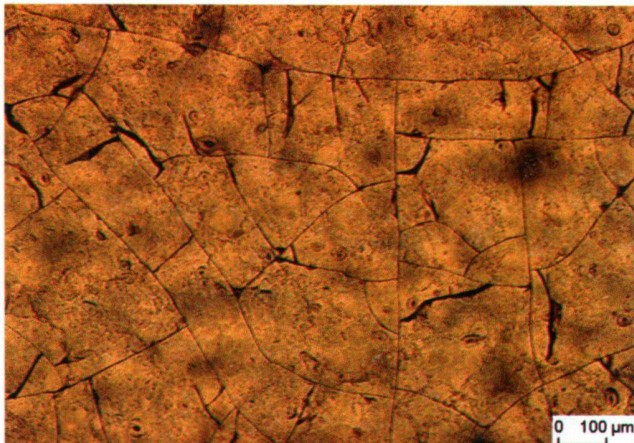


Abb. 19 Rissbildung an bewittertem Modellglas. Der Oberflächenzustand des Sensors wurde am Lichtmikroskop bei einer 100-fachen Standardvergrößerung und polarisiertem Mischlicht erfasst.

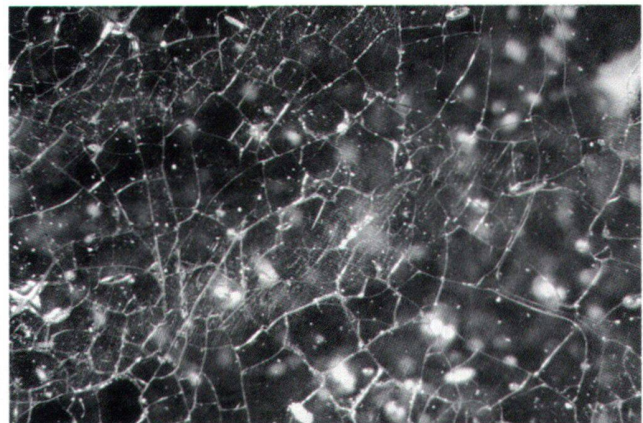


Abb. 20 Rissbildung an korrodiertem Originalglas. Breite des Ausschnitts ca. 7 mm.

*Qualitative Analyse der aufliegenden Kristalle und Ablagerungen mittels Röntgendiffraktion<sup>35</sup> und FT-IR-Spektrometrie<sup>36</sup>*

Die Analysen der Ablagerungen auf den Glasoberflächen zeigten, dass es sich in den meisten Fällen um Substanz-

gemische, vorwiegend Na-Formiate und K-Sulfate handelt. Dies bestätigt Beobachtungen, wonach bei einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit einzelne Substanzen auskristallisieren, während andere noch in gelöstem Zustand vorliegen. Der Nachweis von Formiaten auf der Glasober-



fläche liess auf den Einfluss von Formaldehyd beziehungsweise Ameisensäure schliessen, während die Präsenz von Sulfaten auf den Einfluss schwefelhaltiger Verbindungen, zum Beispiel Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) aus der Luft zurückzuführen ist.

#### *Qualitative und quantitative Analyse der Glaszusammensetzung mittels wellenlängendispersiver Elektronenstrahlmikroskopie<sup>37</sup>*

Um Hinweise auf den Zusammenhang zwischen der Glaszusammensetzung, der Korrosionssensibilität des Glases sowie der Art der aufliegenden Kristalle zu erhalten, wurde die Zusammensetzung von drei Gläsern der Sammlung analysiert.<sup>38</sup> Alle drei Gläser zeigten dicke Gelschichtträger, aus denen Natrium beziehungsweise Kalium ausgelaugt war (Abb. 18).

Die Analysen der Gläser ergaben relativ geringe Gehalte an Erdalkalioxiden, was sich ungünstig auf die Erhaltung der Objekte auswirkt. Ebenso zeigte sich, dass die Gläser einen niedrigen Calciumoxid-Gehalt aufweisen. Dementsprechend zeigte sich, dass das Glas mit dem geringsten Calciumoxid-Gehalt, dem bereits optisch als sehr instabil eingestuft entsprach.

