

Abschlussbericht

Dosis und Auswirkung anthropogener Schadstoffe in Vitrinen (DoAaSch)

Untersuchung des Stofftransports in der Gasphase für die Optimierung passiver Ausstellungsvitrinen zur Erhaltung von Kulturgut.

Stefan Röhrs, Amelie Stahlbuhk, Christina Hinterleitner, Mathilde Schulze, Michael Steiger und Stefan Simon

Antragsteller:

Prof. Dr. Stefan Simon und Dr. Stefan Röhrs
Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin
Stiftung Preußischer Kulturbesitz
Schloßstr. 1A, 14059 Berlin



Rathgen-Forschungslabor
Staatliche Museen zu Berlin

Kooperationspartner:

Prof. Dr. Michael Steiger
Universität Hamburg, Fachbereich Chemie
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

DBU Projekt AZ 37734/01

Beginn: 18.10.2021, Laufzeit: 45 Monate

Berlin, 2025



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Anlass und Zielsetzung des Projekts	2
3. Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden	7
3.1 Befragung der Fach-Community als Entscheidungshilfe zu Auswahl einiger Sorbentien	7
3.2 Untersuchung unter idealisierten Bedingungen	9
3.2.1 Untersuchung der Essigsäureaufnahme verschiedener Sorbentien unter idealisierten Bedingungen	9
3.2.2 Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäure mittels TG-MS	11
3.2.3 Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit	12
3.2.4 Untersuchung der Essigsäureaufnahme von Kalkprüfkörpern, Steinen und Metallen	12
3.2.5 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Metalle in Essigsäureatmosphäre	13
3.2.6 Schädigungszyklen mit Acetat-Salzen	13
3.2.7 Untersuchung von Phasenübergängen und Modellierung von Phasengleichgewichten mit Relevanz für acetat- und formiathaltige Korrosionsprodukte	14
3.3 Untersuchungen in Emissionsprüfkammern	14
3.3.1 Beschreibung der Emissionsprüfkammern	14
3.3.2 Quantifizierung der Essigsäure in Luftproben	18
3.4 Untersuchungen in Vitrinen als Simulation von Realbedingungen	18
3.4.1 Beschreibung der Vitrinen	18
3.4.2 Sensoren für die Bestimmung der Luftfeuchte in den Vitrinen	21
3.4.3 Bestimmung der Luftwechselrate der Vitrinen	23
3.4.4 Bestimmung des Stofftransportes (Feuchte) zwischen Technikfach und Präsentationsraum	24
3.4.5 Bestimmung des Stofftransportes (Essigsäure) zwischen Technikfach und Präsentationsraum	25
4. Ergebnisse und deren Diskussion	27
4.1 Untersuchung der Essigsäureaufnahme verschiedener Sorbentien unter idealisierten Bedingungen	27
4.1.1 Aktivkohlepulver	27
4.1.2 Aktivkohlegranulat	27
4.1.3 Aktivkohlepulver mit alkalischer Imprägnierung	27
4.1.4 Aktivkohlevlies ohne und mit alkalischer Imprägnierung	28
4.1.5 Molekularsieb 13X	29
4.1.6 Silicagel (ProSorb)	29
4.1.7 Cellulose-basiertes Granulat (Adsorbi)	30
4.1.8 MOF MIL100 Pulver und Papier	31
4.1.9 Kaliumcarbonat kristallin (feine und grobe Körnung)	32

4.1.10 Kaliumcarbonat-Lösung	33
4.2 Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäuremenge	33
4.3 Depositionsgeschwindigkeit der Essigsäure zu den verschiedenen Sorbentien	38
4.4 Untersuchung der Essigsäure-Aufnahme von Kalkprüfkörpern, Steinen und Metallen	41
4.4.1 Kalkprüfkörper und Steine	41
4.4.2 Metalle	46
4.5 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Metalle	52
4.6 Schädigungszyklen mit Acetatsalzen	56
4.7 Untersuchung von Phasenübergängen und Modellierung von Phasengleichgewichten mit Relevanz für formiat- und acetaethaltige Korrosionsprodukte	58
4.7.1 Binäre Systeme	59
4.7.2 Ternäre Mischungen	61
4.8 Untersuchung zur Reduktion der Essigsäurekonzentration in der Luft verschiedener Sorbentien unter passiven Bedingungen	64
4.9 Luftwechsel der Vitrinen	66
4.9.1 Tischvitrine	66
4.9.2 Sockelvitrine	66
4.10 Korrosionslogger	67
4.11 Kombinierte Untersuchungen an Vitrinen und Emissionskammer	68
4.11.1 Stofftransport (Feuchte) in Abhängigkeit des Öffnungsgrades	68
4.11.2 Stofftransport (Essigsäure) in Abhängigkeit des Öffnungsgrades	71
4.12 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	74
4.12.1 Handlungsempfehlung für Vitrinen - Öffnungsgrad zwischen Technikfach und Präsentationsraum	75
4.12.2 Handlungsempfehlung für Vitrinen - Abschätzung Stofftransport zwischen Technikfach und Präsentationsraum	76
5. Bewertung des Projektverlaufs und der Projektzielerreichung	78
5.1 Reflexion der Zielerreichung	78
5.2 Herausforderungen im Projektablauf	79
5.3 Grenzen der Studie und weitere Forschungsfragen	79
6. Öffentlichkeitsarbeit	81
6.1 Abschlusstagung	81
6.2 Vorträge, national und international	81
6.3 Publikationen	82
7. Literaturangaben	83
8. Abbildungsverzeichnis	87
9. Tabellenverzeichnis	91

1. Zusammenfassung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Projekt befasste sich mit der Essigsäureaufnahme durch verschiedene Sorbentien und Objektmaterialien sowie dem Einfluss der Vitrineneigenschaften auf die Wirksamkeit der Mitigationsmaßnahme, wobei insbesondere die Größe der Austauschfläche zwischen Präsentationsraum und Technikfach betrachtet wurde. Essigsäure wurde dabei als ein häufig vorkommender anthropogener Schadstoff modellhaft betrachtet.

Eine Teilaufgabe des Projekts war die Untersuchung und Quantifizierung der Essigsäureaufnahme von in der Praxis relevanten Sorptionsmaterialien (u.a. Aktivkohlen, Silicagel, cellulosebasiertes Granulat, MOF MIL-100, Kaliumcarbonat) unter idealisierten Bedingungen in Exsikkatoren. Die gravimetrische Untersuchung verschiedener Sorbentien zeigte, dass die aufgenommene Masse und der zeitliche Verlauf vom Material, der Essigsäurekonzentration, der Schichtdicke sowie Diffusionsprozessen beeinflusst wird, wobei letztere meist in Gegenwart von Essigsäure stärker ausgeprägt sind. Die tatsächliche Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäure erfolgte mittels Thermogravimetrie und Massenspektrometrie und ergab, dass alle untersuchten Materialien außer dem Molekularsieb 13X Essigsäure aufnehmen. Jedoch fällt die Reihenfolge der Performance der verschiedenen, effektiven Materialien je nach gewählter Einheit (bezogen auf die Masse, die exponierte Oberfläche oder das Volumen) unterschiedlich aus. Da sowohl Oberfläche, Masse und Probendicke berücksichtigt werden, wurde die auf das Volumen bezogene Angabe als repräsentativste für den Einsatz der Materialien in Museumsvitrinen eingestuft. Dabei schnitten das *metal organic framework* MOF MIL-100 und kristallines Kaliumcarbonat zwar am besten ab, nichtsdestotrotz konnten auch die anderen Materialien wie die verschiedenen Aktivkohletypen erfolgreich Essigsäure aufnehmen.

Auch in der Bewertung der Eignung der ausgewählten Materialien hinsichtlich der Depositionsgeschwindigkeit der Essigsäure stellte sich heraus, dass die alleinige Berücksichtigung der exponierten Oberfläche und Masse für Proben unterschiedlicher, begrenzter Dimensionen nicht ausreichend ist, da sowohl die Affinität als auch die Fähigkeit, in die Tiefe des Materials einzudringen, eine wichtige Rolle spielen. Da somit die Vernachlässigung der Probendicke zu einer Unterrepräsentation dünner Materialien führt, wurde die volumenspezifische Depositionsgeschwindigkeit eingeführt, die den Fluss der Essigsäure auf das Material in Relation zur Konzentration und zum Volumen setzt. Die anfänglichen Werte dieser Größe geben die Affinität des Materials für Essigsäure wieder, und damit, wie schnell der Schadstoff abgefangen werden kann; die insgesamt aufgenommene Essigsäuremenge gibt Informationen über die Kapazität. Beide Größen sind bei der Wahl geeigneter Sorbentien zu beachten. So muss die Affinität größer sein als die der ausgestellten und zu schützenden Exponate, während die Kapazität hinsichtlich der einzusetzenden Sorbentienmenge und Dimension zu berücksichtigen ist.

Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen porösen Objektmaterialien und Metallen unter den gleichen, idealisierten Bedingungen ergaben, dass alle untersuchten und wirksamen Sorptionsmittel in der gleichen Zeit sowohl mehr Essigsäure aufnehmen als auch eine höhere Affinität, somit höhere (volumenbezogene) Depositionsgeschwindigkeiten aufweisen. Folglich können sie, zumindest unter den idealisierten Bedingungen, erfolgreich zum Schutz der Materialien eingesetzt werden, vorausgesetzt es erfolgt ein Austausch der Sorbentien bevor ihre Kapazität erschöpft ist.

Insbesondere mit Bezug auf die Glas- beziehungsweise glasinduzierte Metallkorrosion beschäftigten sich weitere Experimente mit dem Korrosionsverhalten verschiedener Metalle in Kontakt mit Kalium- und Natriumacetat-Lösungen. Zudem wurden Phasengleichgewichte einiger relevanter Systeme mittels dynamischer Wasserdampfsorption untersucht und modelliert. Berücksichtigt wurden die Systeme des Natrium- und Kaliumformiats und -acetats sowie ternäre Mischungen.

Die Parametrisierung war für einige Systeme, bei denen sehr hohe Lösungskonzentrationen erreicht werden, erschwert. Für andere Systeme konnten hingegen Daten erarbeitet werden, anhand derer kritische Bereiche der relativen Luftfeuchtigkeit für Phasenumwandlungen oder Kristallisationsfeuchten ermittelt werden können. Letztlich wurde auch die Materialschädigung von Acetatsalzen durch zyklische Kristallisationsversuche mit imprägnierten Sandsteinen untersucht. Dort zeigte sich zumindest Kaliumacetat als stark materialschädigend.

Sieben Sorptionsmittel wurden zusätzlich auf ihre Wirksamkeit zur Reduktion der Essigsäurekonzentration unter passiven Bedingungen untersucht, wie sie typischerweise in Museumsvitrinen vorliegen. Die Versuche erfolgten in Emissionsprüfkammern, um konstante und vergleichbare Bedingungen sicherzustellen, wobei die Prüfparameter so modifiziert wurden, dass sie die Bedingungen einer Vitrine im Sinne der Unterteilung in Präsentationsraum und Technikfach nachbildet. Die Ergebnisse in der Emissionskammer zeigen, dass alle hier getesteten Sorbentien grundsätzlich für diesen Einsatz ohne aktive Luftumwälzung geeignet sind.

Experimente zum passiven Stofftransport erfolgten neben den Versuchen in den Emissionsprüfkammern ebenfalls in Modellvitrinen. Analysiert wurde insbesondere, inwiefern bauliche Modifikationen der Vitrine den Austauschprozess zwischen dem Präsentationsraum und Technikfach beeinflussen. Ziel war es, den Stofftransport innerhalb passiver Vitrinen zu optimieren und dadurch sowohl deren Effektivität als auch die Wirksamkeit von Sorbentien zu verbessern. Die Größe der offenen Austauschfläche zwischen Präsentationsraum und Technikfach, wurde daher zwischen 0,25 % bis 25 % variiert.

Die Austauschgeschwindigkeiten wurden in zwei analogen Versuchsaufbauten untersucht. Zum einen wurde mit einer kontinuierlichen Essigsäurequelle im Präsentationsraum und Sorbens im Technikfach die Essigsäurereduktion mittels Luftproben und TDS-GC-MS ermittelt und somit die Effektivität des Stofftransports der Essigsäure durch die Austauschfläche bestimmt. Zum anderen nach Einbringen von Trockenmitteln in Präsentationsraum bzw. Technikfach mit Feuchtigkeitslogger die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich die relative Luftfeuchtigkeit zwischen den beiden Volumina ausgleicht.

Sowohl bei den Untersuchungen zum Stofftransport von Essigsäure und Feuchte in den Emissionsprüfkammern als auch in den Vitrinen zeigte sich, wie zu erwarten war, dass eine größere Austauschfläche zu einem Angleich der Essigsäurekonzentration in den Luftvolumen im Präsentations- und Technikfach führte. Mit abnehmendem Öffnungsgrad nahm der Stofftransport ab, was sich in zunehmenden Konzentrationsunterschieden zwischen den Kompartimenten zeigte. Der Öffnungsgrad von 10 % scheint ein guter Kompromiss zu sein zwischen mechanischer Geschlossenheit des Trennbodens, bei gleichzeitig ausreichender Permeabilität. Bei dem geringsten Öffnungsgrad von 0,25 % konnte innerhalb des untersuchten Zeitraums von 14 Tagen nahezu kein Effekt des Sorbens im Technikfach festgestellt werden.

2. Anlass und Zielsetzung des Projekts

Das Projekt „Dosis und Auswirkung anthropogener Schadstoffe in Vitrinen“ beschäftigt sich mit der potenziellen Gefahr musealer Ausstellungsobjekte durch anthropogene Schadstoffe in Abhängigkeit der Bauweise der Vitrine und verschiedener Schadstoffsorbentien.

Da Korrosionsprozesse an Museumsobjekten in Vitrinen häufig durch Essigsäure initiiert werden und Essigsäure in vielen Vitrinen stark angereichert ist, liegt der Fokus dieses Vorhabens auf dem Schadstoff Essigsäure. Die Problematik der Korrosion von verschiedenen Materialien durch eine erhöhte Essigsäurekonzentration in der Ausstellungsumgebung ist seit langem bekannt (z.B. Byne's disease). Betroffen sind Objekte aus verschiedenen Metallen, aus porösen, kalkhaltigen Materialien oder aus Glas (Eggert & Fischer, 2022; Fischer et al., 2018; Gibson et al., 1997a;

Halsberghe et al., 2005; Royce et al., 2023). Aber auch Objekte aus organischen Materialien können von der organischen Säure geschädigt werden (Dupont & Tetreault, 2000; Novak et al., 2025). Durch verschiedene nachgewiesene Mechanismen kommt es bei der Reaktion der Essigsäure am Objekt zur Bildung von Korrosionsprodukten, womit eine Materialschädigung einhergeht.

Vitrinen sollen Ausstellungsobjekten in vielerlei Hinsicht Schutz bieten – Schutz vor Diebstahl, Vandalismus oder Schmutz, aber auch vor ungeeigneten klimatischen Bedingungen insbesondere bei der relativen Luftfeuchtigkeit. Zum Schutz vor Luftfeuchteschwankungen werden besonders luftdichte Vitrinen verwendet. Hohe Dichtheit senkt auch das Risiko der Infiltration externer Schadstoffe, erhöht aber das Risiko interner Schadstoffakkumulation aus Objekten oder Vitrinenmaterial. Daher sollten emissionsarme Materialien verwendet und Materialprüfungen (z.B. Emissionstests, Oddy-Tests) durchgeführt werden. Die Bedingungen in der Vitrine müssen so inert wie möglich sein, so dass reaktive Verbindungen ausgeschlossen werden können. Zu diesen reaktiven Verbindungen gehören verschiedene anthropogene Schadstoffe, beispielsweise Ozon, Schwefeldioxid, Stickoxide oder kurzkettige Carbonsäuren wie Ameisen- oder Essigsäure aber auch länger-kettige VOCs insbesondere C6 bis C16, zyklische Siloxane, Oxime und Piperidinderivate. Geringe Luftwechselraten der Vitrinen zur Erhaltung eines Mikroklimas erlauben die Anreicherung von Schadstoffen durch die der Vitrine inhärenten Quellen. Materialien, die für die Konstruktion der Vitrinen verwendet wurden, können zu hohen Essigsäurekonzentrationen führen, darunter insbesondere Holz (Smedemark et al., 2020), aber auch Silikon oder Lacke. Auch Agenzien aus Altrestaurierungen können zur Emission von Essigsäure beitragen (Steger et al., 2022). Da selbst durch eine sorgsame Materialauswahl für die Vitrine Schadstoffe in der Vitrine nie mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, soll die Vitrine Schutzmaßnahmen ermöglichen, die trotz geringer Luftwechselraten die Essigsäure- oder andere Schadstoffkonzentration in den Vitrinen herab-senken. Daher sollen idealerweise systematisch geeignete Technikfächer zum Einbringen von Schadstoffsorbentien vorgesehen werden. Bei Museumsvitrinen können aktive und passive Vitri-nen unterschieden werden, wobei passive auf den Einsatz von aktiven mechanischen Lüftungen und Konditionierungen verzichten. Sie sind aus ökonomischer Sicht und aus Nachhaltigkeitsgrün-den aktiven Vitrinen vorzuziehen. Zudem ist die Gefahr von Havarien durch ausfallende Technik geringer. Die zwei Bereiche der passiven Vitrine umfassen den Präsentationsraum, der die auszu-stellenden Objekte beherbergt, und das Technikfach (ggf. eins von mehreren Technikfächern) in das Substanzen zur Stabilisierung der Luftfeuchtigkeit oder zum Abfangen von Schadstoffen ein-gebracht werden können. Dieses Fach befindet sich in der Regel unterhalb des Präsentations-raums und ist für Besuchende nicht sichtbar – nicht zuletzt aus ästhetischen Gründen sind die beiden Fächer nur über kleine Schlitze und Öffnungen miteinander verbunden. Die kleine Aus-tauschfläche führt jedoch zu einem eingeschränkten Stofftransport, so dass die Einstellung eines Stoffgleichgewichts verlangsamt wird und letztlich die Effizienz der eingebrachten Materialien zur Schadstoffreduktion stark beeinträchtigt, obwohl die Sorbentien generell eine höhere Depositionsgeschwindigkeit gegenüber den Schadstoffen aufweisen mögen als die Exponate. Es ist somit möglich, dass trotz durchgeführter Schutzmaßnahme weiterhin hohe Schadstoffkonzentrationen im Präsentationsraum vorliegen.

