BERLINER BEITRÄGE ZUR ARCHÄOMETRIE

2/1977

Berliner Beiträge zur Archäometrie

Band 2

Berlin 1977

Gedruckt mit Mitteln der Stiftung Volkswagenwerk

© Rathgen-Forschungslabor
Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz

ISSN 0344-5089
Satz und Druck: Jürgen Kleindienst · D-1000 Berlin 61

Inhaltsverzeichnis

Vorwort 5
von Josef Riederer

Metallanalysen chinesischer Spiegel 6
von Josef Riederer

Die metallurgische Untersuchung bronzener Schuppenpanzer der Eskimos 17
von Josef Riederer und H. G. Bandi

Die Zusammensetzung der Bronzegeschütze des Heeresgeschichtlichen Museums im Wiener Arsenal 27
von Josef Riederer

Metallanalysen südamerikanischer Geräte und Werkzeuge aus Kupfer und Bronze 41
von Cornelia Blönsch und Josef Riederer

Thermolumineszenzanalytische Feindatierung mamlukischer Wappenschalen 50
von Josef Riederer

Die Technik der Töpfer in Sri Lanka 57
von Josef Riederer

Die Bemalung des Aphaia-Tempels auf Ägina 67
von Josef Riederer

Spurenkundliche Befunde an archäologischen Untersuchungsproben als Forschungs- und Interpretationshilfen 73
von Walter Specht

Die Erkennung von Fälschungen kunst- und kulturgeschichtlicher Objekte aus Bronze und Messing durch naturwissenschaftliche Untersuchungen 85
von Josef Riederer

Die Pflege der Bronzeskulpturen im Freien 96
von Josef Riederer

Die Gefährdung des Reiterstandbildes des Jan Wellem in Düsseldorf durch Umwelteinflüsse 105
von Josef Riederer

Skulpturen aus Eisenwerkstoffen und Aluminium im Freien, Pflege – Korrision – Herstellung 111
von Silvia Friedemann-Kluge

Bibliographie zur Eisenkonservierung 129
von Josef Riederer

Steinzerfall und Denkmalpflege in Sri Lanka 139
von Josef Riederer

Die Erhaltung antiker Bauwerke in Griechenland 146
von Josef Riederer

Informationen:

The 2nd International Symposium on the Deterioration of Building Stones 160

The Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection 170

Deutschsprachige Literatur zur Archäometrie (1976) 176

Deutschsprachige Literatur zur Archäometrie (1977) 180

Vorschau auf den 3. Band 183

Die Gefährdung des Reiterstandbildes des Jan Wellem in Düsseldorf durch Umwelteinflüsse

Josef Riederer, Ratghen-Forschungslabor, Berlin

Zusammenfassung

Die Stadtverwaltung von Düsseldorf veranlaßte eine Untersuchung des Zustandes des 1711 gegossenen Reiterstandbildes des Jan Wellem von Grupello, um gegebenenfalls Maßnahmen zum Schutz vor Umwelteinflüssen einzuleiten. Bemerkenswert ist, daß eine derartige Untersuchung mit derselben Zielsetzung bereits 1882 durchgeführt wurde, wobei sich ergab, daß sich das Standbild in einem sehr zufriedenstellenden Zustand befindet, ohne Korrosionsspuren und von einer grünen Patina bedeckt. Als Ursache wird die Art der Legierung, eine zinkreiche Messingsorte, sowie die relativ häufige Befeuchtung der Oberfläche durch Regen und Rheinnebel angenommen. Die genaue Beschreibung des Zustandes und der Verteilung von dunkler und grüner Patina ermöglicht einen genauen Vergleich mit dem heutigen Zustand mit dem Ergebnis, daß sich der Zustand und das Aussehen des Standbildes des Jan Wellem seit 1888 nicht verändert hat. Von Konservierungsmaßnahmen wurde deshalb abgeraten.

Abstract

The condition of the large bronze monument of Jan Wellem of Grupello, cast in 1711, was examined in order to find out if air pollution has already led to a corrosion of the metal. Such an investigation was already done in 1882. At that time it was found that the monument was in an excellent condition, without any traces of corrosion, covered with a beautiful green patina. The type of alloy, a brass rich in zinc, and the high humidity by rain and fog near the river Rhine seems to be responsable for this good condition. The precise description of the condition of the monument and of the distribution of green and black areas of the patina made it possible to compare it with the actual state. It was found that the condition had not changed since the last examination in 1888. By that it was decided not to do any kind of conservation at the monument.