#### *Test zur Korrosivität der verwendeten Spanplatten: Versuch mit Modellgläsern<sup>39</sup>*

Um den Einfluss, der von den verbauten Spanplatten ausgeht, zu untersuchen, wurde ein Versuch mit Modellgläsern durchgeführt. Für diesen Zweck wurden die im Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg entwickelten Modellgläser beziehungsweise Glassensoren eingesetzt.<sup>40</sup> Diese bieten die Möglichkeit der direkten Erfassung der korrosiven Gesamtbelastung durch Schadgase in Ausstellungsräumen, Vitrinen und Depots. Das Glassensor-Prinzip beruht auf der Wechselwirkung eines empfindlichen Modellglases mit definierter Zusammensetzung und seiner Umgebung. Diese Reaktion verursacht eine Veränderung beziehungsweise Korrosion an der Glasoberfläche, deren Grad und Geschwindigkeit von der Gesamtbelastung während der Expositionszeit abhängt.

Für den Versuch wurden jeweils zwei frisch präparierte Modellgläser in zwei Exsikkatoren exponiert, einmal mit der Zugabe des Spanplattenmaterials aus dem Depot und einmal ohne. Die Bewitterung erfolgte über einen Zeitraum von zwei Monaten im Wärmeschrank bei 40° Celsius und 100% relativer Luftfeuchtigkeit.

Die Auswertung der exponierten Sensoren erfolgte mittels Infrarot(IR)-Transmissionsmessungen. Es liess sich nachweisen, dass die unter Zugabe des Spanplattenmaterials bewitterten Sensoren im Vergleich zu den «Blindproben» stärker korrodiert waren. Es hatte sich ein deutliches Rissmuster, das bereits beschriebene «Crizzling», in der Gelschicht ausgebildet. Das Muster entsprach in seinem Gefüge den teilweise auf den Originalen dokumentierten Rissbildern: Es zeigte sich ein ungleichmässig verlaufendes Rissnetzwerk von unterschiedlich dichter Ausprägung (Abb. 19 und Abb. 20).

Diese Veränderungen können auf den Einfluss saurer Schadgase aus dem Spanplattenmaterial zurückgeführt werden. Wie andere Versuche an Modellgläsern zeigten, bildet sich unter alkalischen Bedingungen nur selten eine klar erkennbare Gelschicht oder ein Rissmuster aus.<sup>41</sup>

#### *Fazit – Diskussion der Untersuchungen und Folgerungen*

Welche Schlüsse lassen die Ergebnisse der Analysen und Versuche nun zu?

Eine Antwort auf die anfangs formulierte Fragestellung zu geben, ob die hohe Formaldehydbelastung im Depot zur beschleunigten Korrosion der Gläser beigetragen hat, fiel trotz der durchgeführten Untersuchungen schwer.

Der Hauptgrund dafür liegt in der Tatsache begründet, dass instabile Gläser in verstärkter Masse auf ungünstige Umgebungsbedingungen reagieren und deshalb die Formaldehydbelastung nicht als einziger Faktor für die Korrosion der Gläser gelten kann. Dass zumindest ein Teil der angegriffenen Gläser der Sammlung im Schweizerischen Landesmuseum tatsächlich über eine instabile Zusammensetzung verfügt, machten die Analysen der Glaszusammensetzung an drei Gläsern deutlich.

Fasst man die Ergebnisse der Analysen und Versuche zusammen, dann wird der korrosive Einfluss von Formaldehyd auf die Glasobjekte des Schweizerischen Landesmuseums mehr als wahrscheinlich. Denn zum einen liess sich die Annahme, dass das aus den Spanplatten ausgasende Formaldehyd mit der Glasoberfläche reagiert hat, durch den Nachweis von Formiaten auf einigen Gläsern belegen. Zum anderen hat der durchgeführte Versuch mit Glassensoren als Indiz für einen beschleunigten Korrosionsverlauf zu gelten, da unter Zugabe des Spanplattenmaterials eine verstärkte Korrosion der Modellgläser zu beobachten war. Dies bestätigt, dass das Material auch auf die Originalgläser einen korrosiven Einfluss ausüben konnte.

#### *Die Konservierung der Gläser im Schweizerischen Landesmuseum*

Mit dem Umzug der Gläser in ein neues Depot war ein Schritt in Hinblick auf eine Verbesserung der Aufbewahrungssituation der Gläser geleistet. Eine noch heute gültige Anleitung zur «Behandlung» instabiler Gläser hatte bereits G. Pazaurek gegeben, sie lautet: Schutz vor Feuchtigkeit und Wärme, vor direktem Sonnenlicht und Schmutz.