Das Vorhaben fokussiert sich auf Essigsäure als weitverbreiteten Innenraumschadstoff und ver-gleicht Sorbentien hinsichtlich Kapazität und Depositionsgeschwindigkeit unter kontrollierten Bedingungen. Ergänzend werden Vitrinengeometrie und Austauschflächen zwischen Präsentati-onsraum und Technikfach variiert, um den Stofftransport zu beeinflussen und die Wirksamkeit der im Technikfach platzierten Sorbentien im Präsentationsraum nachzuweisen. Das Konzept ist prinzipiell auf weitere relevante anthropogene Innenraumschadstoffe übertragbar und erweitert damit die Anwendbarkeit der Ergebnisse über Essigsäure hinaus.

Jede Optimierung der passiven Vitrine kann – potenziell – die Anschaffung aktiv konditionierter Systeme vermeiden und damit Energieverbrauch, Wartungsaufwand, Ausfallrisiken und Treibhausgasemissionen über den Lebenszyklus der Vitrine einsparen. Der einschlägige europäische

Leitfaden EN 15999 (CEN, 2025 a, b) betont, dass die Vitrine als präventives Konservierungsinstrument nachhaltige Beschaffungs- und Betriebsentscheidungen über den gesamten Lebenszyklus stützen sollte, einschließlich Wiederverwendbarkeit und Lebenszyklus-Betrachtungen. Gleichzeitig schafft sie eine geringere Abhängigkeit von gebäudeseitiger Klimaregelung zur Einhaltung von Klimakorridoren, in dem Mikroklimata in den Vitrinen erzeugt und gepuffert werden. Dadurch kann die Vitrine gegenüber der Gebäudeklimatisierung eine ressourcenschonendere Ergänzung oder sogar Lösung für objektspezifische Klimaanforderungen darstellen.

Die Abb. 1 zeigt modellierte Jahreskurven der relativen Luftfeuchte in passiven Vitrinen mit identischer Pufferbeladung ($2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), jedoch unterschiedlichen Luftwechselraten. Als Außenklima wird ein real gemessenes Klima angenommen, welches die Bedingungen für die ASHRAE-Klasse C erfüllt. Diese Klassifizierung baut auf das ASHRAE Handbook und das Kapitel "Museums, Galleries, Archives, and Libraries" auf, welches eine US-amerikanische Referenzreihe für Heizungs-, Lüftungs-, Klimatechnik und Kälteanlagen ist, und als zentrale Informationsquelle für HLK-Fachleute, Ingenieure und Architekten weltweit dient und praxisnahe Richtlinien für Klima- und Luftqualität in Sammlungsgebäuden bündelt. Es adressiert unterschiedliche Gebäudetypen und Nutzungen: Museen und Galerien mit Ausstellungsbereichen, Bibliotheken, Archive, offene und geschlossene Depots, Restaurierungs- und Konservierungslabore sowie Kühl-/Kaltlager.

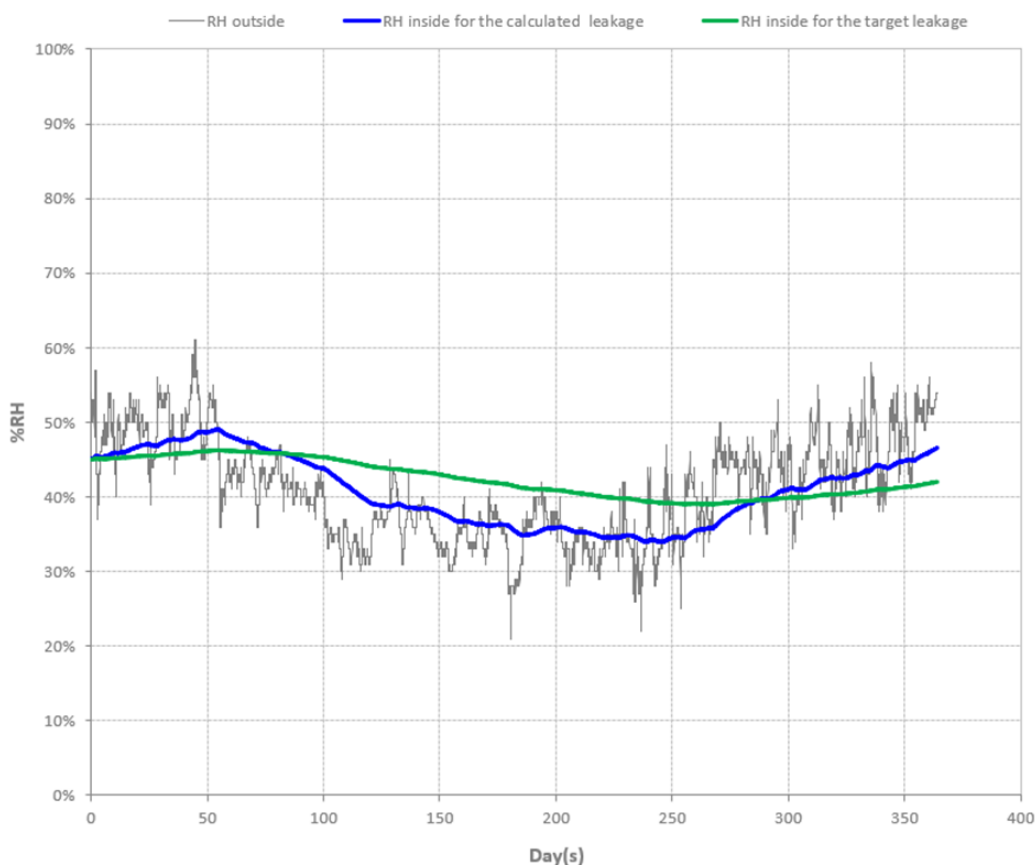


Abb. 1: Beide Vitrinen in einem Raumklima entsprechend ASHRAE C mit $2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Feuchtpuffer; blau: Vitrine mit AER $0,5 \text{ d}^{-1}$, hygrometrische Halbwertszeit $t_{1/2} = 87 \text{ d}$, Class lable nach EN 15999-2: HH 2; grün: Vitrine mit AER $0,1 \text{ d}^{-1}$; $t_{1/2} = 434 \text{ d}$, Class lable nach EN 15999-2: HH 5. Darstellung erstellt mit Michalski, 2015

Schwerpunkte sind Temperatur- und Feuchtesteuern und Lüftung sowie Energieaspekte, unterlegt durch "Types of control" (AA–D) zur abgestuften Klimaführung je nach Sammlung und Gebäudetyp. In modernen Zweckbauten und zweckgebundenen Räumen können strengere Kontrollni-

veaus realisiert werden, während für historische Bestandsgebäude angepasste, risikobasierte Strategien zur Wahrung der Sammlungsziele und der Bauwerksverträglichkeit vorgesehen sind.

Der Effekt der Vitrine auf das Objektklima ist deutlich: Kurzzeit-Schwankungen der Raumluft werden durch die Kombination von Feuchtepufferung und Luftabschluss stark geglättet, sodass im Präsentationsvolumen vor allem die saisonale Drift der relativen Luftfeuchte übrigbleibt. Bei einer Luftwechselrate von etwa $0,5 \text{ d}^{-1}$ (blaue Kurve) schwankt die Feuchte zwischen etwa 34 % – 49 % rF, während eine sehr dichte Vitrine mit $0,1 \text{ d}^{-1}$ (grüne Kurve) die Schwankungen im Inneren auf etwa 39 % - 45 % rF stabilisiert. Durch eine weitere Erhöhung der Menge an Feuchtepuffer in der Vitrine kann auch die Vitrine mit AER $0,5 \text{ d}^{-1}$ eine noch bessere Klimapufferung erreichen.

Für passive Vitrinen betrachtet die aktuelle Norm EN 15999 (CEN, 2025 a, b) die hygrometrischen Halbwertszeit ($t_{1/2}$), welche die Fähigkeit zur rF-Pufferung als Kombination aus Luftaustauschrate (AER) und der in der Vitrine vorhandener Menge an Feuchtepuffer charakterisiert. Je länger diese Halbwertszeit andauert, desto besser kann die Vitrine das Klima halten. Klassifiziert werden die Vitrinen in dieser Eigenschaft mit dem *class lable* HH von 0 bis 6, wobei eine höhere Zahl auch eine längere Halbwertszeit bedeutet.

Ohne weiteres Eingreifen in die Vitrine, d.h. ohne Regeneration des Feuchtepuffers, wird sich in beiden Vitrinen eine saisonale Schwankung um den mittleren rF-Jahreswert einstellen und es werden ressourcensparend die Schwankungen der rF reduziert und bei Bedarf durch den Feuchtepuffer be- oder entfeuchtet.

Damit die in das Technikfach eingebrachten Feuchtepuffer und Sorbentien in geeigneter Weise funktionieren, müssen diese mit dem Präsentationsraum so verbunden sein, dass ein ausreichender Austausch zur Wirkung der Feuchtepuffer und Sorbentien gewährleistet ist. Wie groß diese Austauschfläche mindestens sein sollte, wird in der Literatur kaum diskutiert. Dazu sind nur zwei unzureichend dokumentierte Zahlen in Leitfäden veröffentlicht: Erfahrungen haben gezeigt, dass 8 mm-Löcher, die 25 % der Oberfläche einer mit Stoff bespannten, 2 mm dicken Metallplatte abdecken, gut funktionieren (English Heritage, 2013). Eine weitere Quelle nennt 40 % offene Fläche, oder schlägt für umlaufende Schlitze eine Spaltbreite von 16-25 mm vor (Raphael & Brookes, 1999). Diese großen Dimensionen der Austauschflächen werden in der Praxis aber nur selten umgesetzt. Um für zukünftige Planungen mehr Sicherheit zu geben, möchte das Projekt mit seinen Arbeitsschwerpunkten diese Wissenslücke weiter schließen. Dazu wurden drei Arbeitspakete mit folgenden Projektzielen verfolgt:

1. Untersuchung der Schadenswirkungen von Essigsäure auf verschiedene Kulturgutmaterialien sowie Vergleich der Aufnahmegeschwindigkeit von Essigsäure auf Objektmaterialien und Sorbentien.
2. Optimierung der Schutzwirkung passiver Vitrinen gegenüber anthropogenen Schadstoffen durch modellhafte konstruktive Veränderungen und systematische Erfassung der Mitigationwirkung gegenüber der Essigsäure.
3. Entwicklung eines Verfahrens zur Bewertung des Luft- und Schadstoffaustauschs zwischen Präsentationsraum und Technikfach in passiven Museumsvitrinen, um deren Schutzwirkung objektiv über eine Kennzahl vergleichbar zu machen.

Diese drei Projektbausteine zusammen ermöglichen es, die im Sinne der Nachhaltigkeit bevorzugte, passive Vitrine zu optimieren, indem anthropogene Schadstoffwirkung, -angebot und Transport systematisch untersucht und in eine Kennzahl zur Effektivität des Stofftransportes im Vitrinenraum überführt werden. Mit der Kennzahl und den abgeleiteten Design- und Betriebsparametern entsteht ein direkt nutzbarer Beitrag zur Produktspezifikation und Ausschreibung, der mit den Klassifizierungen und Prüfverfahren für Luftwechselrate und hygrometrischer Halbwertszeit konsistent ist und so die Umsetzung durch Hersteller erleichtert. Zudem verstärken die Untersu-

chungen zur Aufnahmegeschwindigkeit der Schadstoffe durch Materialien das Verständnis über die Dynamiken bei der Schadstoffdesorption bei flächig ausgebrachten Schadstoffsenken, welche die Objekte oder die Sorbentien bieten können. Aufgrund der Anwenderinstitutionen wird ein breiter Transfer erhofft, der sowohl Objektsicherheit als auch ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit über die gesamte Lebensdauer der Vitrinen stärkt.

3. Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

3.1 Befragung der Fach-Community als Entscheidungshilfe zu Auswahl einiger Sorbentien

Für die Auswahl repräsentativer Schadstoffsorbentien im Rahmen der geplanten Versuchsreihen war insbesondere relevant, welche Materialien in der musealen Praxis tatsächlich Anwendung finden. Ergänzend dazu waren praxisnahe Informationen zur Nutzung und Handhabung von Interesse. Aus diesem Grund wurde im Zeitraum vom 25. Juli bis 16. August 2023 eine Umfrage im Rahmen des Forschungsprojekts durchgeführt.

Da sich die Ergebnisse des Forschungsprojekts primär an Restaurator*innen richten und deren Arbeitsalltag betreffen, erfolgte die Verbreitung der Umfrage über den Verband der Restauratoren (VDR), welcher den Fragebogen an seine Mitglieder weiterleitete. Die Erhebung wurde anonym und einmalig über das Online-Tool Survey Monkey durchgeführt und umfasste insgesamt zehn Fragen. Diese waren überwiegend als Multiple-Choice-Fragen formuliert, ergänzt durch Felder zur freien Texteingabe. Aufgrund der offenen Antwortmöglichkeiten war eine rein quantitative Auswertung nur eingeschränkt möglich; die Freitextangaben wurden nach Möglichkeit thematisch kategorisiert.

Insgesamt nahmen 51 Personen an der Befragung teil, wobei jedoch keine*r der Teilnehmenden sämtliche Fragen vollständig beantwortete. Dies schränkt die Aussagekraft der Ergebnisse ein, da quantitative Analysen ein größerer Stichprobenumfang benötigen. Indessen lassen sich anhand der erhobenen Daten Trends ablesen, die einen Überblick über die Verwendung von Schadstoffsorbentien im musealen Kontext liefern und als Grundlage für die Materialauswahl in den Versuchsreihen dienen. Demnach gaben 62 % der Befragten an, Sorptionsmittel in Museumsvitrinen einzusetzen (Abb. 2), wobei Aktivkohle mit 68 % den mit Abstand häufigsten verwendeten Sorbens darstellt (Abb. 3). Diese wird vorwiegend in Form von Vliesmaterialien verwendet, gefolgt von Granulaten (Abb. 4). Auf Basis dieser Ergebnisse wurden für die ersten Versuchsreihen zunächst Aktivkohlevlies und Aktivkohlegranulat ausgewählt. Da in der Befragung Zeolithe nicht als in der Praxis verwendetes Material genannt wurden, haben wir in diesem Projekt auf eine umfangreiche Einbeziehung von Zeolithen als Schadstoffsorbentien verzichtet und uns auf einen Zeolithen (13X) beschränkt, auch da der Vergleich unterschiedlicher Sorbentien nur ein Teilaspekt des Projekts darstellt.