Résumé

La municipalité de Düsseldorf provoqua une étude de l'état de la statue de Jan Wellem de Grupello, coulée en 1711, afin de prendre, le cas échéant, des mesures de protection contre les influences ambiantes. Un fait remarquable est que, dans le même but, une étude semblable ait été faite en 1882; le résultat en fut, que la statue se trouvait dans un état très satisfaisant, sans traces de corrosion et couverte d'une patine verte. On présume que la cause en était la nature de l'alliage, une sorte de laiton, riche en zinc, de même que l'humidification relativement fréquente de la surface par la pluie et le brouillard rhénan. La description exacte de l'état et de la répartition de patine foncée et verte permet une comparaison précise avec l'état actuel. Le résultat en est, que l'état et l'aspect de la statue de Jan Wellem n'ont pas changé depuis 1888. C'est pourquoi on déconseilla de prendre des mesures de conservation.

1. Das Standbild

Als Gabriel von Grupello am 3. Mai 1695 von Kurfürst Johann Wilhelm von der Pfalz als Hofbildhauer in der Düsseldorfer Residenz angestellt wurde, war die Errichtung eines Reiterstandbildes des Kurfürsten seine wichtigste Aufgabe. 1699 waren die Pläne schon so weit gediehen, daß mit dem Bau einer neuen Gießerei begonnen wurde, da in Düsseldorf die Einrichtungen für

Abb. 1 Das Standbild des Jan Wellem von Grupello auf dem Düsseldorfer Marktplatz

den Guß monumentaler Skulpturen fehlten. 1703 wurden im Auftrag des Kurfürsten 35000 Pfund einer als Arco bezeichneten Messingsorte beschafft, die durch Legieren von schwedischem Kupfer mit Zink aus der Aachener Gegend hergestellt wurde. Nachdem sich Grupello vorher anhand einer Materialprobe von der Qualität des Metalles überzeugt hatte, lieferte ein Aachener Kaufmann das Messing für den Preis von 9740 $^1/_2$ Reichstalern.

1704 hatte Grupello das Wachsmodell des gesamten, als Brunnenanlage konzipierten, Denkmals vollendet. 1710 sollte das Standbild um Weihnachten gegossen werden, doch der Guß mißlang. 1711 wurde der Guß wiederholt, der dann auch gelang. Nähere Angaben über den Guß liegen nicht vor, so daß unklar ist, ob 1711 alle Einzelteile neu gegossen wurden, oder ob vom ersten Guß Teile verwendet wurden, da Uffenbach (1) mitteilt: „Man hat sie (die Statue) schon vor Weynachten gegossen, sie ist aber verunglückt, indem das Pferd nur allein geraten, der Leib des Churfürsten aber hat müssen von Bley daran gesetzt werden." Die Angabe über den Kurfürsten aus Blei ist jedoch unrichtig. 1712 wurde das Standbild auf dem Markt von Düsseldorf aufgestellt. Einzelheiten über den Entwurf und die Herstellung des Standbildes sind bei Herchenbach (2), Kultermann (3) und Delvos (4) zu finden.

Im 18. und 19. Jahrhundert sollte das Denkmal mehrmals abgebaut werden, doch alle Gefahren gingen ohne Schaden vorüber. 1944 wurde es in einem Stollen bei Gerresheim geschützt, so daß es auch den Krieg ohne Beschädigung überstand. Am 21. November 1945 wurde es wieder auf dem Marktplatz aufgestellt.

2. Frühe Berichte über den Zustand des Standbildes

Bedenken, daß Bronzedenkmäler und Bauwerke durch die verunreinigte Luft geschädigt werden könnten, wurden nicht erst in unserer Zeit laut, sondern sehr viel stärker und auch sicher mit mehr Berechtigung sorgte man sich um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts um die Erhaltung der im Freien aufgestellten Bronzeskulpturen. 1863 wurde in Berlin die Patina-Kommission gegründet, die die Aufgabe hatte, zu prüfen, ob das rasche Dunkeln von Bronzen nach der Auf-

stellung eine Folge der Luftverunreinigung sei. In den folgenden 20 Jahren erschienen über 50 Veröffentlichungen, die den Zustand der Bronzen beschreiben und die verschiedenen Verfahren zur Reinigung der verschmutzten Bronzen diskutieren.