Aus diesen Forderungen entwickelten sich Ansätze, die Hohlgläser durch das Auftragen eines Schutzüberzuges vor atmosphärischen Einflüssen und der damit einhergehenden Beschleunigung des Korrosionsprozesses zu schützen. Diese sind jedoch bislang gescheitert, da das Auftragen eines Überzuges aufgrund ästhetischer als auch restaurierungsethischer Überlegungen bislang keine zufriedenstellende Alternative darstellt. Für den Erhalt der Gläser bleibt somit die Kontrolle der Umgebungsbe-

dingungen wesentlich. Lediglich die regelmässige Reinigung der Gläser gilt als der einzig zwingend notwendige Arbeitsschritt<sup>42</sup> am Glas selbst. Eine Reinigung der Gläser ist notwendig, um die bereits erläuterte Anreicherung von Salzen und damit die Bildung eines alkalischen auslaugenden Milieus sowie Staubansammlungen an der Glasoberfläche zu verhindern. Aus diesem Grund wurden die Hohlgläser der Sammlung mit handwarmem Wasser gereinigt und mit einer Mischung aus entionisiertem Wasser und Ethanol (1:1) gespült. Weder kurz nach der Reinigung noch während der Lagerung in den folgenden Monaten bei 45–50% relativer Luftfeuchtigkeit und rund 19°C konnte eine neue Schleier- oder Kristallbildung beziehungsweise eine verstärkte Rissbildung beobachtet werden.



Abb. 21 Neue Aufbewahrung der Gläser in emissionsfreien Stahlblechschränken.

Obwohl die Reinigung der Gläser deren Erscheinungsbild verbessert und den fortschreitenden Korrosionsprozess verlangsamt, schützt sie die Gläser nicht vor dem weiteren Zerfall bei erneutem Feuchtigkeitszutritt und unveränderter Schadstoffbelastung.

Als weitere Massnahme stand demzufolge die Schaffung eines kontrollierten beziehungsweise schadstoffarmen und konstanten Klimas im neuen Depot an erster Stelle. Zur Aufbewahrung der Gläser im neuen Depotraum dienen emissionsfreie Stahlblechschränke,<sup>43</sup> deren Regalböden mit einem inerten Polyethylenschaum als Unterlage für die Objekte ausgelegt wurden (Abb. 21).

Allgemein gilt für die Aufbewahrung instabiler Gläser, dass starke Schwankungen sowohl der relativen Luftfeuchtigkeit wie auch der Temperatur unbedingt vermieden werden müssen, da sie zu Spannungen innerhalb der Gelschicht und somit letztlich zur Rissbildung führen können. Für eine konservatorischen Anforderungen entsprechende Aufbewahrung und Ausstellung historischer Gläser werden in der Literatur verschiedene Werte der relativen Luftfeuchtigkeit angegeben. Aus den Empfehlungen wird deutlich, dass die «optimale» relative Luftfeuchtigkeit zur Aufbewahrung bereits korrodierter Gläser in jedem Fall eine Kompromisslösung darstellt, da einerseits eine möglichst niedrige Luftfeuchtigkeit gefordert werden muss, um die weitere Korrosion beziehungsweise die Bildung der Gelschicht zu unterdrücken, andererseits die Atmosphäre aber nicht zu trocken sein darf, um das Austrocknen der Gelschicht und damit die Rissbildung zu verhindern. Aus dargelegten Gründen wurde eine Aufbewahrung bei konstanten 40 bis 45% angestrebt.

Dass sich eine Klimatisierung des Depotraumes den ortsspezifischen Gegebenheiten anpassen muss, versteht sich. Zur Aufrechterhaltung der geforderten klimatischen Bedingungen wird in den trockenen Wintermonaten ein Verdunstungs-Luftbefeuchter eingesetzt. Während der feuchteren Sommermonate gewährleistet der Einsatz eines Luftentfeuchters das geforderte konstante Klima. Der Einsatz von Luftbe- und entfeuchtern stellt unter den gegebenen Bedingungen die einzig praktikable Lösung dar, doch kann dieses sehr wartungsintensive Luftbe- und -entfeuchtungssystem im Depotraum nur mit entsprechendem personellem Aufwand gewährleistet werden und ist deshalb relativ störungsanfällig. Um einen starken Temperaturanstieg innerhalb des Depots durch direkte Sonneneinstrahlung in den Sommermonaten zu verhindern, wurden Stores an den Innenseiten der Fenster angebracht. Die Klimamessung erfolgte mittels Dataloggern (Abb. 21).<sup>44</sup>

Mit diesen letzten Bemerkungen sollte aufgezeigt werden, dass das Wissen um die Ursachen und Behandlungsmöglichkeiten der Hohlglaskorrosion weit fortgeschritten ist, der Umsetzung der geforderten Bedingungen in der Praxis jedoch allzuoft enge Grenzen gesteckt sind. Die von Pazaurek bereits 1903 weitsichtig formulierten Worte zur Konservierung historischer Hohlgläser mögen diese Ausführungen beenden:

«Wir müssen somit zu unserem Leidwesen, die [...] Korrosion alter Gläser als eine unheilbare Krankheit bezeichnen und bei vollständig versagender Therapie wenigstens prophylaktisch vorgehen, indem wir uns grösstmögliche Mühe geben, einerseits krank gewordene Exemplare wenigstens in ihrem gegenwärtigen Zustand zu erhalten und weiteren Verschlimmerungen vorzubeugen und andererseits alle Momente hintanzuhalten, die latente Dispositionen bei scheinbar noch gesunden Gläsern in akute Krankheiten verwandeln könnten.»<sup>45</sup>



## ANMERKUNGEN

- <sup>1</sup> GUSTAV E. PAZAUREK, *Kranke Gläser – eine Untersuchung*, dem internationalen Museumskongreß zu Berlin vom Nordböhmischen Gewerbemuseum gewidmete Publikation, Reichenberg 1903, S. 1.
- <sup>2</sup> ANDREA SCHWARZ, *Aspekte zu Ursachen und Behandlungsmöglichkeiten der Hohlglaskorrosion – dargestellt am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums in Zürich*, unveröffentlichte Diplomarbeit, eingereicht im Studiengang Restaurierung und Konservierung von archäologischen, ethnologischen und kunsthandwerklichen Objekten an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart 2000.
- <sup>3</sup> ROBERT H. BRILL, *Crizzling – a problem in glass conservation*, in: Conservation in Archaeology and the Applied Arts, preprints of the contributions to the Stockholm Congress 1975, N. S. Brommelle und P. Smith (Hrsg.), IIC London 1975, S. 121–134. – ROY NEWTON, *The durability of glass – a review*, in: Glass Technology 26, No. 1, 1985, S. 21–38.
- <sup>4</sup> Die Instabilität vieler Venezianischer Gläser aus dem 16. und 17. Jahrhundert liegt in der Überreinigung der Rohstoffe begründet, da Netzwerkstabilisatoren wie Kalk und Magnesium bei der Reinigung entfernt wurden, siehe hierzu JASON RYAN / DAVID MCPHAIL / PHILIP ROGERS / VICTORIA OAKLEY, *Glass deterioration in the Museums Environment*, in: Chemistry and Industry, July 1993, S. 499.
- <sup>5</sup> JOHANN KUNCKEL, *Ars vitraria experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst* (2. Nachdruck der Ausgabe Frankfurt & Leipzig 1689), Hildesheim/Zürich/New York 1992, S. 309.
- <sup>6</sup> Der Begriff «crizzle» wird bereits seit dem 16. Jahrhundert zur Beschreibung korrodierter Gläser verwendet. Gewöhnlich wurde der Ausdruck benutzt, um ein Aufrauen von Oberflächen oder das Einreißen sonnegebräunter Haut auf Gesicht und Händen zu beschreiben, siehe hierzu JASON RYAN / DAVID MCPHAIL / PHILIP ROGERS / VICTORIA OAKLEY (vgl. Anm. 4), S. 499.
- <sup>7</sup> JAMES FOWLER, *The process of decay in glass*, London 1879.
- <sup>8</sup> Der Begriff «Glaskrankheit» bezeichnet im wesentlichen das Phänomen der Glaskorrosion, das auf die instabile Zusammensetzung historischer Hohlgläser aus dem 16.–19. Jahrhundert zurückzuführen ist. Als «krank» gelten demzufolge all jene Gläser, deren Korrosionsverhalten primär durch ihre instabile Zusammensetzung bzw. schwache chemische Beständigkeit bestimmt wird und erst sekundär in Folge von äusseren Einflüssen ausgelöst wurde.
- <sup>9</sup> GUSTAV E. PAZAUREK (vgl. Anm. 1), S. 8.
- <sup>10</sup> GUSTAV E. PAZAUREK (vgl. Anm. 1), S. 8.
- <sup>11</sup> ROBERT H. BRILL / BEN HANSON / PHILIP M. FENN, *Some miscellaneous thoughts on crizzling*, in: Proceedings of the XVIII Int. Congress on Glass, The American Ceramics Society, San Francisco 1998.
- <sup>12</sup> HANNELORE RÖMICH, *Historic glass and its interaction with the environment*, in: NORMAN H. TENNENT (Hrsg.), *The Conservation of Glass and Ceramics*, London 1999, S. 7.
- <sup>13</sup> Ab einem pH-Wert von 9 kann das Silikatnetzwerk angegriffen werden, siehe hierzu ROY NEWTON (vgl. Anm. 3), S. 26.