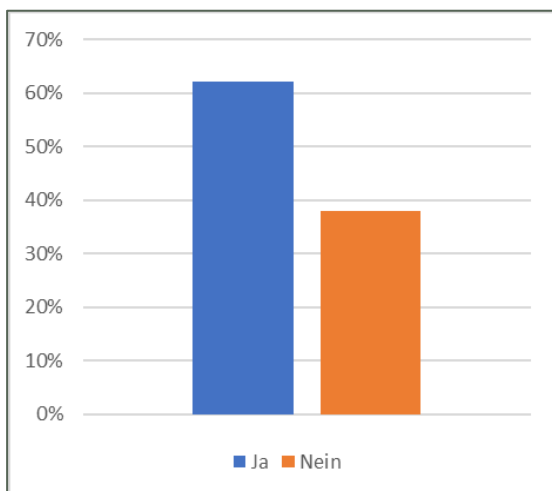


Abb. 2: Verwendung von Schadstoffsorbentien

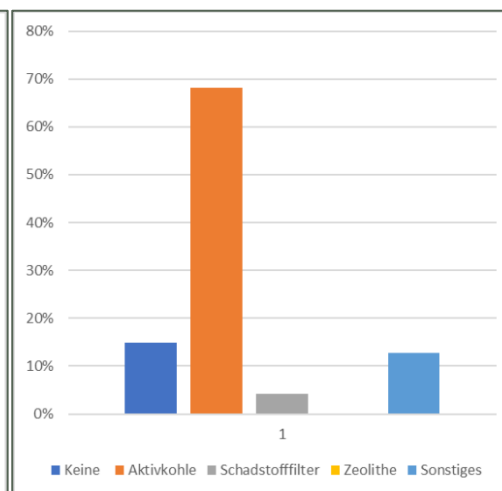


Abb. 3: Materialien zur Schadstoffsorption

Schadstoffsorbentien werden entsprechend der Materialanfälligkeit überwiegend in Vitrinen mit Metallobjekten verwendet (Abb. 5). Eine Messung der Schadstoffkonzentration im Innenraum der Vitrinen findet hingegen nur bei etwa 16 % der Befragten statt (Abb. 6). Dabei kommen sehr verschiedene und überwiegend unspezifische Verfahren zum Einsatz. Auch der Wechselturnus der eingesetzten Sorbentien variiert stark; die Mehrheit der Teilnehmenden gibt einen Austausch etwa einmal jährlich an (Abb. 7).

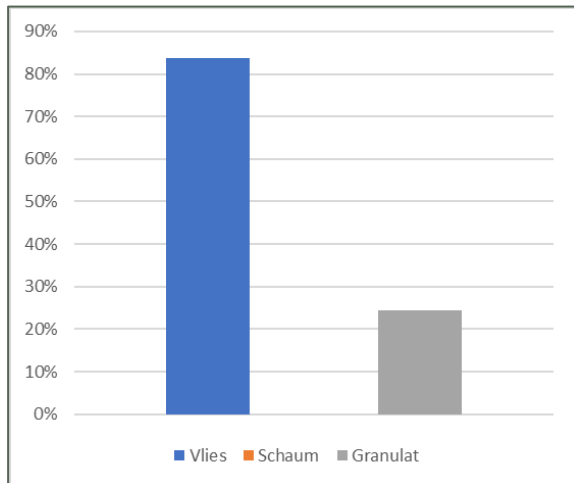


Abb. 4: Anwendungsform von Aktivkohle

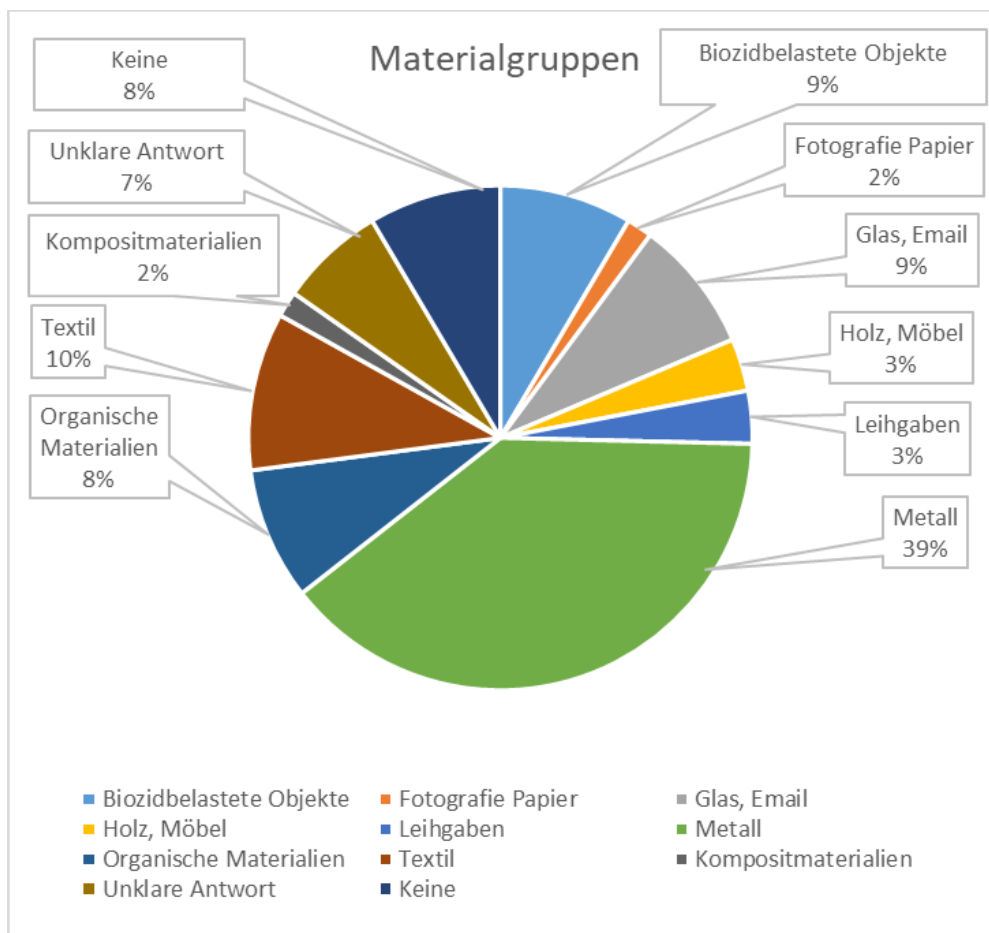


Abb. 5: Anwendung von Sorptionsmitteln in Materialgruppen

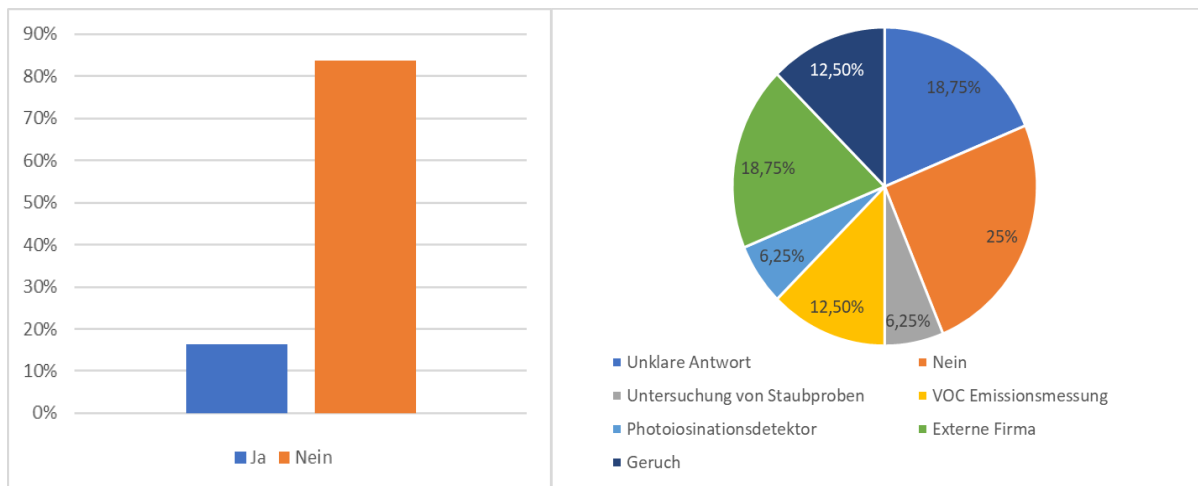


Abb. 6: Überwachung der Schadstoffkonzentration (links), Arten der Überwachung (rechts)

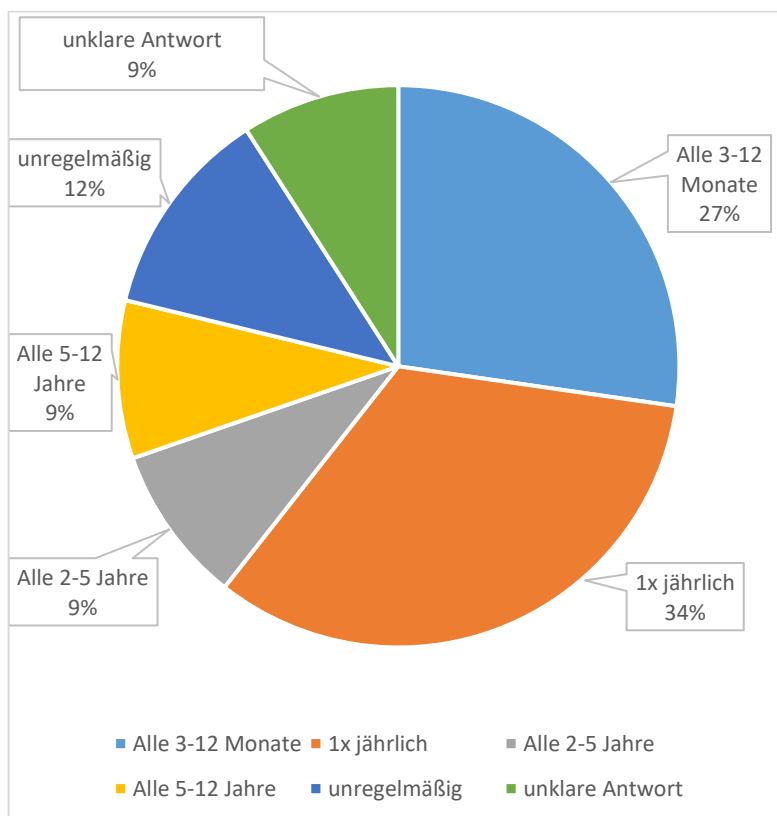


Abb. 7: Wechseltturnus von Sorbentien

Durch Rückmeldungen und Anmerkungen der Befragten wurde überdies deutlich, dass viele Restaurator*innen an dem Projekt und insbesondere den Ergebnissen interessiert sind.

3.2 Untersuchung unter idealisierten Bedingungen

3.2.1 Untersuchung der Essigsäureaufnahme verschiedener Sorbentien unter idealisierten Bedingungen

Die Aufnahme von Essigsäure (HOAc) unter idealisierten Bedingungen wurde für die folgenden Sorbentien ermittelt: Aktivkohlepulver (VWR, VWR, AnalaR NORMAPUR), Aktivkohlegranulat

(Donaldson ULTRASORP AK), Aktivkohlepulver mit alkalischer Imprägnierung (Alcarbon PH 50 A 10 30 ´ 60“, imprägniert mit K_2CO_3), Aktivkohlevlies ohne Imprägnierung (FM10 S100, Chemviro), Aktivkohlevlies mit alkalischer Imprägnierung (FM10 T150 S100, imprägniert mit KIO_3 , Chemviro), Zeolith 13X (Thermo Fisher Scientific, ehem. Alfa Aesar, 10 Å, 3–4 mm Pellets), Kaliumcarbonat (Pulver, Thermo Fisher Scientific, p.a.), Kaliumcarbonat (grob, Grüssing, reinst), Kaliumcarbonat (gesättigte Lösung hergestellt aus Pulver), Silikagel (ProSorb), MOF MIL-100(Fe) Pulver und Papier mit 75 % MOF (Mohtar et al., 2024; Tignol, et al., 2025) und ein Cellulose-basiertes Granulat (Adsorbi).

Vor der Untersuchung wurden die Materialien getrocknet, um mögliche Restfeuchte zu entfernen. Die meisten Materialien wurden bei 150 °C getrocknet. Ausnahmen waren die Aktivkohlevliese, das MOF-Papier und Cellulose-basierte Granulat, die bei 100 °C, 85 °C beziehungsweise bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit unterhalb von 5 % getrocknet wurden.

Die Materialien (außer der K_2CO_3 -Lösung) wurden in Exsikkatoren gelagert, in denen die Luftfeuchtigkeit über $CaCl_2$ -Lösung auf etwa 40 % ($m(CaCl_2) = 6,00 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 40,0 Gew%, 39,7 % rF bei 25 °C (Wang et al., 2024) eingestellt wurde. Für die Herstellung der Lösungen wurden wasserfreies $CaCl_2$ (Carl Roth, p.a.) und bidestilliertes Wasser verwendet, welches vor dem Gebrauch frisch aufgeköcht wurde, um CO_2 zu entfernen und somit das Ausfallen von $CaCO_3$ zu verhindern. Diesen Lösungen wurden spezifische Mengen Essigsäure (100 %) hinzugefügt, um die gewünschten Essigsäurekonzentrationen im Exsikkator zu erreichen. Den verwendeten Essigsäuremengen basierten zunächst auf der Veröffentlichung von (Gibson et al., 1997b), bei der die erreichte Essigsäurekonzentration mithilfe von Passivsammlern ermittelt wurden. Auf diese Weise sollten Konzentrationen von 7 und 70 ppm durch Zugabe von 0,05 und 0,5 Gew% HOAc zu den $CaCl_2$ -Lösungen eingestellt werden. Zusätzlich wurde die resultierende HOAc-Konzentration in der Luft mittels Thermodesorption GC-MS (3.3.2) analysiert. Mit 6,3 ppm und 74 ppm (entspricht 16 bzw. $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) ergeben sich nur geringe Abweichungen zu den theoretisch ermittelten Werten. Somit erfolgten die Untersuchungen bei größtenteils drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen (0 ppm, 6,3 ppm und 74 ppm). Für eine schnellere Gleichgewichtseinstellung wurden die Exsikkatoren mit Ventilatoren ausgestattet, so dass sich im Vergleich zu Museumsvitrinen idealisierte Bedingungen ergeben.

Die gesättigte K_2CO_3 -Lösung wurde aus zuvor bei 150 °C getrocknetem K_2CO_3 (Thermo Fisher Scientific, p.a.) und bidestilliertem Wasser hergestellt. Mit dem Ziel, die Ausbildung von Gradienten in der Lösung zu reduzieren, wurde das Verhältnis von Wasser und Salz so gewählt, dass ein Salzschlamm vorlag und nicht nur eine Lösung mit wenigen Kristallen am Boden des Probengefäßes. Die Sättigungskonzentration beträgt 43,2 % (Greenspan, 1977). Es wurde eine $CaCl_2$ /HOAc-Lösung mit einer der Sättigungsfeuchte von K_2CO_3 ($5,63 \text{ mol kg}^{-1}$ Wang et al., 2024) entsprechenden Gleichgewichtsfeuchte, um Massenänderung der K_2CO_3 -Lösung durch das Ausgleichen der Gleichgewichtsfeuchten beider Lösungen über die Gasphase zu vermeiden.

Nach der Platzierung in den Exsikkatoren wurden die Proben zu verschiedenen Zeitpunkten gravimetrisch bis zur Gewichtskonstanz untersucht. Für alle Sorbentien in Pulver- oder Granulatform wurden drei verschiedenen Proben gleichzeitig untersucht, sofern ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand. Die erste Probe hatte eine Oberfläche von $6,65 \text{ cm}^2$ und eine Masse w_1 . Die zweite Probe hatte die gleiche Oberfläche, aber die doppelte Masse w_2 . Die dritte Probe hatte ebenfalls die Masse w_2 , aber mit $19,9 \text{ cm}^2$ eine größere Oberfläche. Anhand dieser Proben sollten mögliche Diffusionseinflüsse bei der Essigsäureaufnahme untersucht werden.

Zusätzlich sollte der Einfluss der im Exsikkator vorliegenden Masse des Sorbens auf die Essigsäureaufnahme untersucht werden, um festzustellen, ab welcher Masse die erreichte Gewichtskonstanz auf eine Sättigung des Materials oder auf das Herabsetzen der Essigsäurekonzentration durch die Aktivität des Materials zurückzuführen ist. Dafür wurden Adsorbi und das Aktivkoh-

legranulat als exemplarische Materialien ausgewählt. In dieser Versuchsreihe wurden verschiedene Massen der Materialien in Exsikkatoren mit 40 % rF und $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure bis zum Erreichen einer Gewichtskonstanz gelagert und die aufgenommene Essigsäuremenge ebenfalls ermittelt.

3.2.2 Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäure mittels TG-MS

Nach Erreichen einer konstanten Masse wurden von den in einer Essigsäureatmosphäre gelagerten Proben (jeweils von Probe 1) Teilproben mittels Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie (TG-MS) untersucht, um die aufgenommene Essigsäuremenge zu quantifizieren. Für die thermogravimetrische Untersuchung wurden die Proben in offene Korundtiegel (0,3 ml, Netzsch) überführt. Die Untersuchung erfolgte mit einer STA 449F3 Jupiter (Netzsch, Deutschland) mit SiC-Ofen und DTA-TG-Probenräger, gekoppelt an ein QMS-403-Aëolos-Quadro-Massenspektrometer im MID-Modus. Die Proben wurden unter Argon ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 30 auf 350 beziehungsweise $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Im Anschluss wurde die Endtemperatur für unterschiedliche Haltezeiten isotherm gehalten (zwei bis elf Stunden). Die Massenverluste der Probe und Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz wurden während der Messung simultan mit den Emissionsgasen erfasst.