Mit dem Standbild des Jan Wellem hat sich Weber (5) 1882 eingehend befaßt, denn im Gegensatz zu allen anderen Bronzedenkmälern, die vor allem aus dem 19. Jahrhundert stammten, zeigte das des Jan Wellem eine ungewöhnlich schöne grüne Patina. Weber neigt dazu, die Art der Legierung für die Patina verantwortlich zu machen, da er Beispiele kannte, wo nebeneinander aufgestellte Bronzeobjekte eine völlig verschiedene Patina entwickelten. Durch Analysen von zahlreichen Bronzen mit unterschiedlicher Patina fand Weber, daß sich ein erhöhter Zinkgehalt nachteilig auf die Patina auswirkt. Weber war damals recht erstaunt, als die Analyse des Jan Wellem eine sehr zinkreiche Legierung ergab. Die durchaus zeitgemäße Beschreibung des Zustandes des Denkmals und die Erklärung der grünen Patina durch Weber in Dinglers Polytechnischem Journal, Band 245, Jahrgang 1882, auf den Seiten 178 und 179 lautet:

Unter besonders günstigen Umständen kann, wie bei Gebrauchsgegenständen aus Messing, auch bei Statuen, welche reichlich Zink enthalten, der zuerst entstehende schwarze Beschlag zum Theil zu einer grünen, darüber in größerer oder geringerer Ausdehnung ausgebreiteten Deckschicht sich umbilden. Ein höchst lehrreiches Beispiel dieser Art ist das Standbild des Kurfürsten *Johann Wilhelm* auf dem Markte zu Düsseldorf (1711 errichtet). Große Flächen des Denkmals sind mit grüner, leuchtender Patina überkleidet, so das Gesicht, die Brust und die Arme des Reiters, desgleichen der breite Rücken des Pferdes, dessen Kopf und ein Theil des Halses. Dunkle Oxydschichten dagegen bedecken den Rücken des Reiters, theilweise auch den Bauch des Pferdes und an dem wuchtigen, die Sohlplatte berührenden Schweife wechseln grüne und dunkle Schichten vielfach ab. Es hat die grüne Patina augenfällig am schönsten an den vom Regen direkt getroffenen, insbesondere an solchen Stellen sich entwickelt, wo wegen deren Lage und Neigung nasse Niederschläge längere Zeit sich erhalten konnten. Dunkel sind dagegen die geschützt gelegenen Stellen, so die Rückenfläche des Reiters und der Bauch des Pferdes. Diese Patina hat einen etwas helleren, lichteren Farbenton als die des *Kurfürsten*-Denkmals zu Berlin, deren Colorit an Malachit erinnert.

Dem Hrn. Oberbürgermeister *Becker* ist der Verfasser zu großem Danke dafür verpflichtet, daß derselbe gütigst ihm die Entnahme einer Probe gewährte, welche die Analyse dieses Metalles ermöglichte. Ihr Ergebnis hat auf die Gestaltung, auf den Aufbau dieser Untersuchung einen wesentlichen Einfluß ausgeübt und zu mancherlei neuen Gesichtspunkten geführt.

Das Metall ist messinggelb, ziemlich hart und dabei spröde. Die Analyse ergab:

Kupfer	71,74
Zink	25,58
Zinn	2,37
Blei	0,91
	100,60

Die Legierung enthält also eine sehr erhebliche Menge Zink. Trotzdem hat eine so schöne und dabei über so große Flächen verbreitete Patina sich entfaltet. Ihr Auftreten ist als überraschend zu bezeichnen und ist der Grund der Erscheinung in dafür besonders günstigen atmosphärischen Umständen zu erblicken. Die Statue befindet sich nämlich in nur geringer Entfernung vom Ufer des Rheins. Die durch die große Wasserfläche bedingte vermehrte Luftfeuchtigkeit des Ufergebietes, die feinen Niederschläge, welche aus den Rheinnebeln entstehen, dürften als die hier namentlich wirksamen Ursachen der Oxydation der schwarzen Oberflächen anzusehen sein; denn dieselbe ist, wie erwähnt, an denjenigen Stellen wesentlich weniger verändert, welche vor dem Regen geschützter liegen und an denen Feuchtigkeit, ihrer Neigung wegen, nicht haftet. So günstige Umstände walten im Inneren vieler anderer großer Städte nicht häufig oft. Der lichtere Ton der Patina erklärt sich aus dem Eingehen des Zinkoxydes in dieselbe.

3. Die Untersuchung des derzeitigen Zustandes

Zur Beurteilung der Gefährdung von Bronzen durch Umwelteinflüsse ist es notwendig, die Zusammensetzung der Legierung zu kennen. Aufgrund der Erfahrungen aus einem Forschungsauftrag des Ratghen-Forschungslabors über die Einwirkung korrodierender Luftverunreinigungen auf Bronze wissen wir, daß zinkreiche Bronzen und Messing sehr lange brauchen, ehe sich aus den schwarzen Oxidationsschichten grüne Patinaverbindungen, in der Regel basische Kupfersulfate, entwickeln, während reines Kupfer, z. B. bei Kupferdächern bereits nach fünf bis zehn Jahren eine grüne Patina zeigt. Der Vorteil zinkhaltiger Legierungen ist ihre größere Korrosionsbeständigkeit gegenüber den reinen Zinnbronzen. Bleigehalte in der Bronze wirken sich überaus schädlich aus, da das Blei rascher in Bleisulfat umgewandelt und vom Regen ausgewaschen wird.