- <sup>14</sup> Die Reaktionszone befindet sich demnach zwischen Grundglas und Gelschicht. Die H<sup>+</sup>-Ionen wandern durch die Gelschicht ins Grundglas, während die Alkali- und Erdalkali-Ionen umgekehrt in das umgebende Medium wandern. Zwischen dem H<sup>+</sup>-Ion und dem Si-O-Si-Netzwerk treten keine Reaktionen ein, da die einzelnen Bestandteile so fest in das Netzwerk eingebaut sind, dass für sie praktisch keine Wanderungsmöglichkeit bestehen, siehe hierzu HERMANN KÜHN, *Erhaltung und Pflege von Kunsthandwerken und Antiquitäten*, Band 2, München 1981, S. 404.
- <sup>15</sup> Siehe hierzu den im vorliegenden Heft veröffentlichten Beitrag von CHRISTINE KELLER, «Christoffel Öri det diß Glaß ver Ehren der Zumfft zü Ehren» – Ein seltenes Zunfiglas, gestiftet vom Zürcher Goldschmied Christoph Oeri, oben S. 357–370.
- <sup>16</sup> Schweizerisches Landesmuseum, *Jahresbericht* 1966, S. 30 und 1967, S. 32.
- <sup>17</sup> Formaldehyd (Methylenoxid, CH<sub>2</sub>O) ist ein stechend riechendes, farbloses Gas und gehört zu den chemisch aktivsten Substanzen. Bei Raumtemperatur liegt es im gasförmigen Zustand vor. Ein wichtiges Charakteristikum hinsichtlich seiner Reaktivität mit anderen Materialien ist seine grosse Affinität zu Wasser und die Tendenz, zu Ameisensäure zu oxidieren. Produkte, die Formaldehyd abgeben, enthalten gewöhnlich auch Ameisensäure.
- <sup>18</sup> Formaldehydmonitor 3721, Firma 3M. Der Passivsammler wird über einen definierten Zeitraum ausgelegt, nach abgeschlossener Expositionszeit dicht verschlossen und zur Analyse ins Labor geschickt; die Analyse erfolgte nach Vorschrift von 3M mittels Spektralphotometrie im Labor der Carbotech AG, Eulerstrasse 68, 4051 Basel. – CECILY M. GRZYWACZ / NORMAN H. TENNENT, *Using passive sampling devices to detect pollutants in museum environments*, in: Preprints, ICOM Committee for Conservation, 10<sup>th</sup> Triennial Meeting, Washington, DC, 22–27 August 1993, Paris 1993, S. 610–615.
- <sup>19</sup> Da es sich hierbei um eine Einzelmessung handelt, muss das Ergebnis mit der nötigen Vorsicht interpretiert werden.
- <sup>20</sup> Bei der Holzverarbeitung spielt Formaldehyd eine wichtige Rolle, da formaldehydhaltige Harze als Klebstoffe in Spanplatten, zum Aufleimen von Furnieren und als Lacküberzug dienen. Heutzutage stellt man Spanplatten mit formaldehydfreien Klebern auf Isocyanat-Basis her.
- <sup>21</sup> Mit geringem Materialaufwand und vor allem kostengünstig lässt sich durch den sogenannten Oddy-Test ermitteln, ob ein Material insbesondere auf Metalle korrosiv wirkende Verbindungen abgibt, vgl. hierzu L.R. LEE / DAVID THICKETT, *Selection of materials for the storage and display of museum objects*, British Museum occasional paper 111, London 1996. – Ist bereits bekannt, welche Verbindungen ein Risiko für die Sammlungsobjekte darstellen, so können diese auch mittels spezifischer Nachweise detektiert werden, vgl. hierzu JINPING ZHANG / DAVID THICKETT / LORNA GREEN, *Two Tests for the Detection of Volatile Organic Acids and Formaldehyde*, in: Journal of the American Institute for Conservation 33, 1994, S. 47–53.
- <sup>22</sup> Die zur Beschreibung der Schadensbilder benutzte Terminologie orientierte sich an der bereits 1990 von Oakley publizierten, vgl. hierzu VICTORIA OAKLEY, *Vessel glass deterioration at the Victoria and Albert Museum: Surveying the collection*, in: The Conservator 14, 1990, S. 30–36.
- <sup>23</sup> Einleitend, beginnend, im Anfangsstadium befindlich (engl.).
- <sup>24</sup> STEPHAN ULITZKA, *Schädigung von museal aufbewahrten Gläsern durch die Glaskrankheit und Abhilfemassnahmen*, Kurzfassung des Abschlussberichtes zum Forschungsvorhaben S188, gefördert durch die Industrieforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften III Universität Erlangen-Nürnberg
- <sup>25</sup> CECILY M. GRZYWACZ, *Air quality monitoring*, in: Storage of Natural History Collections: A Preventive Conservation Approach, Vol. 1, R. Carolyn, C.A. Hawks und H. H. Genoways, (Hrsg.), The Society for the Preservation of Natural History Collections, 1995, S. 197–209. – CECILY M. GRZYWACZ / NORMAN H. TENNENT, *Pollution monitoring in*