Die betrachteten Fragmente und entsprechende Masse-zu-Ladung-Verhältnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Quantifizierung der von den Materialien aufgenommenen Essigsäuremenge mittels TG-MS basierte auf der Integration der Signale des Fragments CH_3CO^+ mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 43 der Massenspektrometrie. Neben weiteren signifikanten Fragmenten der Essigsäure wurde dieses ausgewählt, da es zum einen nicht mit Fragmenten anderer ubiquitärer Verbindungen verwechselt werden kann und zum anderen auch ein Fragment von Natriumacetat ist, welches zur Kalibrierung verwendet wurde. Von einer Kalibrierung mittels Essigsäure wurde abgesehen, da durch die Flüchtigkeit der Säure keine genauen Einwaagen für die Thermogravimetrie möglich sind. Aus der Messung verschiedener Mengen Natriumacetat und Auftragung der Integrale gegen die Menge des Fragments CH_3CO^+ in der jeweiligen Probe, wurde eine Kalibriergerade erhalten, die für die Berechnung der Essigsäuremenge in den Sorbentien verwendet wurde.

Für die auf das Volumen der Sorbentien bezogenen Ergebnisse der aufgenommenen Essigsäure wurde die Dichte der Materialien ermittelt, indem für pulverförmige Materialien und Granulate die Masse eines definierten Volumens bestimmt wurde. Für die Vliese und das MOF-Papier erfolgte hingegen die Bestimmung des Volumens anhand der Abmessungen. Aufgrund zu geringer Mengen konnte keine Dichtebestimmung für das MOF-Pulver erfolgen, so dass ein Wert aus der Literatur übernommen wurde (Horcajada, et al., 2007). Da das Material vor der Untersuchung getrocknet wurde, wurde der entsprechende Wert für das wasserfreie Material verwendet.

Für die Kaliumcarbonat-Lösung erfolgte die Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäuremenge nicht mittels TG-MS. Die bei Gewichtskonstanz vorliegende Masse wurde stattdessen zur Quantifizierung herangezogen.

Tab. 1: Mittels Massenspektrometrie untersuchte Fragmente mit Angabe des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses m/z und der damit nachgewiesenen Verbindungen

Fragment	m/z	zum Nachweis von
$[\text{H}_2\text{O}]^+$	18	H_2O
$[\text{CH}_3\text{CO}]^+$	43	CH_3COOH
$[\text{CH}_3\text{COOH}]^+$	60	CH_3COOH und CH_3COO^-

3.2.3 Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit

Für einen quantitativen Vergleich der Affinität der Essigsäure zu den verschiedenen untersuchten Materialien wurde die Depositionsgeschwindigkeit v_d ermittelt. Diese gibt die Geschwindigkeit an, mit der sich ein Stoff bei gegebener Konzentration an einer Oberfläche anlagert, Folglich setzt sie den Fluss der Essigsäureablagerung auf der Materialoberfläche F (in $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) mit der Essigsäurekonzentration c (in $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) in der Umgebung ins Verhältnis (Gl. 1).

$$v_d = F \cdot c^{-1} \quad (\text{Gl. 1})$$

Der Stofffluss F wird dabei auf eine definierte Oberfläche bezogen, so dass die Depositionsgeschwindigkeit für die Sorbentien sowie für die porösen Materialien und Metalle anhand der Massenänderung nach verschiedenen Versuchsdauern und der exponierten Oberfläche berechnet wurde. Für die Sorbentien wurde nur die tatsächlich auf Essigsäure zurückzuführende Massenänderung berücksichtigt, die aus der Quantifizierung mittels TG-MS hervorging.

3.2.4 Untersuchung der Essigsäureaufnahme von Kalkprüfkörpern, Steinen und Metallen

Um zu untersuchen, wie viel Essigsäure von sensiblen Materialien aufgenommen wird und welche Korrosionsprodukte gebildet werden, wurden Kalkprüfkörper (gefertigt aus gleichen Volumenteilen Seesand und Löschkalk, Aushärtung bis zur Massenkonstanz über 18 Monate unter Umgebungsbedingungen), Krensheimer Muschelkalk, Kelheimer Auerkalk sowie die Metalle Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zink in Exsikkatoren mit 40 % rF und $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure gelagert und die Gewichtszunahme gravimetrisch verfolgt. Zudem erfolgte eine optische Begutachtung.

Die quaderförmigen Kalkprüfkörper und Steine waren an fünf ihrer Seiten der Essigsäure ausgesetzt, was einer Oberfläche von $10,1 \pm 0,7 \text{ cm}^2$ (Kalkprüfkörper), $33,3 \text{ cm}^2$ (Krensheimer Muschelkalk) beziehungsweise $44,4 \pm 0,7 \text{ cm}^2$ (Auerkalk) entspricht. Das Volumen der Prüfkörper betrug $3,08 \pm 0,3 \text{ cm}^3$, $17,1 \pm 0,0 \text{ cm}^3$ beziehungsweise $24,7 \pm 0,7 \text{ cm}^3$. Vor den Versuchen wurden die Steine mit bidestilliertem Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und die Leermassen bestimmt. Die ausgehärteten Kalkprüfkörper wurden ebenfalls bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Metallcoupons (10 cm^2) wurden zunächst mit Wasser und Ethanol gereinigt. Für alle Materialien erfolgte eine Dreifachbestimmung. Vergleichende Untersuchungen wurden in einer reinen Wasserdampf-atmosphäre durchgeführt. Es wurden jeweils die Kalkprüfkörper und die beiden Gesteinsvarietäten sowie die Metalle außer Blei gemeinsam in einem Exsikkator gelagert. Für diese Materialien wurde die $\text{CaCl}_2/\text{HOAc}$ -Lösung alle vier Wochen ausgetauscht, um eine möglichst gleichbleibende HOAc-Konzentration zu gewährleisten. Aufgrund der autokatalytischen Reaktion

bei der Bleikorrosion, bei der die Essigsäure immer wieder freigesetzt wird, wurde Blei getrennt von den anderen Materialien gelagert und die Essigsäurequelle wurde nicht ausgewechselt.

Nach der Lagerung in den Exsikkatoren erfolgte eine weitere Analyse der Prüfkörper. Im Falle der Kalkprüfkörper wurde der Prüfkörper 1 vollständig zerkleinert und homogenisiert und eine Teilprobe extrahiert. Der Auerkalk erlaubte aufgrund seiner Härte keine vollständige Zerkleinerung oder Bohrung, so dass ein Teilstück unzerkleinert eluiert wurde. Im Falle des Krensheimer Muschelkalks war eine Bohrung möglich, so dass Proben aus zwei verschiedenen Tiefenfragmenten entnommen werden konnten (0–0,5 und 0,5–1 cm) und somit Aussagen über die Essigsäureaufnahme im Inneren des Steins zugänglich sind. Die erhaltenen Proben wurden im Verhältnis von 1:50 mit bidestilliertem Wasser extrahiert und Acetat mittels Ionenchromatographie (Compact IC Flex und Software MagIC Net, Metrohm; Anionensäule: Metrosep A Supp (5-150/4.0 und 5 Guard/4.0); Eluentkonzentration: 3,2 mmol·l⁻¹ Na₂CO₃ und 1,0 mmol·l⁻¹ NaHCO₃) bestimmt. Bei den Metallen erfolgte eine mikroskopische Untersuchung der Oberflächen (digitales Mikroskop VHX 600D mit höhenverstellbarem Gestell VH-S30K und Objektiv VH-Z20, Keyence) sowie eine Untersuchung der Korrosionsprodukte mittels XRD (Pulverdiffraktometer Panalytical MPD X'Pert, mit Cu-Quelle und Bragg-Brentano Geometrie) und Raman-Spektroskopie (Senterra Raman-Mikroskop, Bruker, in Verbindung mit einem konfokalen BX-51-Mikroskop, Olympus, mit SurCal-System für die automatische Frequenzkalibrierung und CCD-Detektor).

3.2.5 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Metalle in Essigsäureatmosphäre

Coupons der Metalle Ag, Cu, Fe, Pb und Zn wurden in einer mit dem optischen Mikroskop (Keyence) kompatiblen Kammer einer hohen Essigsäurekonzentration und 40 % rF ausgesetzt (CaCl₂-Lösung mit 5 Gew% HOAc) und Veränderungen der Oberfläche photographisch dokumentiert, wobei alle 30 oder 60 Minuten ein Bild aufgenommen wurde. Zur Untersuchung des Verhaltens der Metalle in wässrigen Acetat-Lösungen, wurden Coupons in Kalium- und Natriumacetat-Lösungen gelagert und dabei ggf. gebildete Ausblühungen wurden charakterisiert.

3.2.6 Schädigungszyklen mit Acetat-Salzen

Zur Untersuchung der Schädigungswirkung von Natrium-, Kalium- und Calciumacetat wurden Schädigungszyklen mit imprägnierten Prüfkörpern aus Sander Sandstein durchgeführt. Dafür wurden die Prüfkörper zunächst mit bidestilliertem Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Der Sandstein verfügt über eine gewisse Kationenaustauschkapazität (Schäfer & Steiger, 2002), was im Laufe der Zyklen dazu führen kann, dass sich die Zusammensetzung der Porenlösung verändert. Um dem entgegenzuwirken, wurden die Prüfkörper mit einer jeweils 1-molalen Lösung der drei Salze behandelt, wobei die Lösung fünf Mal ausgetauscht wurde. Anschließend wurden die Steine erneut gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers unterhalb von 10 µS · cm⁻² lag. Nach erneuter Trocknung bei 130 °C bis zur Gewichtskonstanz wurde das Leergewicht der Prüfkörper ermittelt, bevor sie mit Lösungen der Acetatsalze imprägniert wurden. Die Trocknung der Prüfkörper erfolgte bei Raumtemperatur und niedriger Luftfeuchtigkeit (<5 %) bis zur Gewichtskonstanz.

Im Falle von Natrium- und Kaliumacetat erfolgten zwei verschiedene Zyklen, so dass zum einen nach einer Trocknung bei niedriger rF und Raumtemperatur eine Befeuchtung mit Flüssigwasser erfolgte und zum anderen eine Befeuchtung mit einer Luftfeuchtigkeit oberhalb der Deliqueszenzfeuchte des Salzes (über gesättigter NaCl-Lösung und in einem Exsikkator mit reinem Wasser bei Kalium- beziehungsweise Natriumacetat). Im Falle von Calciumacetat erfolgte lediglich eine Befeuchtung mit Flüssigwasser. Die bei der Flüssigwasserbefeuchtung zu verwendende Wassermenge wurde anhand der aufgenommenen Salzmenge, der Löslichkeit des jeweiligen Salzes und des verfügbaren Porenvolumens berechnet. Die Trocknung erfolgte für jeweils mindestens sieben Tage, genauso wie die Befeuchtung über erhöhte Luftfeuchtigkeit. Für alle Beladungen wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Insgesamt wurden 20 Zyklen im Falle der Flüssigwasserbefeuchtung und zehn im Falle der Befeuchtung über erhöhte Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

3.2.7 Untersuchung von Phasenübergängen und Modellierung von Phasengleichgewichten mit Relevanz für acetat- und formiathaltige Korrosionsprodukte

Zur Untersuchung von Phasenübergängen in Proben der Acetate und Formiate von Natrium- und Kalium sowie ihrer Mischungen wurden zuvor getrocknete Lösungen mittels dynamischer Wasserdampfsorption (SPSx-1 μ Advanced Moisture Sorption Analyzer, ProUmid, Deutschland) bei 25 °C untersucht, zunächst die Sorption zwischen 0 und 90 % rF und anschließend die Desorption von 90 bis 0 % rF. Die relative Feuchte wurde in Schritten von 2 % verändert und jeder Feuchtwert für maximal zehn Stunden gehalten. Somit wurden Sprünge im Verlauf der aufgenommenen oder abgegebenen Wassermenge detektiert, die durch entsprechende Phasenübergänge verursacht sind.

Zur Modellierung der Phasengleichgewichte wurde das Ionenwechselwirkungsmodell (Pitzer-Modell, Pitzer, 1991) verwendet. Die Parametrisierung wurde nur für 25 °C durchgeführt. Zur Anpassung wurden vorhandene Literaturdaten verwendet (vgl. Abschnitt 2.8). Für einige Systeme lagen kaum Daten vor, so dass weitere Daten aus den Sorptionsmessungen hinzugezogen wurden (nur Daten, bei denen die Haltezeit bei einer gegebenen Luftfeuchtigkeit zum Erreichen der Gewichtskonstanz ausreichte). Über den Desorptionszweig konnten auch Werte für übersättigte Lösungen erhalten werden. Eine Extrapolation der Modelle weit in den übersättigten Bereich wurde nicht nur aufgrund einer möglichen Übersättigung angestrebt, sondern auch, weil die Konzentrationen der Salze im Gemisch sehr hoch sein können und Gleichgewichtsfeuchten entsprechend sehr niedrig. Somit wurden zusätzliche Wasseraktivitäten hochkonzentrierter Lösungen für die binären Systeme anhand des BET-Modells berechnet (Ally & Braunstein, 1996).

3.3 Untersuchungen in Emissionsprüfkammern

3.3.1 Beschreibung der Emissionsprüfkammern

Die hier verwendeten Emissionsprüfkammern bestehen aus Edelstahl, weisen ein Volumen von 25 l auf, sind mit Reinstluft (TVOC < 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) versorgt, temperiert und verfügen über eine Luftumwälzung, die bei Bedarf eingesetzt werden kann. Die Kammern entsprechen den Kriterien der ISO 16000-9 (DIN EN ISO 16000-9:2024) (Norm zur Evaluation von Emissionen aus Materialproben).

Der Einsatz dieser Emissionskammern ermöglicht die Ermittlung der Kennzahlen unter gleichbleibenden Bedingungen. Die Emissionsprüfkammern wurden mit einer Bodenplatte (Alupanel 6 mm, 0,3 mm Aludeckschicht, Kern aus PE) versehen, welche die Kammer in zwei Teile teilt. Die runde Bodenplatte mit 31,5 cm Durchmesser ist gelocht (Löcher \varnothing 1 cm) und weist einen Öffnungsgrad von 25 % auf (Abb. 8). Der obere Teil der Kammer entspricht dem sogenannten «Präsentationsraum» in Vitrinen. Der untere Teil der Kammer repräsentiert das «Technikfach» der Vitrinen. Abb. 9 stellt eine Skizze des Versuchsaufbaus dar.

Als Essigsäurequelle diente eine Mischung aus 1 g konz. Essigsäure (Acetic Acid, Sigma Aldrich, p.a.) und 9 g einer 40 % (w/w) CaCl_2 -Lösung (Calcium chloride dihydrate, Sigma Aldrich, p.a.) (Gibson et al., 1997b). Die Lösung wurde in einem verschlossenen 20 ml Vial platziert. Die Kappe des Vials war mit einer Kapillare (0,2 mm i.D.) perforiert, wodurch hieraus die Essigsäure entweichen konnte.

Sofern nicht anders angegeben, lag die Temperatur während der Versuche in den Kammern bei 23°C. Die zugeführte Reinstluft wurde auf 50 % rF konditioniert und es fand keine aktive Luftumwälzung statt. Der Luftwechsel betrug 1,9 d^{-1} , was dem minimal möglichen Wert der installierten Massendurchflussmesser (Vögtlin GSC-B9KS-BB23) entspricht.

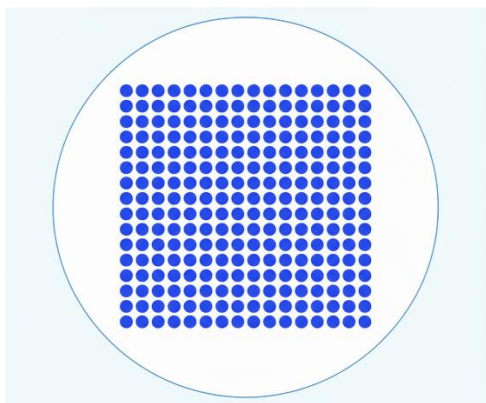


Abb. 8: Schematische Abbildung der runden perforierten Bodenplatte mit einem Öffnungsgrad von 25 %

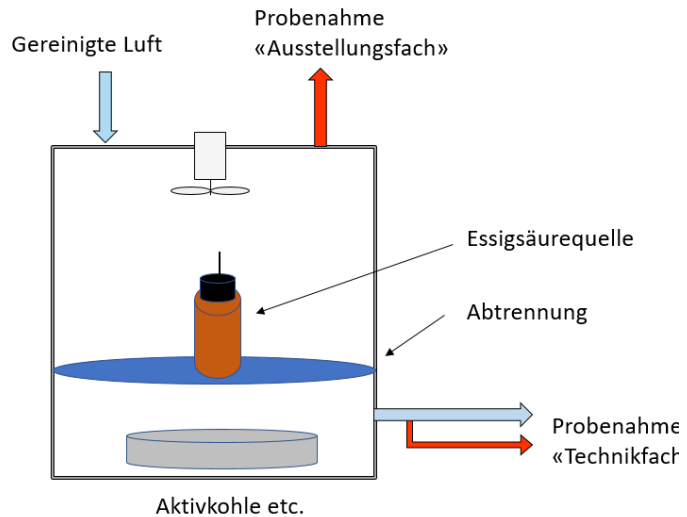


Abb. 9: Schema des Versuchsaufbaus der Untersuchungen in Emissionsprüfkammern

3.3.1.1 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reduktion der Essigsäurekonzentration in der Luft mit verschiedenen Sorptionsmittel unter passiven Bedingungen

In dem unter 3.3.1 beschriebenen Setup der Emissionsprüfkammern wurden sieben Sorptionsmittel auf ihre Wirksamkeit zur Reduktion der Essigsäurekonzentration unter passiven Bedingungen untersucht. Die Einbringmenge sowie emissionsoffene Fläche der Sorbentien ist der Tab. 2 zu entnehmen.