Vom Jan Wellem wissen wir aus Archivunterlagen, daß er aus Arco, einer Legierung aus schwedischem Kupfer mit Aachener Zink gegossen wurde. Von Weber liegt die Analyse der Legierung vor, nach der sie rund 71,5 % Kupfer, 25,5 % Zink, 2 % Zinn und 1 % Blei enthält.*

* Eigene Analysen ergaben folgende Prozentgehalte:

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Nickel	Silber	Summe
Satteldecke	74,7	1,2	0,6	22,70	0,210	0,023	0,055	99,496
Schwanz des Pferdes, unten	71,5	1,7	0,8	26,00	0,152	0,022	0,062	100,236
Pferd Hinterbein	74,5	1,4	0,9	23,20	0,210	0,025	0,079	100,314
Jan Wellem rechter Fuß	75,2	1,2	0,8	22,70	0,186	0,026	0,116	100,228
Schwanz des Pferdes, oben	70,0	1,5	1,0	27,60	0,167	0,022	0,082	100,371

Derartige Legierungen sind im Freien korrosionsbeständig. Die Patina entwickelt sich auf solchen kupferreichen Messingsorten aufgrund des Metallgefüges als homogene, ebene Schicht, während sie bei Gußbronzen, die im allgemeinen aus zwei innig verwachsenen Gefügeteilen bestehen, einen dieser Anteile bevorzugt zersetzt, so daß narbige Oberteile entstehen. Von der Legierung her bestehen somit keine Bedenken, daß das Standbild des Jan Wellem durch luftverunreinigende Stoffe Schaden erleidet.

Diese Erfahrung wird durch den Befund am Objekt bestätigt. Auch heute gleicht er in der Verteilung der überwiegend grünen Flächen und der dunklen Partien im Regenschatten dem von Weber beschriebenen Bild. An den vom Regen getroffenen Partien und an den Stellen, die vom ablaufenden Regenwasser getroffen werden, ist das Metall von einer ca. 0,5 mm starken grünen Patinaschicht bedeckt. Bei der Patina handelt es sich um das basische Kupfersulfat Brochantit $CuSO_4.Cu(OH)_2$, das sich gewöhnlich auf Bronzen im Stadtbereich bildet. Diese Sulfatbildung ist nicht negativ zu beurteilen, da sie, abgesehen von der ansprechenden farblichen Wirkung auch eine besondere Schutzfunktion ausübt, da die Korrosion von Kupferlegierungen nach dem parabolischen Zeitgesetz, d. h. anfangs sehr rasch und dann immer langsamer werdend, abläuft. Wenn die Patinaschicht nach einigen Jahrzehnten eine Dicke von etwa 0,5 mm erreicht hat, erfolgt keine Korrosion mehr.

Die im Witterungsschatten liegenden Partien des Jan Wellem sind von dünnen Schmutzkrusten bedeckt. Am stärksten sind diese Krusten dort, wo sie nie vom Regen abgewaschen werden, z. B. in Vertiefungen an Unterseiten. Diese Krusten bestehen zum größten Teil aus anorganischen Komponenten, vor allem Gips und Silikate, während der Anteil an Ruß und organischem Material recht gering ist. Aufgrund der Zusammensetzung dieser Krusten ist eine korrodierende Wirkung nicht gegeben.

4. Die zukünftige Pflege

Die Untersuchung des Standbildes des Jan Wellem auf dem Düsseldorfer Marktplatz hat ergeben, daß er sich in einem tadellosen Zustand befindet und mit Recht zu den am besten erhaltenen Bronzedenkmälern Deutschlands gezählt werden kann. Deshalb ist ein konservatorischer Eingriff zur Reinigung oder zum Schutz der Oberfläche nicht notwendig und auch nicht ratsam. Bei dem Standbild des Jan Wellem treffen in sehr vorteilhafter Weise mehrere Faktoren zusammen, die für den guten Erhaltungszustand verantwortlich sind: die Art der Legierung, das Gefüge des Metalles, möglicherweise auch die Art der originalen Bearbeitung durch Grupello, dann aber auch die reinigende Wirkung des Regens.