- storage and display cabinets: Carbonyl pollutant levels in relation to artefact deterioration, in: Preventive Conservation: Practice, Theory and Research, preprints of the contributions to the IIC Ottawa Congress, September 1994, A. Roy und P. Smith (Hrsg.), IIC London, 1994, S. 164–170. – JOHANNA LEISSNER, *Erfassung von Innenraumbelastungen in Museen und historischen Gebäuden*, in: Jahresbericht des Fraunhofer ISC, 1996, S. 62–66. – WOLFGANG MÜLLER (Hrsg.), *Modellhafte Untersuchungen zu Umweltschädigungen in Innenräumen anhand des Grünen Gewölbes*, Forschungsbericht 215 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin 1995, S. 5.
- 26 Anorganische Schadstoffe sind Gase, die im allgemeinen als Luftverunreinigung die Umwelt belasten und in Folge industrieller Prozesse sowie des Kraftfahrzeugverkehrs vor allem in industriellen Ballungsgebieten in erhöhter Konzentration auftreten und ins Innere von Museen gelangen.
- 27 PAMELA HATCHFIELD / JANE CARPENTER, *Formaldehyde – How great is the danger to museums collections?*, Center for Conservation and Technical Studies, Harvard University Art Museum, Cambridge, MA 1987.
- 28 MARGARETA NOCKERT / TOMMY WADSTEN, *Storage of archaeological textile finds in sealed boxes*, in: Studies in Conservation 23, 1978, S. 38–41.
- 29 SOLVEIG SCHMIDT, *Na-Formiatbildung auf Glasoberflächen: Untersuchungen an historischen Glasobjekten*, Berliner Beiträge zur Archäometrie 11, 1992, S. 137–183.
- 30 WOLFGANG MÜLLER (vgl. Anm. 25), S. 5. – WOLFGANG MÜLLER, *Emaillkunstwerke des Grünen Gewölbes – Klima im Museum, Schadstoffe in den Vitrinen, Schäden am Objekt*, in: Restauro, 1999, S. 438–444.
- 31 MONIKA PILZ / CAROLA TROLL, *Einfluss organischer Verbindungen auf die Verwitterung von korrosionsempfindlichen Silicatgläsern und Emails*, erw. Kurzfassung des Vortrages zum Sitzungsprotokoll des Fachausschusses I der DGG, Bronnbach 1998. – CAROLA TROLL, *Untersuchungen zu Schadensphänomenen an Emails und Glasuren*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1998.
- 32 PAMELA HATCHFIELD / JANE CARPENTER (vgl. Anm. 27), S. 16. – MYRIAM DUTZ / KLAUS RUTHENBERG / HANNELORE RÖMICH / RAINER DREWELLO, *Zu den Mechanismen der Einwirkung von organischen Luftschadstoffen auf historische Gläser*, in: «Archäometrie & Denkmalpflege», Kurzberichte 2000, Zusammenfassungen der Vorträge & Poster der Jahrestagung in Dresden, 29.–31. März 2000, S. 113–115.

## DANK

Für die wertvolle Unterstützung während der Diplomarbeit sei an dieser Stelle folgenden Personen herzlich gedankt: Herrn Prof. Dr. G. Eggert und Frau Dipl.-Rest. A. Fischer, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart; Frau Dr. C. Keller, Herrn M. Leuthard, Frau Dipl.-Rest. K. Schmidt-Ott, Herrn Dipl.-Phys. ETH A. Voüte und Frau Dipl.-Geol. S. Herppich, Schweizerisches Landesmuseum, Zürich; Herrn Dr. W. Müller, Bundesanstalt für Materialforschung & -prüfung, Berlin; Herrn Dr. C. Herm, Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft, Zürich; Frau Dr. H. Römich und Frau G. Maas, Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, Bronnbach; Herrn Dr. K. Ruthenberg und Frau Dipl.-Chem. M. Dutz, Physikalisches Institut der Fachhochschule Coburg; Herrn Dr. R. Drewello, Labor im Germanischen Nationalmuseum, Nürnberg; Herrn Dr. U. Schlotzhauer, Bochum; Ein ebenso herzlicher Dank gilt allen ungenannt gebliebenen Mitarbeitenden des Schweizerischen Landesmuseums sowie meiner Familie und meinen Freunden.