Die Einbringart orientierte sich an einer realen Nutzung in einer Vitrine. Dabei wurde versucht, die durch die Bodenfläche der Emissionsprüfkammer zur Verfügung stehende Fläche möglichst vollständig auszunutzen. Die pulverförmigen bzw. granulären Produkte Aktivkohlegranulat, Aktivkohlepulver mit alkalischer Imprägnierung und Adsorbi wurden in Aluschalen ausgelegt, mit dem Ziel, eine gut deckende Schicht zu erhalten. Die Aktivkohlevliese wurden auf die Größe der Bodenfläche zugeschnitten und einlagig verwendet. Das Sorbens Silikagel wurde in dem vom Hersteller gelieferten Beutel aus TYVEK 1073/ LDPE ausgelegt. Die Silikagel-Beutel wurden für 24 h bei 104 °C ausgeheizt und danach für 72 h in einer Emissionsprüfkammer bei einem Luftwechsel von 1 bei 50 % rF gelagert. Die gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung wurde in PE-Schalen abgefüllt und platziert.

Die hier verwendeten Sorbentien kamen ebenfalls zur Untersuchung der Essigsäureaufnahme unter idealisierten Bedingungen beschrieben in Kapitel 3.2.1 zur Anwendung. Der Testzeitraum für jedes Sorptionsmaterial betrug 28 Tage. Während dieser 28 Tage wurden an den Tagen 3, 7, 14, 21 und 28 Luftproben entnommen und auf ihren Essigsäuregehalt untersucht.

Tab. 2: Einbringmenge und emissionsoffene Fläche in cm² der Sorptionsmittel der Versuche zur Reduktion der Essigsäurekonzentration in der Luft unter passiven Bedingungen

Sorptionsmittel	Einbringmenge	Emissionsoffene Fläche (cm²)
Aktivkohlegranulat, Donaldson ULTRASORP AK	200 g	750
Aktivkohlepulver mit alkalischer Imprägnierung, Alcarbon PH 50 A 10 30 ´ 60“, imprägniert mit K ₂ CO ₃	200 g	750
Aktivkohlevlies ohne Imprägnierung (FM10 S100, Chemviron	14 g	750
Aktivkohlevlies mit alkalischer Imprägnierung, FM10 T150 S100, imprägniert mit KIO ₃ , Chemviron	14 g	750
Silikagel, ProSorb	Beutel à 500 g Trockengewicht	504 (Beutel à 35,5 cm x 142 cm)
Cellulose-basiertes Granulat, Adsorbi	100 g	750
Kaliumcarbonat-Lsg. gesättigt. (Potassium carbonate anhydrous, Sigma Aldrich, p.a.)	3 x 100 g	171 (3x 57 cm ²)

3.3.1.2 Versuchsaufbau zur Untersuchung des Stofftransportes am Beispiel von Essigsäure

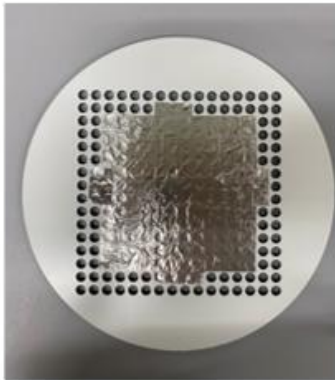
Für die Versuchsreihen zur Untersuchung des Stofftransportes am Beispiel von Essigsäure wurde die Öffnungsfläche der Bodenplatte variiert, welche das imitierte Präsentations- und Technikfach in der Emissionsprüfkammer abtrennt. Dies erfolgte mit dem Ziel, ein besseres Verständnis über den passiven Stoffaustausch zwischen beiden Fächern in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Austauschfläche zu erhalten.

Als zur Verfügung stehende Austauschflächen wurden Werte von 25 %, 10 %, 2,5 % und 0,25 % untersucht. Dazu wurden die perforierten Bodenplatten mit einem emissionsdichtem Aluklebeband (Gyso AB-620) auf die entsprechenden Austauschflächen abgeklebt (siehe Abb. 10).

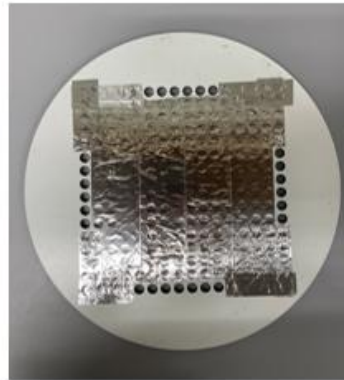
Die Bedingungen in den Emissionsprüfkammern (Essigsäurequelle, LW, Temperatur etc.) waren analog des unter 3.3.1 beschriebenen Aufbaus. Im imitiertem Technikfach der Emissionsprüfkammern wurde für diese Versuchsreihe 200 g des Sorptionsmittels Aktivkohlegranulat (Donaldson ULTRASORP AK) platziert.

Nach einer Dauer von 14 Tagen wurden im oberen Teil der Emissionsprüfkammer, welcher dem PR entspricht, sowie im unteren Teil der Emissionsprüfkammer, welcher dem TF entspricht, Luftproben entnommen und gemäß Kapitel 3.3.2 analysiert.

Öffnung 10%



Öffnung 2.5%



Öffnung 0.25%

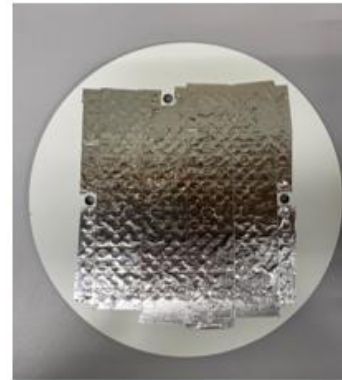


Abb. 10: Fotoaufnahme der Bodenplatten der Emissionsprüfkammern mit den Austauschflächen 10 %, 2,5 % und 0,25 %

3.3.1.3 Versuchsaufbau zur Untersuchung des Stofftransportes am Beispiel von Feuchte

Für die Versuchsreihe zur Untersuchung des Stofftransportes am Beispiel von Feuchte wurden die Emissionsprüfkammern mit Klimaloggern des Typs Almemo FHAD 46-C2 versehen, welche die Temperatur und relative Luftfeuchte aufzeichnen können. Die beiden Bereiche PR und TF wurden analog zu Kapitel 3.3.1.2 durch eine perforierte Abtrennplatte (25 %, 10 %, 2,5 % und 0,25 % Austauschfläche) voneinander getrennt, um begrenzten Stoffaustausch zu ermöglichen (Abb. 11).

Im Technikfach wurde Bentonit (Clay-Pack 30 g) als hygroskopisches Trockenmittel platziert, um in diesem Kompartiment eine gezielte Reduktion der Luftfeuchtigkeit zu bewirken. Vor Beginn der Messung wurde die gesamte Kammer mit Luft gespült, die eine relative Feuchte von 50 % aufwies. Nach dem Spülvorgang wurden die Ein- und Ausgänge der Kammer luftdicht verschlossen. Anschließend wurde der Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 7 Tagen in beiden Kompartimenten aufgezeichnet.

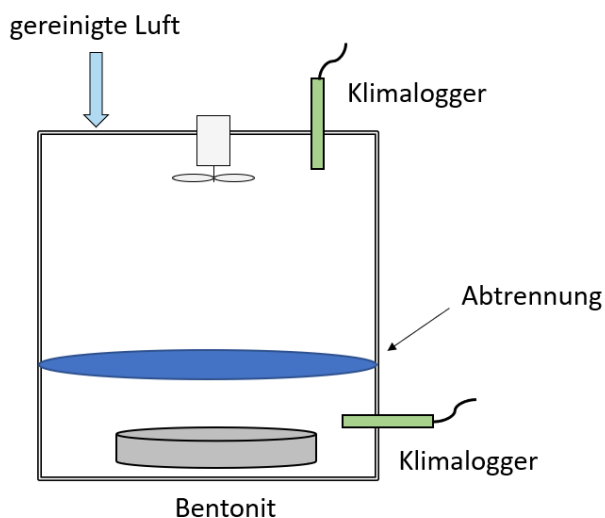


Abb. 11: Schema des Versuchsaufbaus in Emissionsprüfkammern der Untersuchungen des Stofftransportes am Beispiel Feuchte

3.3.2 Quantifizierung der Essigsäure in Luftproben

Es wurde eine analytische Methode zur Bestimmung von Essigsäure-Emissionen in Vitrinen erarbeitet. Diese basiert auf einer aktiven Probenahme mittels Pumpe und Desorptionsröhrchen und einer anschließenden analytischen Charakterisierung mittels Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC-MS).

Die Schwierigkeit dieser Bestimmung lag darin, dass in Museumsvitrinen nur ein begrenztes Luftvolumen zur Verfügung steht. Es konnte deswegen nicht auf bereits etablierte Methoden wie z.B. der in der VDI 4301 Blatt 7 (VDI 4301 Blatt 7:2018) beschriebenen Vorschrift mittels Silicagelkartuschen und Ionenchromatographie zurückgegriffen werden, da diese mit einem Probenahmenvolumen von i.d.R. 100 l arbeiten. Diese hohen Probenahmemengen übersteigen das Luftvolumen in den meisten Museumsvitrinen und sind deswegen nicht geeignet.

Es wurde daraufhin auf die ebenfalls in der VDI 4301 Blatt 7 erwähnte, jedoch weniger gängige Methodik mittels TDS-GC-MS zur Quantifizierung der Essigsäure zurückgegriffen. Einige Methodenparameter mussten dafür erarbeitet werden.

Bei einem Screening der Desorptionsmaterialien der Probenahmeröhrchen erwiesen sich die Röhrchen vom Typ Carbotrap 300® am geeignetsten. Diese sind mit Graphitizied Carbon Blacks vom Typ Carbopack C, Carbopack B und Carbon Molecular Sieve Carbosieve-SIII gefüllt.

In einem nächsten Schritt erfolgte die Evaluation von geeigneten Thermodesorptions- sowie Kältefallenparametern. Eine Thermodesorptionstemperatur von 320 °C für einen Zeitraum von 20 min sowie eine Kältefallentemperatur von -100 °C lieferten die besten Resultate für diese Analytik.

Die finale Methode zur Quantifizierung der Essigsäure im Luftvolumen setzte sich wie folgt zusammen:

Die Luftproben wurden aktiv mittels einer Pumpe (Flec-Pumpe FL 1001, SKC Pocket Pump, Gil Air plus) über Desorptionsrohre gefüllt mit Carbotrap® 300 gesammelt. Das Probenahmenvolumen lag im Bereich von 1–2 l, bei einem konstanten Fluss von 100 ml·min⁻¹.

Die analytische Bestimmung erfolgte mittels thermischer Desorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (TDS-GC-MS). Zum Einsatz kamen ein Gerstel TDS3 Thermodesorptionssystem sowie ein GC-MS-System Agilent 6890/5975.

Die Trennung der Analyten erfolgte auf einer DB5-MS Säule (Länge: 60 m, Filmdicke: 0,25 µm, Innendurchmesser: 0,25 mm). Als Liner wurde ein mit Glaswolle gefüllter Liner von Gerstel verwendet. Die Proben wurden bei 320 °C über 20 min thermisch desorbiert. Die Kaltaufgabe erfolgte bei -100 °C (KAS-Modus), um eine fokussierte Überführung der Analyten in die GC-Säule zu gewährleisten. Das Ofenprogramm umfasste einen Bereich von 40 °C bis 280 °C. Die Detektion erfolgte im Massenspektrometer im SIM-Modus mit Fokus auf das m/z 60 als Quantifizierungssion.

3.4 Untersuchungen in Vitrinen als Simulation von Realbedingungen

Im Rathgen-Forschungslabor wurden an zwei Vitrinen Untersuchungen zu Stofftransport der der Feuchte und der Essigsäure durchgeführt.

3.4.1 Beschreibung der Vitrinen

Die im Projekt vorgesehenen Untersuchungen wurden an zwei Testvitrinen vorgenommen. Zum einen wurde ein Prototyp einer Tischvitrine der Firma museumstechnik Berlin® genutzt, der dem Rathgen-Forschungslabor zur Verfügung steht. Dieses Modell entspricht in seiner Konstruktion weitgehend der überarbeiteten Ausführung, die im Neuen Museum Berlin zum Einsatz kommt, und bildet somit museale Realbedingungen nahezu authentisch ab. Die Vitrine ist aus den inerten Konstruktionsmaterialien Bronze, Aluminium und Glas gefertigt; innen sind Dichtungsmaterialien

aus Silikon und Dämmwolle verbaut. Unterhalb des quadratisch gestalteten Präsentationsraums (PR) befindet sich ein Technikfach (TF), das sowohl die Beleuchtungseinheit als auch einen separaten Bereich zur Aufnahme von Sorbentien enthält. Im Rahmen des Projekts wurde ein enger Austausch mit dem Geschäftsführer der Firma, Martin Jönsson, etabliert. Dieser stellte nicht nur detaillierte Konstruktionsunterlagen zur Verfügung, sondern unterstützte das Projekt zusätzlich mit einer emissionsarmen Forex-Platte für spezifische Untersuchungen.

Zum anderen konnte eine ungenutzte Sockelvitrine der Alten Nationalgalerie Berlin in das Projekt eingebunden werden. Diese Vitrine war ursprünglich für eine Sonderausstellung konzipiert worden und unterscheidet sich in Aufbau und Materialität von der Tischvitrine. Während sich die Tischvitrine über ein Scharnier öffnen lässt, ist der PR der Sockelvitrine durch eine große, abnehmbare Glashaube verschlossen. Diese liegt auf einem Sockel aus Sperrholz und MDF auf – Materialien, die als nicht emissionsfrei gelten und daher für den dauerhaften musealen Einsatz nur eingeschränkt geeignet sind. Gleichwohl bietet die Sockelvitrine im Rahmen der Untersuchung eine wertvolle Referenz, um die Eigenkontamination von Vitrinen exemplarisch aufzuzeigen. Zudem spiegelt sie eine in der Museumspraxis vorkommende einfachere und kostengünstigere Vitrinenbauweise wider, bei der die Schadstoffadsorption eine zentrale Rolle für die konservatorische Sicherheit der präsentierten Objekte spielt.

Da im Projekt auch der Einfluss der Vitrinengestaltung auf den Stofftransport innerhalb des Vitrinenraums untersucht wurde waren gezielte bauliche Modifikationen an den Vitrinen, wie auch an den Emissionsprüfkammern erforderlich.

Im Fokus stand insbesondere die Austauschfläche zwischen PR und dem darunterliegenden TF, die durch eine Bodenplatte voneinander getrennt sind. Zur Analyse unterschiedlicher Bedingungen des Stofftransports wurde diese Bodenplatte perforiert und mit definierten Öffnungsgraden versehen. Untersucht wurden Öffnungsflächen von 20 %, 10 %, 2,5 % und 0,25 %. Aus Gründen der strukturellen Stabilität wurde an der Tischvitrine auf die größte Öffnung von 20 % verzichtet.

Des Weiteren wurden die Vitrinen mit Schläuchen aus PTFE und Viton™ (Innendurchmesse 6 cm) und Swagelogschlauchverbindungen versehen, um Luftproben aus dem Innern der Vitrinen entnehmen zu können, ohne diese zu öffnen. Je Vitrine wurden zwei Schläuche verbaut, die jeweils in den PR und in das TF gehen. Das andere Ende des Schlauches ist verschlossen und von außen zugänglich, ohne die Vitrine zu öffnen.

3.4.1.1 Sockelvitrine

Die Sockelvitrine verfügt über eine Breite von 160 cm, eine Höhe von 145 cm und eine Tiefe von 80 cm. Die Haube besitzt eine Höhe von 55 cm und ein Volumen von 0,704 m³. Das gesamte Luftvolumen (Haube und oberer Korpus) beträgt 1,09 m³.

- Gesamtabmessungen: 160 cm (B) × 145 cm (H) × 80 cm (T)
- Bruttovolumen (Haube + Korpus): 1,09 m³
- Haubenvolumen: 0,704 m³

Die Haube besteht aus 8 mm starkem Glas mit einer Gesamtfläche von etwa 3,9 m². Daraus wurde ein Gewicht von ca. 80 kg für die Haube berechnet. (Das Gewicht wurde berechnet mit der Annahme von 2,5 kg/mm² für das Glas). Die Wandstärke des Holzkorpus beträgt ca. 3,5 cm.