Da durch die inzwischen in Kraft getretenen und für die nächste Zeit vorgesehenen Gesetze zur Luftreinhaltung in Düsseldorf ein weiterer Rückgang schädigender Emissionen – von denen für das Bronzedenkmal nur Staub und Ruß Bedeutung haben – zu erwarten ist, besteht auch von dieser Seite her keine Gefahr.

5. Die Pflege der anderen Bronzedenkmäler

Die Untersuchungen des Ratghen-Forschungslabors haben ergeben, daß gasförmige Luftverunreinigungen in Zusammenwirken mit der Luftfeuchtigkeit Bronzen nur dann verstärkt korrodieren können, wenn die Legierung stark bleihaltig ist. Solche Legierungen wurden im 16. und 17. Jahrhundert verwendet (Lit. 6, 7), bei den Denkmälern des 19. Jahrhunderts kommen Bronzen mit höheren Bleigehalten nicht mehr vor. Nachteilig sind dagegen die schwarzen Schmutzkrusten, da sie den Denkmälern erstens ein ungepflegtes Aussehen verleihen und zweitens bei einem hohen Rußanteil der Schmutzkrusten eine punktförmige Lochfraßkorrosion erfolgen kann, die das Metall zwar nicht durchlöchern, aber doch oberflächlich aufrauhen kann. Deshalb soll die Oberfläche der Bronzedenkmäler von diesen Krusten befreit werden. Die Entfernung der stärkeren Krusten, die sich im Laufe von Jahrzehnten gebildet haben, geschieht am schonendsten mechanisch durch Abheben mit dem Skalpell oder durch Abbürsten, je nach Härte der Kruste. Zur weiteren Pflege genügt es, die Bronzen hin und wieder abzuspritzen. Diese Arbeit wird in München von städtischen Arbeitern, in Augsburg von der Feuerwehr ausgeführt. Eine zweimalige Reinigung pro Jahr erscheint ausreichend. Auf keinen Fall dürfen zur Reinigung Säuren verwandt werden, da diese das Metall stark korrodieren und das Gefüge für weitere Angriffe öffnen.

Eine Imprägnierung der Oberfläche ist nicht ratsam, da Wachsüberzüge nur kurzdauernd wirksam sind und wie am Lehmbruck-Museum in Duisburg alle zwei Monate abgewaschen und erneuert werden müssen. Dadurch wird zwar ein optimaler Schutz erreicht, der Aufwand ist jedoch für Denkmäler im allgemeinen zu groß. Kunstharzbeschichtungen sind nur bei neuen Skulpturen sinnvoll, deren Oberfläche noch nicht stark oxidiert ist. Über die für den Oberflächenschutz zu verwendenden Materialien liegen inzwischen umfangreiche Erfahrungen vor (Lit. 8, 9, 10), die zeigen, daß die regelmäßige Pflege auch mit schonenden Mitteln ein ansprechendes Aussehen der Bronzen erreichen kann.

Literatur

1 Uffenbach: Merkwürdige Reisen durch Niedersachsen, Holland und Engelland. Ulm 1754, III, S. 725

2 Herschenbach, W.: Gabriel von Grupello und seine Reiterstatue auf dem Gemüsemarkt in Düsseldorf. Monatsschr. f. d. Gesch. u. Altertumskunde v. Düsseldorf u. Umgebung, Düsseldorf 1882

3 Kultermann, U.: Gabriel Grupello. Deutsch. Verl. f. Kunstwissenschaft, Berlin 1968

4 Delvos: Geschichte der Düsseldorfer Denkmäler, Gedenktafeln und Brunnen. Düsseldorf 1938

5 Weber: Über Patinabildung. Dinglers Polytechn. Journ. 245, S. 86–91, 125–131, 176 bis 183, 256–264, 1882

6 Riederer, Josef: Korrosionsschäden an Bronzedenkmälern der Münchner Residenz. Deutsche Kunst und Denkmalpflege, 30, 49–56, 1972

7 Riederer, J.: Die Konservierung von Bronzeskulpturen. Maltechnik-Restauro, 1, S. 40/41, 1972

8 Riederer, J.: Schäden an Kunstdenkmälern, ihre Vermeidung durch regelmäßige Pflege. Das Gebäudereiniger-Handwerk, H. 7 u. 8, S. 4–10, 1972

9 Riederer, J.: Korrosionsschäden an Bronzeplastiken. Werkstoffe und Korrosion, 23, No. 12, 1097–1100, 1972

10 Riederer, J.: Corrosion Damage on Bronze Sculptures. ICOM Conference Papers, Madrid 1972