- 33 BELÉN COBO DEL ARCO, *Survey of the National Museums of Scotland glass collection*, in: NORMAN H. TENNENT (vgl. Anm. 12), S. 233.
- 34 HERMANN KÜHN (vgl. Anm. 14), S. 281.
- 35 Für die Durchführung und Auswertung der Analysen möchte ich Dipl.-Geol. Susanne Herppich und Dipl.-Phys. ETH Alexander Voüte, Schweizerisches Landesmuseum, Zürich, herzlich danken.
- 36 Für die Durchführung und Auswertung der Analysen möchte ich Dr. Christoph Herm, Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft (Labor und Technologieforschung), Zürich, herzlich danken.
- 37 Für die Durchführung und Auswertung der Analysen möchte ich Dr. Wolfgang Müller und Dipl.-Mineral. Karin Adam, Laboratorium IV.21 «Umwelteinflüsse und Schädigungsmechanismen», Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, herzlich danken.
- 38 Da aufgrund der bereits bestehenden Bruchkanten nur bei diesen drei Gläsern die Möglichkeit der Probenahme gegeben war.
- 39 Für die Modellgläser sowie die Durchführung und Auswertung der Analysen möchte ich Dr. Hannelore Römich und Gabriele Maas, Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Bronnbach, herzlich danken.
- 40 DIETER R. FUCHS, *Glassensoren, Wirkungsdosimeter für die Umweltforschung*, in: Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Spektroskopie Labor 2000, 1994, S. 84–89. – DIETER R. FUCHS / JOHANNA LEISSNER, *Glassensoren erfassen das Schadensrisiko an Kunstobjekten*, in: Restauro 3, 1995, S. 170–173.
- 41 HANNELORE RÖMICH (vgl. Anm. 12), S. 5–14. – HANNELORE RÖMICH, *Laboratory experiments to simulate corrosion on stained glass windows*, in: NORMAN H. TENNENT (vgl. Anm. 12), S. 57–65.
- 42 VICTORIA OAKLEY, *The deterioration of vessel glass*, in: Glass and enamel conservation, Occasional papers 11, 1992, S. 18–22. – VICTORIA OAKLEY, *Five years on: A reassessment of aspects involved in the conservation of glass objects for a new gallery at the Victoria and Albert Museum*, in: NORMAN H. TENNENT (vgl. Anm. 12), S. 217–228.
- 43 Die Stahlblechschränke wurden Holzschränken vorgezogen, obwohl sie die positive Funktion von Holz als Feuchtigkeitspuffer nicht wahrnehmen können.
- 44 Fa. elpro, eco-log.
- 45 GUSTAV E. PAZAUER (vgl. Anm. 1), S. 13.

## ABBILDUNGSNACHWEIS

Abb. 1: Schweizerisches Landesmuseum, Zürich (Photo Donat Stuppan).  
 Abb. 2–17, 20, 21: Autorin.  
 Abb. 18: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Photo Karin Adam).  
 Abb. 19: Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Bronnbach (Photo Gabi Maas).



## ZUSAMMENFASSUNG

Der vorliegende Beitrag basiert auf der Dokumentation des Erhaltungszustandes der Hohlgläser der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums. Dabei wurde deutlich, dass zirka 20% des Sammlungsbestandes ernstzunehmende Anzeichen von Korrosion zeigen. Aufgrund der Tatsache, dass neben einer instabilen Glaszusammensetzung auch äussere Einflüsse die Glaskorrosion beeinflussen können, wurden die Bedingungen im Depot des Museums erfasst. Raumluftmessungen ergaben hohe Formaldehyd-Werte, welche auf die im Depot verwendeten Spanplatten zurückgeführt werden können. Infolge der nachgewiesenen hohen Formaldehydbelastung wurde, in Kombination bekannter Ergebnisse aus der wissenschaftlichen Literatur und mit Hilfe weiterer Untersuchungen, die Frage verfolgt, ob Formaldehyd zur beschleunigten Korrosion der Hohlgläser der Zürcher Sammlung beigetragen haben könnte. Durch qualitative Untersuchungen der Ablagerungen auf den Glasoberflächen konnten Natriumformiate und Kaliumsulfate nachgewiesen werden. Ein unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen mit Modellgläsern durchgeführter Versuch ergab weitere Hinweise auf die Korrosivität der Spanplatten. Analysen der Glaszusammensetzung von drei Gläsern der Sammlung zeigten, dass die Gläser nicht zuletzt auch aufgrund ihrer instabilen Zusammensetzung sehr empfindlich auf ungünstige Umgebungsbedingungen reagieren. Abschliessend werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Aufbewahrungssituation der Objekte, die sich an den Rahmenbedingungen des Museums orientieren, aufgezeigt.