Ursprünglich waren insgesamt 22 Löcher von einer Größe von 6 x 30 mm im Vitrinenboden eingebracht, um den Luftwechsel zwischen PR und TF zu gewährleisten. Diese Öffnungen entsprechen 0,3 % des Vitrinenbodens (Abb. 12). Um den Luftwechsel zwischen PR und TF beeinflussen zu können, wurden in den Vitrinenboden zwei Öffnungen gesägt und mit einem Lochblech (V4A Lochblech, Rundloch versetzt (Stärke 1,5 mm, Bohrung Durchmesser 10,0 mm, Lochabstand 15,0 mm Mitte zu Mitte, freier Querschnitt 40,31 %) abgedeckt (Abb. 13). Daraus ergab sich mit Bezug auf die gesamte Grundplatte der Vitrine ein maximaler Öffnungsgrad von 20 %. Um die entsprechenden kleineren Öffnungsgrade zu erreichen, wurden als zusätzliche Maßnahme Öffnungen mit Aluminiumklebeband abgeklebt.

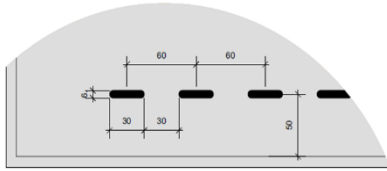


Abb. 12: Detail der ursprünglichen Öffnungen

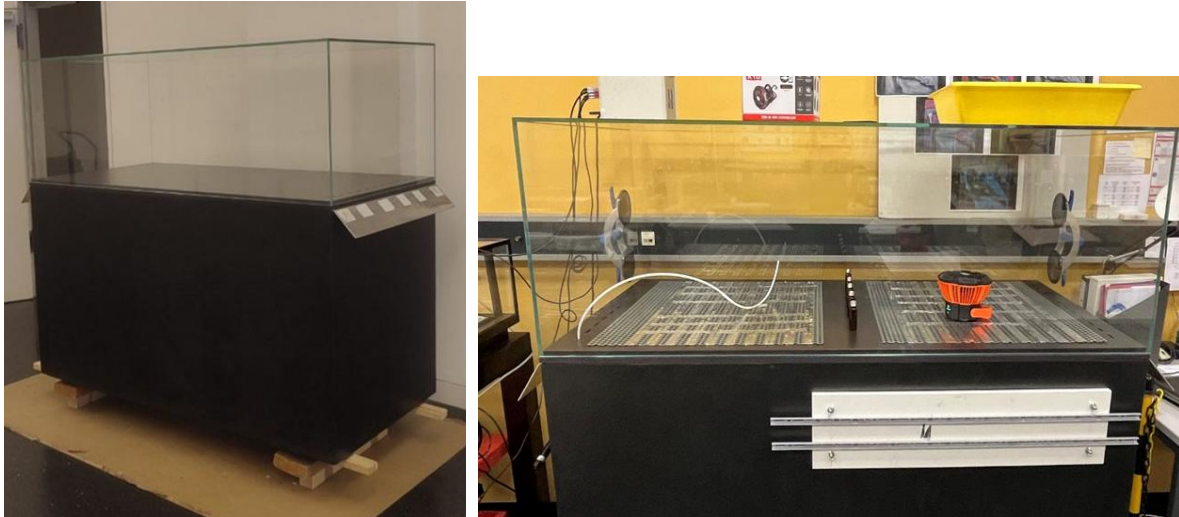


Abb. 13: Ursprüngliche Sockelvitrine (links) und rechts mit Schlauch, Lochblech (abgeklebt) und mit zusätzlicher Öffnung für den Zugang zum Technikfach.

3.4.1.2 Tischvitrine

Die Tischvitrine besteht aus einem hochwertigen Schaukasten in brüniertes Messingausführung, kombiniert mit einem Glasschaukasten und einer beschichteten MDF-Platte als zentrale Bestandteile. Unterhalb des Schaukastens befindet sich ein separates Servicefach, das durch eine Klappe vom Fach mit der Lichtquelle getrennt ist. Eine Dämmwollschicht mit reflektierender Oberfläche sorgt für eine zusätzliche thermische Isolierung im Innenbereich.

- Breite × Tiefe: 80 cm × 80 cm
- Gesamthöhe: 123 cm
- Schaukasten Außenmaße: 760 mm × 760 mm, Höhe 280 mm
- Einlegeplatte/Bodenplatte 528 mm x 528 mm
- Klimafach Höhe: 5 cm
- Volumen (gesamt, inkl. Klimafach): ca. 0,19 m³

In der ursprünglichen Konstruktion sorgte ein umlaufender Schlitz mit einem Umfang von 217,6 cm und einer Breite von 0,4–0,5 cm für Luftzirkulation zwischen PR und TF. Der Schlitz hat eine Fläche von ca. 86,4 cm², das entspricht 1,5 % der horizontalen Fläche des Innenraums. Diese Verbindung wurde für die Tests abgeklebt.

Die MDF-Platte wurde durch eine Forexplatte ersetzt, welche mit Löchern von 10 mm Durchmesser versehen wurde; dies ergibt eine Öffnung von 10 % bezogen auf den Vitrinenboden. Die Schlauchverbindung für die Entnahme der Luftproben wurden so verlegt, dass sie auf der unteren Seite des TF für die Aufnahme des Materials zur Kontrolle der Luftfeuchte endeten.

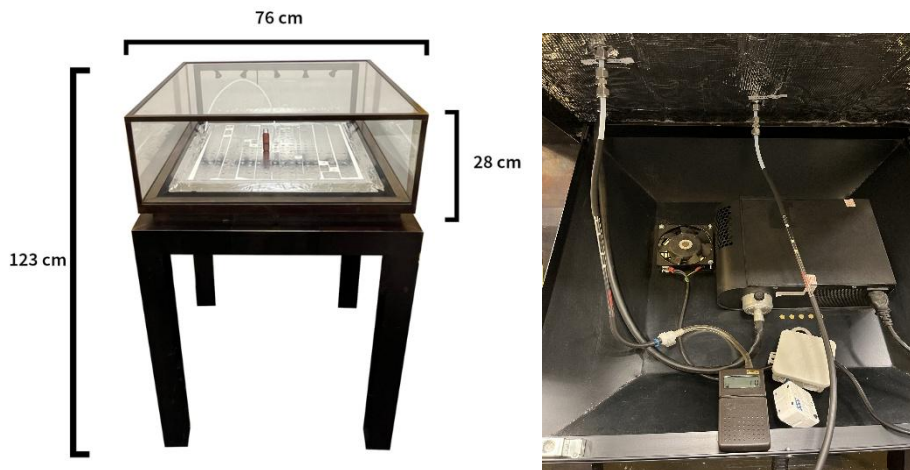


Abb. 14: Tischvitrine in Frontansicht (links) und Position der Swagelogschlauchverbindungen im Technikfach für die Beleuchtungseinheit.

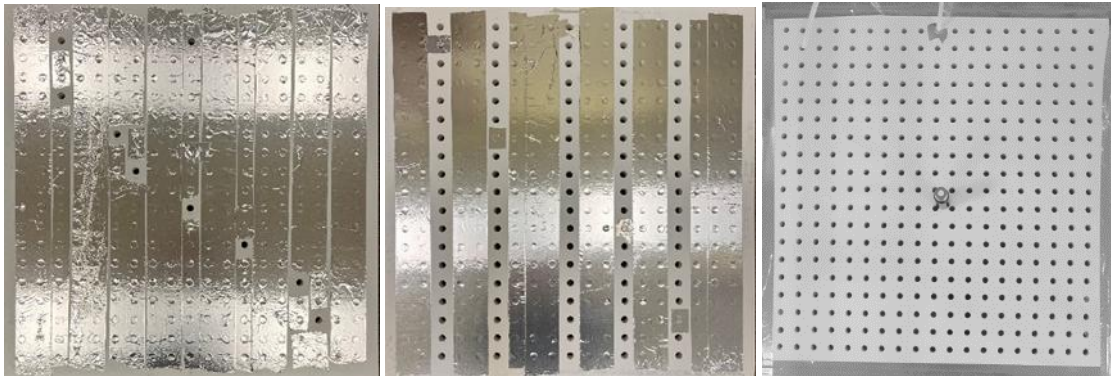


Abb. 15: Gebohrte Forexplatte mit Abklebungen für verschiedene Öffnungsgraden von links: 0,25 %, 2,5 % und 10 %

3.4.2 Sensoren für die Bestimmung der Luftfeuchte in den Vitrinen

Für die Messreihe wurden verschiedene Datenlogger und Sensoren eingesetzt, die eine zuverlässige und kontinuierliche Erfassung von Temperatur und Luftfeuchte ermöglichen.

Der **Testo 174 H** ist ein kompakter Mini-Datenlogger zur automatisierten Aufzeichnung von Temperatur und relativer Luftfeuchte. Er ist mit internem Feuchtesensor, Messbereich von -20 °C bis $+70\text{ °C}$ und $0\text{--}100\text{ \% rF}$, sowie einer Speicherfähigkeit von bis zu 16.000 Messwerten ausgestattet. Durch seine lange Batterielaufzeit eignet sich dieser preisgünstige Datenlogger besonders gut für die Klimaerfassung in Vitrinen und entspricht den Geräten, die auch von Restauratoren häufig zur Überwachung eingesetzt werden.

Der **Rotronic Hygrolog HL-NT3** mit HygroClip2-IC102 ist ein präziser Datenlogger für Feuchte und Temperatur, ausgestattet mit besonders exakten und individuell justierbaren Sensoren. Der Messbereich erstreckt sich sensorabhängig bis maximal -100 °C bis 200 °C und $0\text{--}100\text{ \% rF}$ (Genauigkeit $\pm 0,8\text{ \% rF}$). Dieses ältere System für den wissenschaftlichen Einsatz zeichnet sich durch eine hohe Präzision aus, hat sich jedoch als für diesen flexiblen Einsatz in verschiedenen Vitrinen als zu unzuverlässig erwiesen und wurde nur in wenigen Testmessungen verwendet.

Die Logger **Ahlborn ALMEMO 2590** oder **8690-9A** sind modulare Datenlogger mit Anschlussmöglichkeit für verschiedene Sensoren für Luftfeuchte, darunter das Handpsychrometer FNAD 46, der digitale FHAD46C2 und der analoge Fühler FHAD46C4. Diese Geräte sind für den wissenschaftlichen oder industriellen Einsatz konzipiert und stehen wissenschaftlichen Einrichtungen zur Verfügung, jedoch selten Restauratoren in der musealen Praxis.

3.4.2.1 Test auf Ansprechverhalten in Klimakammer

Bei verschiedenen Messungen wurden Hinweise auf Unterschiede im Ansprechverhalten von Feuchtesensoren festgestellt. Die zunächst verwendeten Sensoren von Rotronic, die wegen altersbedingter Unzuverlässigkeit des Datenloggers im Laufe des Projektes gegen Systeme von Ahlborn ausgetauscht wurden, wurden mit dem verwendeten Testo System verglichen.

In einem Test in der Klimakammer (CTS C-40) wurde die relative Feuchte von 30 % auf 50 % (für 15 Stunden) und wieder zurück auf 30 % reguliert. In Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die Sensoren des Testo 174 H länger brauchen, um sich auf die geänderten Werte einzustellen als die Fühler von Rotronic Abb. 16. Die Geschwindigkeit, mit der der Klimaschrank den Feuchtewechsel vornimmt, wurde hier noch nicht berücksichtigt. Ergebnisse wurden alle 5 Minuten aufgezeichnet.

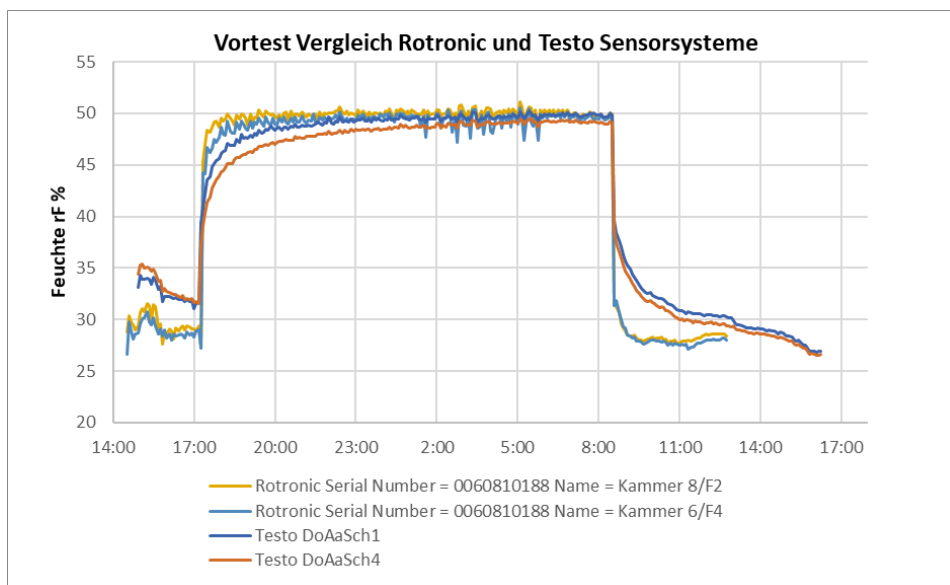


Abb. 16: Vergleich von jeweils zwei Loggerverläufen von Testo 174H und Rotronic.

Aus dieser Diskrepanz im Ansprechverhalten leitete sich die Frage ab, ob dieser Unterschied der verschiedenen Systeme (Testo, Rotronic, Ahlborn) einen Einfluss auf die Ergebnisse bei der Bestimmung des Stofftransporten der Feuchte hat.

3.4.2.2 Abgleich der Feuchte-Logger in der Sockelvitrine

Die hauptsächlich im RF verwendeten Systeme (Testo und Ahlborn) wurden in einem Versuch miteinander abgeglichen, um die Abweichungen der Messfühler zu erfassen, die innerhalb der im Kalibrierungszertifikats angegebenen Messgenauigkeit (i.d.R. 3 %) liegt. Dazu wurden die Fühler mit dem Handpsychrometer FNAD 46 zusammen in der Sockelvitrine betrieben.

Für den Test wurden vier Ahlborn-Logger und zwei Testo-Logger sowie ein zusätzliches Psychrometer in der Vitrine eingesetzt. Sämtliche Sensoren wurden dicht beieinander im PR der Vitrine positioniert, um möglichst vergleichbare Messwerte zu erhalten. Zudem kamen zehn Trockenmittelbeutel mit Bentonit (Clay-Packs) zum Einsatz, die zuvor für eine Stunde bei 130 °C ausgeheizt und unmittelbar danach in die Vitrine gelegt wurden. Trotz dieses Vorgehens war der Trocknungseffekt der Clay-Packs nur gering ausgeprägt, möglicherweise, da die Clay-Packs nicht vollständig getrocknet waren oder da die Holzkomponenten der Sockelvitrine die Trocknung kompensierten. Die Trockenmittel sollten eine Situation simulieren, wie sie auch im Versuch vorlag, bei der sich die Luftfeuchte von feucht zu trocken ändert, um die Hysterese der Sensorsysteme zu berücksichtigen.

Das Psychrometer lieferte nur im Zeitfenster von circa 18:00 bis 21:00 Uhr verlässige Werte, danach sind die Werte wegen Austrocknung des Wasserspeichers im Psychrometer nicht verwertbar (Abb. 17). Die Datenauswertung gestaltete sich als komplex, da Unklarheiten sowohl bezüglich der zeitlichen Reaktionszeit der Sensoren als auch im Hinblick auf die absolute Feuchtwerte (y-Achse, rF %) bestanden. Als Ergebnisse des Abgleiches der Loggersysteme zeigte der Sensor im PR oben die beste Übereinstimmung mit den Psychrometer-Daten. Basierend darauf wurden Korrekturfaktoren für alle weiteren eingesetzten Fühler berechnet; der Fühler in der Position PR oben diente dabei als Kalibrier-Referenz.

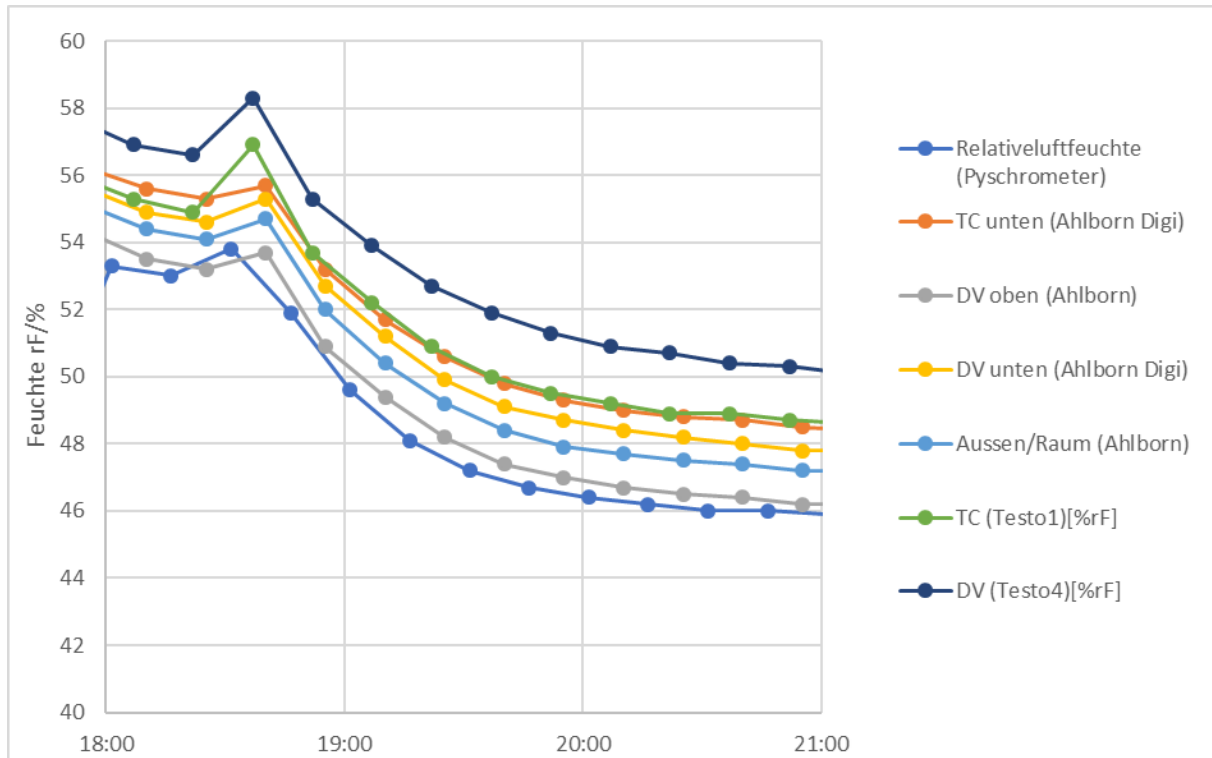


Abb. 17: Vergleich der Werte der Loggersysteme

3.4.3 Bestimmung der Luftwechselrate der Vitrinen

Die Messung der Luftwechselraten in Vitrinen erfolgt nach Annex E von EN 15999-2 (CEN 2025b) mittels des sogenannten Tracergas-Abklingverfahrens mit Kohlendioxid CO_2 . Vergleichende Untersuchungen, etwa von Calver et al., 2005 belegen, dass diese Methoden eine zuverlässige Erfassung des Luftwechsels auch in kleinvolumigen, dichten Behältnissen ermöglichen. Der Messablauf gliedert sich in mehrere Schritte, die darauf abzielen, sowohl die komplexen Wechselwirkungen zwischen Vitrinenkonstruktion und Umgebungsbedingungen als auch den Betriebszustand im Ausstellungskontext zu berücksichtigen.

Zunächst wird eine definierte Menge CO_2 in die Vitrine eingebracht, typischerweise zwischen $6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ und $12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nach dem Verschließen der Vitrine mit allen vorhandenen technischen Komponenten und unter normalen Raum- und Betriebsbedingungen wird das Tracergas im Innenraum mit einem Ventilator für einige Zeit verteilt. Es folgt eine kontinuierliche Aufzeichnung der CO_2 -Konzentration mit Infrarot-Gasanalytoren, die im Innenraum der Vitrine platziert werden. Eine Korrektur des gemessenen CO_2 hinsichtlich des Hintergrundgehalts erfolgt entweder durch eine Einzelmessung vor Testbeginn oder – bei sehr geringen Luftwechselraten – durch kontinuierliche Parallelmessung der CO_2 -Konzentration außerhalb der Vitrine. Die so korrigierten Messwerte werden im Anschluss logarithmiert, und die natürliche logarithmische Abnahme der Konzentration über die Zeit bestimmt. Die Steigung dieser Regressionslinie entspricht, gemäß der in EN 15999-2 (Formel E.1) angegebenen Formel, dem gesuchten Luftwechsel. Die Vitrine und die in-

stallierten Logger blieben für mindestens vier Tage in situ. Das Messintervall betrug in diesem Projekt 15 Minuten.

Für die Messung des CO₂ außerhalb der Vitrine wurde ein modularer Datenlogger ALMEMO 8690-9A mit einem Sensor für die Erfassung von CO₂, dem Handfühler FYA600CO2H, verwendet. In der Vitrine wurde ein Vaisala M170 mit CO₂-Sensor GMP222 benutzt.

3.4.4 Bestimmung des Stofftransportes (Feuchte) zwischen Technikfach und Präsentationsraum

Zur Untersuchung des Stofftransportes der Feuchte wurden die Vitrinen mit verschiedenen Öffnungsflächen in der Bodenplatte der Testvitrinen analog Kapitel 3.4.1 (10 %, 2,5 %, 0,25 % Tischvitrine; 20 %, 10 %, 2,5 %, 0,25 % Sockelvitrine) durchgeführt.

Zur Bestimmung der Feuchtwechselzahl – also des Luftaustauschs zwischen der Vitrine und ihrer Umgebung in Bezug auf die relative Luftfeuchte – wurde nach einem ähnlichen Vorgehen wie bei der Luftwechsellmessung mit Tracergas verfahren. Anstelle eines klassischen Tracergases kam hierbei, trotz der bekannten Schwierigkeiten, Wasserdampf zum Einsatz. Wasserdampf gilt als ungeeignetes Tracergas, da er auf Oberflächen kondensieren oder adsorbieren kann, was die Auswertung der Messergebnisse erschwert. Dennoch wurde bewusst versucht, mit Wasserdampf zu arbeiten, um zu prüfen, ob sich ein möglichst einfaches und praxisnahes Messverfahren etablieren lässt, das ausschließlich Materialien voraussetzt, die in musealen Einrichtungen leicht verfügbar sind. Ziel war es, auf diese Weise belastbare Aussagen über das Zusammenspiel von TF und PR zu gewinnen.

Der Raum wurde durch einen Luftbefeuchter klimatisch konstant gehalten. Während der Messungen befanden sich die Vitrinen in einem Raumklima mit rund 50 % relativer Feuchte (rF). Als Trockenmittel wurde Bentonit in Form von 30 g Beuteln eingesetzt (Clay-Pack), die jeweils einer Trockenmitteleinheit (TME) gemäß DIN 55474 entsprechen. Eine TME kann bei 40 % relativer Luftfeuchte 6 g Wasserdampf aufnehmen. Für das jeweilige Vitrinenvolumen wurden die Trockenmittelbeutel passend eingesetzt: Ein Beutel (1 TME) für die etwa 200 l Volumen in der Tischvitrine, fünf Beutel für die Sockelvitrine mit entsprechend größerem Volumen von 1000 l (1 m³). Bei den Tests in der Emissionskammer wurden auch eine TME verwendet, obwohl das Volumen der Kammer nur 25 l beträgt.

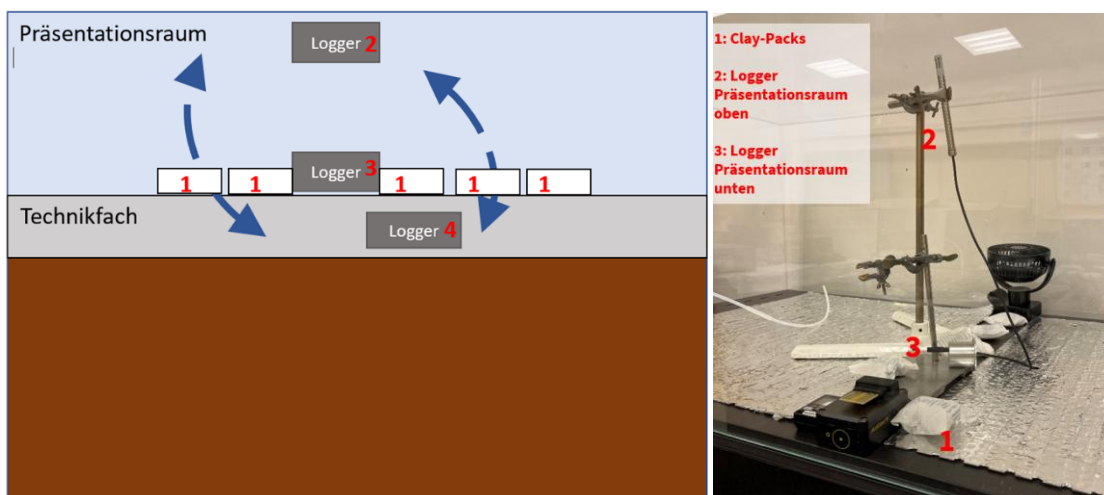


Abb. 18: Schematische Darstellung der Sockelvitrine mit den Positionen der Clay-Packs und der geloggt Positionen (links); Abbildung des Aufbaus (rechts), Position 4 nicht sichtbar im Technikfach.

Die Messungen wurden mithilfe der oben beschriebenen Datenlogger durchgeführt. Teilweise wurden auch zwei Loggersysteme (Almemo und Testo) parallel genutzt, um die Daten der Systeme vergleichen zu können. In der Tischvitrine kamen zwei Logger zum Einsatz: Ein Logger maß die relative Feuchte im PR der Vitrine, der andere im TF. Der Messaufbau in der Sockelvitrine war

analog, hier waren allerdings aufgrund des größeren Volumens zwei Logger im Präsentationsraum platziert (Abb. 18). Zusätzlich wurde die Feuchte der Umgebungsluft kontinuierlich überwacht, um externe Schwankungen erfassen und bei der Auswertung berücksichtigen zu können.

Um eine ausreichend hohe zeitliche Auflösung und die Nachvollziehbarkeit der Klimabedingungen zu gewährleisten, erfolgten die Messungen alle 15 Minuten. Für die Bestimmung der Feuchtewechselzahl wurde insbesondere der Zeitraum nach Erreichen des maximalen Feuchtedifferenzwertes betrachtet. Analysiert wurden die 12–24 Stunden nach diesem Maximum, da in diesem Zeitraum der logarithmische Abfall (analog der Bestimmung der Luftwechselrate für die Vitrine, aber mit Wasserdampf als Tracergas) sich als besonders aussagekräftig erwies. Zudem wurde die maximale erreichte Feuchtedifferenz zwischen TF und PR gezielt ausgewertet.

Der Test wurde in zwei Varianten durchgeführt. Das Trockenmittel (Clay-Pack, TME) wurde entweder im TF oder im PR platziert, um die Vitrine aus dem Feuchtegleichgewicht zu bringen. Der Grund für diese zwei Varianten war, dass ein Einfluss des Luftwechsels der Vitrine mit der Umgebung untersucht werden sollte. Je nachdem, ob die Vitrine die Luft mit der Umgebung hauptsächlich über das TF oder den PR austauscht, können die Ergebnisse beeinflusst werden.

3.4.5 Bestimmung des Stofftransportes (Essigsäure) zwischen Technikfach und Präsentationsraum

Zur Untersuchung des Stofftransportes am Beispiel von Essigsäure wurde die Öffnungsfläche der Bodenplatte der Testvitrinen analog Kapitel 3.4.4 variiert (10 %, 2,5 %, 0,25 % Tischvitrine; 20 %, 10 %, 2,5 %, 0,25 % Sockelvitrine).

Im PR der Vitrinen wurde ein Essigsäurequelle platziert. Als Essigsäurequelle diente wie schon in den Versuchen in den Emissionsprüfkammern eine Mischung aus 10 % (w/w) Essigsäure in einer 40 % (w/w) CaCl₂-Lösung (Calcium chloride dihydrate, Sigma Aldrich, p.a.). 10 ml der Lösung wurden in einem verschlossenen 20 ml Vial platziert. Die Kappe des Vials war mit einer Kapillare (0,2 mm i.D.) perforiert, wodurch hieraus die Essigsäure entweichen konnte. Für die Tischvitrine wurde ein einzelnes Vial im PR platziert. In der Sockelvitrine wurden fünf Vials verwendet, um eine vergleichbare Essigsäurekonzentration zu gewährleisten.

Nachdem die Essigsäurequellen platziert worden waren, blieb die Vitrine sieben Tage lang geschlossen. So erhielt das System ausreichend Zeit, um die maximale bzw. Gleichgewichtskonzentration (=Gleichgewichtskonzentration) zu erreichen – ein Prozess, der beim PR allein bereits mehrere Tage dauern kann (Röhrs et al., 2014, Abb. 19), bei dichten Vitrinen bis zu 14 Tagen. Bei dieser Betrachtung sind mögliche Effekte durch eine eingeschränkte Zugänglichkeit von Sorbentien in Technikfächern nicht betrachtet. Nach Ablauf der sieben Tage erfolgte die Entnahme von Luftproben aus dem PR sowie dem TF als Referenzwerte.

Die Luftproben wurden aktiv mittels einer Pumpe (SKC Pocket Pump, Gil Air plus) über Desorptionsrohre gefüllt mit Carbotrap® 300 gesammelt. Das Probenahmenvolumen lag im Bereich von 1–2 l, bei einem konstanten Fluss von 100 ml·min⁻¹. Die Analytik der Luftproben erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Nach Ermittlung des Referenzwertes wurde das Sorbens «Aktivkohlevlies ohne Imprägnierung» im TF der Vitrinen eingebracht. Das Vlies wurde dabei einlagig verwendet. Für die Versuche in der Tischvitrine kam ein Zuschnitt mit den Maßen ca. 34 cm × 34 cm zum Einsatz (d.h. 1 lfd Meter Stoff geteilt in neun gleiche Teile). In der Sockelvitrine wurden 5 Zuschnitte verwendet, um eine vergleichbare Sorptionsfläche pro Vitrinenvolumen bereitzustellen.

Nach Platzierung der Sorbentien wurde die Vitrine für 14 Tage geschlossen gehalten und danach erneut Luftproben des PR und TF gezogen, um die Essigsäurekonzentration in der Vitrinenatmosphäre zu prüfen.

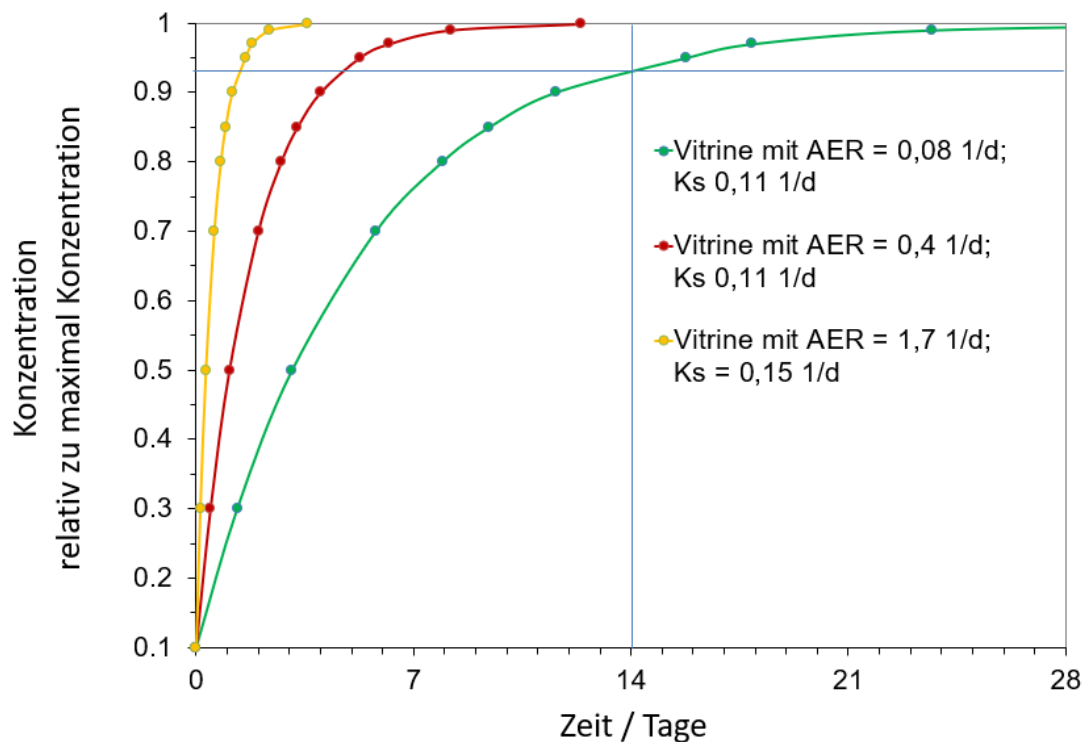


Abb. 19: Exemplarischer Anstieg der Konzentration in einer Vitrine in Abhängigkeit der Luftwechselrate, nach Werten aus Thickett 2012

3.4.5.1 Untersuchung der Schadstoffkonzentration in der Vitrine mit Korrosionslogger

Um den Anstieg der Essigsäurekonzentration in der Luft innerhalb der Vitrine zu verfolgen, wurde ein AirCorr I Korrosionslogger (French Corrosion Institute/NKE) mit einem AirCorr Pb-25 μ m Sensor verwendet. AirCorr I misst und registriert die zeitliche Veränderung des elektrischen Widerstands einer dünnen Metallbahn, die auf einem isolierenden Substrat angebracht ist. Wenn das Metall korrodiert, verringert sich die Querschnittsfläche der Bahn, und der elektrische Widerstand steigt an. Die Veränderungen des elektrischen Widerstands können direkt in Korrosionstiefe und Korrosionsrate umgerechnet werden. Die Auswertung des elektrischen Widerstands erfolgt mit der WinAirCorr Software. Für die Auswertung und Berechnung der Korrosionstiefe könnten verschiedene Parameter gewählt werden die einen Einfluss auf die ausgegebenen Werte haben. Diese Filter haben grundsätzlich die Funktion, Fluktuationen, die beispielsweise auf Veränderungen in der Temperatur und der Luftfeuchte zurückzuführen sind, zu eliminieren.