## RÉSUMÉ

Cette contribution se base sur la documentation concernant l'état de conservation des verres creux appartenant à la collection du Musée national suisse. Il en résulte que 20% environ des objets de la collection présentent les signes d'une corrosion avancée. Après avoir établi que non seulement une composition instable du verre, mais également des facteurs extérieurs peuvent entraîner la corrosion du verre, on a évalué les conditions de conservation dans les dépôts du musée. Les mesures effectuées sur l'air ambiant ont révélé des valeurs élevées de formaldéhyde, pouvant être attribuées aux panneaux de particules utilisés dans les dépôts. A partir de cette constatation, ainsi qu'à l'appui de résultats connus publiés dans des ouvrages scientifiques et à l'aide d'autres analyses, on s'est demandé si le formaldéhyde pourrait avoir contribué à accélérer le processus de corrosion des verres creux de la collection zurichoise. Des analyses quantitatives des dépôts formés sur les surfaces des verres ont mis en évidence la présence de formiates de sodium et de sulfates de potassium. Un essai effectué avec des verres-type, dans des conditions d'accélération des réactions, ont révélé d'autres facteurs tendant à prouver le pouvoir de corrosion des panneaux de particules. Des analyses de la composition de trois verres appartenant à la collection ont montré que ces derniers réagissent très sensiblement à des conditions ambiantes défavorables, en raison entre autres de l'instabilité de leur composition. L'étude propose enfin des solutions à même d'améliorer l'état de conservation des objets à partir des conditions-cadre établies par le musée.

## RIASSUNTO

Il presente saggio è stato redatto in seguito ad una ricerca condotta sullo stato di conservazione dei recipienti di vetro appartenenti alla collezione del Museo nazionale svizzero. Detta ricerca ha, infatti, permesso di accertare che circa il 20 per cento dei recipienti di vetro di tale collezione denota gravi segni di corrosione. Sulla base del dato di fatto che la corrosione del vetro è determinata non soltanto dalla sua composizione chimica instabile ma anche da influenze esterne, sono state esaminate le condizioni ambientali vigenti all'interno del deposito del Museo. Rilevamenti dell'aria eseguiti nei locali hanno rivelato la presenza di notevoli carichi di formaldeide, sprigionato dai pannelli truciolati utilizzati nel deposito. In seguito a tale scoperta, ci si è posti la domanda, a cui è stato tentato di rispondere ricorrendo a una combinazione di risultati già conosciuti tratti dalla bibliografia scientifica e all'aiuto di ulteriori indagini, se detta sostanza possa avere contribuito ad accelerare la corrosione dei recipienti appartenenti alla collezione del Museo. Esami qualitativi delle polveri depositate sulle superfici dei recipienti hanno rivelato tracce consistenti di sodioformiato e di solfato di potassio. Un esperimento eseguito inducendo l'acceleramento delle condizioni d'invecchiamento ha fornito ulteriori indicazioni sulla corrosività dei pannelli truciolati. Analisi della composizione chimica di tre recipienti della collezione hanno mostrato che il vetro reagisce, non per ultimo proprio a causa della sua composizione chimica, in maniera molto sensibile a condizioni ambientali poco favorevoli. Il saggio illustra infine le possibilità esistenti, legate alle condizioni ambientali vigenti nel Museo, per migliorare lo stato di conservazione dei recipienti della collezione.

## SUMMARY

This contribution is based on a condition survey of the vessel glass collection of the Swiss National Museum Zurich. In addition to the documentation of the condition of the glass and the environmental conditions in the storage rooms, the current state of research in literature regarding the influence of formaldehyde on glass corrosion is compiled. Measurements of the air in the storage rooms revealed high levels of formaldehyde, which were caused by the chipboard used there. Qualitative analysis of the glass corrosion products revealed sodium formate and potassium sulphate. Simulation with test pieces of glass with defined composition under accelerated ageing conditions gave further indication of the corrosivity of the chipboard. Qualitative analysis of the composition of three items from the collection showed that one cause for their sensitivity towards poor environmental conditions, especially high relative humidity, was their unstable composition. Finally, possibilities for improving the storage conditions, which relate to the overall conditions within the museum, are shown.