4. Ergebnisse und deren Diskussion

4.1 Untersuchung der Essigsäureaufnahme verschiedener Sorbentien unter idealisierten Bedingungen

Für die Ergebnisse zur Essigsäureaufnahme verschiedener Sorbentien werden die Ergebnisse für die verschiedenen Materialien zunächst getrennt dargestellt und diskutiert.

4.1.1 Aktivkohlepulver

Aus den Sorptionskurven der jeweils drei Proben der Aktivkohle in Abb. 20 geht hervor, dass die aufgenommene Masse mit der Essigsäurekonzentration im Exsikkator steigt. Weiterhin erreichen die Proben bei Lagerung in reiner Wasserdampf-atmosphäre deutlich schneller eine konstante Masse als in einer Essigsäure-Atmosphäre. Zudem kann ein Diffusionseinfluss lediglich bei der Sorption von Essigsäure beobachtet werden, so dass die Gleichgewichtseinstellung für die Probe 2 (mit kleiner Oberfläche und höherer Schichtdicke) deutlich länger dauert als bei den Proben mit einer geringeren Schichtdicke.

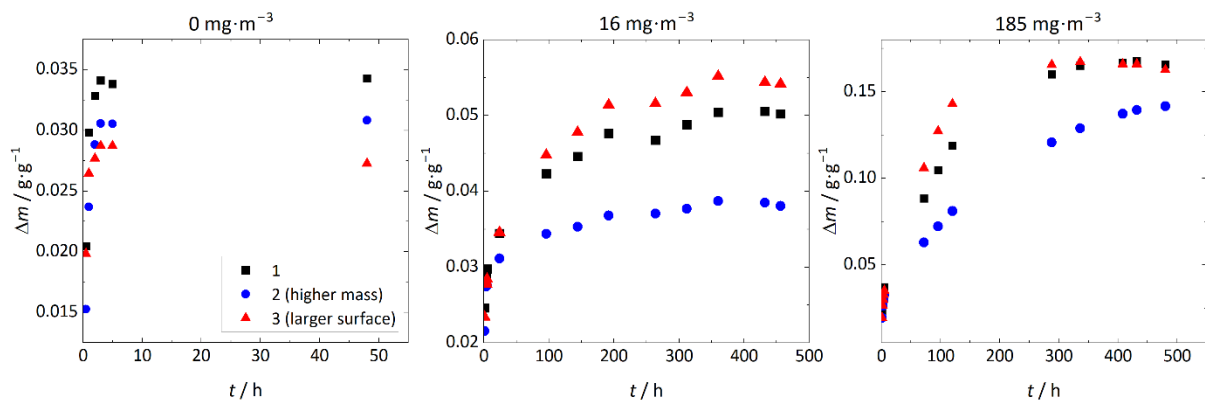


Abb. 20: Zeitliche Massenänderung der Aktivkohle-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

4.1.2 Aktivkohlegranulat

Ein ähnliches Ergebnis wie für das Aktivkohlepulver ergab sich auch für das Granulat (Abb. 21). Die Massenzunahme ist im Falle steigender Essigsäurekonzentrationen größer, das Erreichen einer Massenkonstanz dauert in Essigsäureatmosphäre länger und in Letzterer ergibt sich ein Diffusionseinfluss für Probe 2, der bei der Lagerung ohne Essigsäure nicht beobachtet werden konnte. Pro Gramm des Materials kann für das Granulat eine etwas geringere Massenzunahme beobachtet werden.

4.1.3 Aktivkohlepulver mit alkalischer Imprägnierung

Im Falle des alkalisch imprägnierten Aktivkohlepulvers ist kein deutlicher Unterschied der aufgenommenen Masse nach Erreichen der Gewichtskonstanz bei den drei verschiedenen Bedingungen erkennbar, insbesondere zwischen 0 und 16 mg·mg⁻³ (Abb. 22). Darüber hinaus verhalten sich unter diesen Bedingungen alle Proben gleich, unabhängig von der Schichtdicke und der Oberfläche. Nur bei der deutlich höheren Essigsäurekonzentration ist Massenzunahme für Probe 2 geringer. Verglichen mit den anderen zuvor besprochenen Aktivkohletypen ergibt sich für das alkalisch imprägnierte Pulver eine deutlich höhere Massenzunahme in reiner Wasserdampf-atmosphäre, was für eine hohe Affinität gegenüber Wasser spricht.

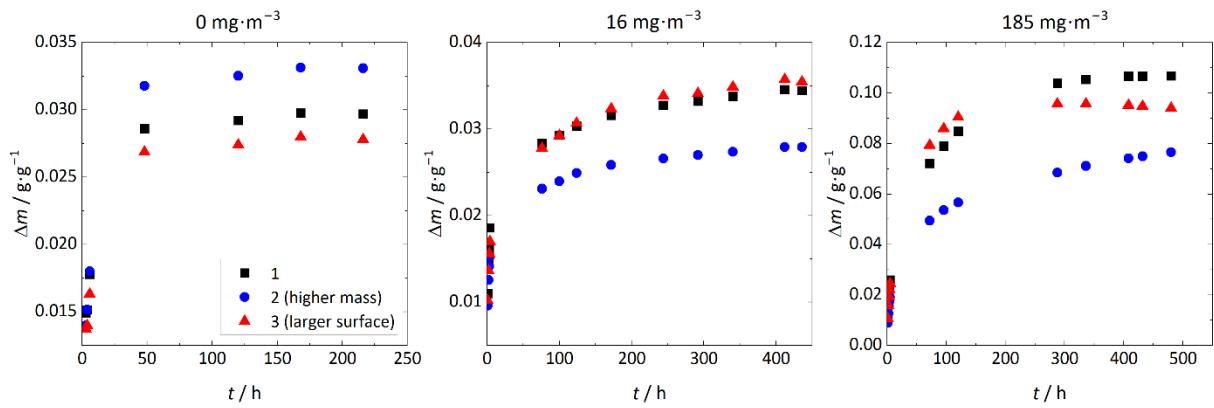


Abb. 21: Zeitliche Massenänderung der Aktivkohlegranulat-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

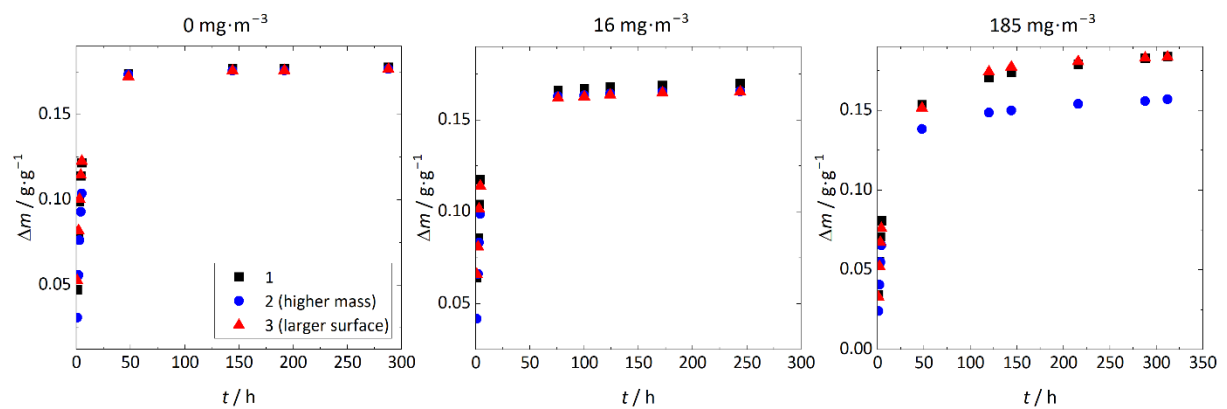


Abb. 22: Zeitliche Massenänderung der Proben 1 bis 3 des Aktivkohlepulvers mit alkalischer Imprägnierung bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

Bei der hohen Essigsäurekonzentration ist die Massenzunahme ähnlich wie beim nicht imprägnierten Pulver, allerdings lässt sich für das imprägnierte Material aufgrund der fehlenden Unterschiede bei den drei Bedingungen aus den Sorptionskurven nicht eindeutig schließen, ob überhaupt Essigsäure aufgenommen wurde.

4.1.4 Aktivkohlevlies ohne und mit alkalischer Imprägnierung

Aufgrund der Beschaffenheit der Aktivkohlevliese wurde hier jeweils nur eine Probe untersucht (6,25, 4,18 und 4,2 cm² für das Vlies ohne Imprägnierung und 6,25, 6,25 und 6,48 cm² für das Vlies mit Imprägnierung bei jeweils 0 mg·m⁻³, 16 mg·m⁻³ und 185 mg·m⁻³ Essigsäure). Für beide Vliese (Abb. 23) kann eine steigende Massenzunahme mit zunehmender Essigsäurekonzentration beobachtet werden, wobei die Differenz zwischen der niedrigen und der hohen Konzentration beim alkalisch imprägnierten Vlies geringer ist als bei dem ohne Imprägnierung. Ohne Essigsäure ist die Massenzunahme bei beiden Materialien etwa gleich und höher als beim Aktivkohlepulver und Granulat, aber geringer als beim alkalischen Aktivkohlepulver. Bei der hohen Essigsäurekonzentration weist das Vlies ohne Imprägnierung die höchste Massenzunahme auf, dahinter folgt das alkalisch imprägnierte. Eindeutig erkennbar ist auch, dass trotz der hohen Massenzunahme eine konstante Masse in einer deutlich kürzeren Zeit erreicht wird, als bei den anderen Materialien. Dies würde, im Falle einer erfolgreichen Essigsäureaufnahme, bedeuten, dass die Essigsäurekonzentration (unter idealisierten Bedingungen) sehr schnell herabgesetzt werden kann.

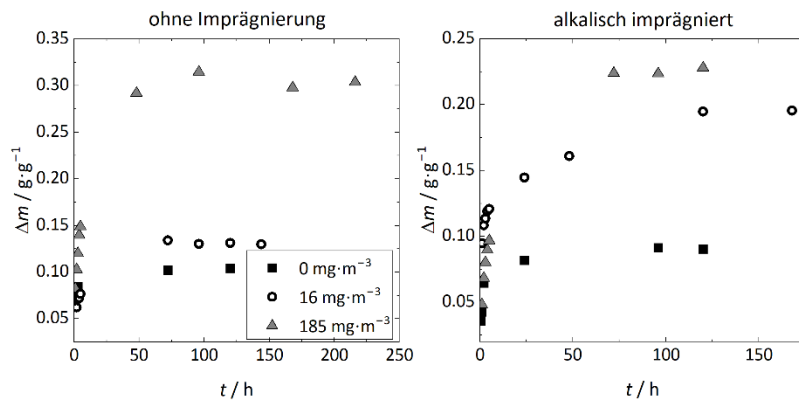


Abb. 23: Zeitliche Massenzunahme der Aktivkohlevliese ohne (links) und mit Imprägnierung (rechts) bei den drei verschiedenen Bedingungen

4.1.5 Molekularsieb 13X

Die jeweils drei Proben des Molekularsiefs, gezeigt in Abb. 24, verlaufen unabhängig von der Schichtdicke und Oberfläche deckungsgleich, was womöglich auf die Beschaffenheit des Materials zurückzuführen ist. Die Pellets mit 3 bis 4 mm Länge bilden ausreichend große Hohlräume auch bei dickeren Schüttungen, so dass die Diffusion zu keiner verlangsamten Aufnahme in der Tiefe führt. Zudem wird schnell eine konstante Masse erreicht, die sich bei den drei verschiedenen Bedingungen nur geringfügig unterscheidet. Die Werte der Massenzunahme sind mit den des Aktivkohlepulvers mit alkalischer Imprägnierung vergleichbar, so dass auch hier bei reinem Wasserdampf eine hohe Affinität vorliegt.

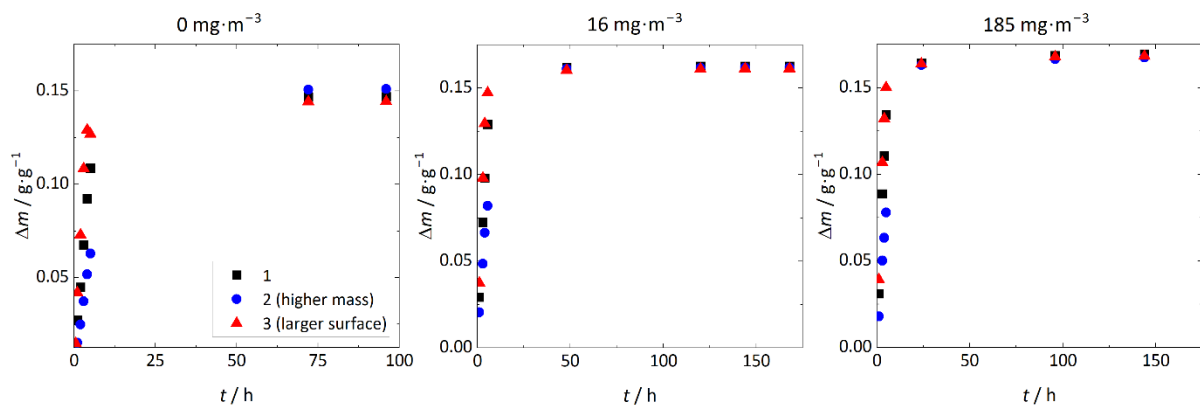


Abb. 24: Zeitliche Massenzunahme für die Molekularsieb-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

4.1.6 Silicagel (ProSorb)

ProSorb gehört ebenfalls zu den Materialien, bei denen anhand der Massenzunahme kein Unterschied hinsichtlich einer möglichen Essigsäuresorption erkennbar ist (Abb. 25). Wie auch beim Molekularsieb sind die Verläufe der jeweils untersuchten Proben nahezu deckungsgleich, so dass auch hier die Form des Materials (Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern) ausreichend große Diffusionswege in Schüttungen schafft. Eine konstante Masse wird relativ schnell erreicht, sie ist bereits bei reinem Wasserdampf im Vergleich zu den anderen Materialien hoch.

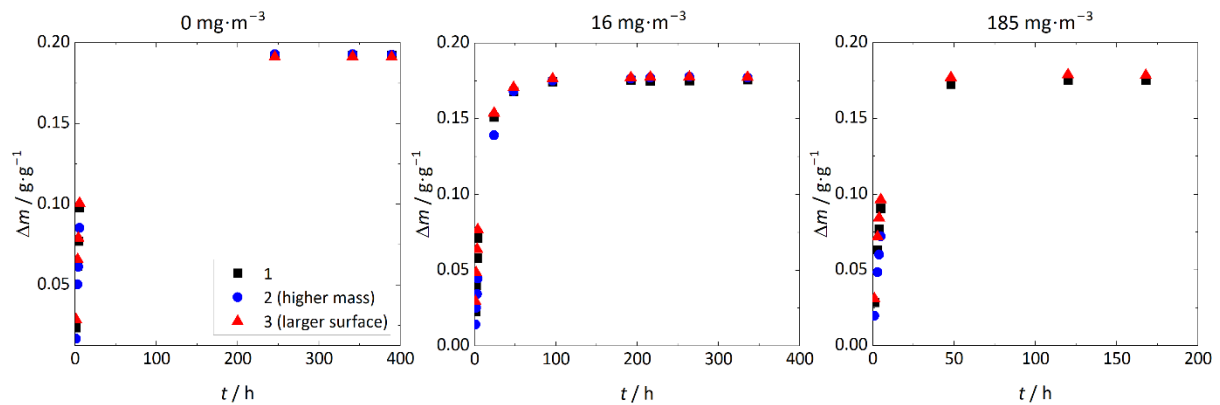


Abb. 25: Zeitliche Massenzunahme für die ProSorb-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

Das Produkt ProSorb wird häufig nach einer Vorkonditionierung auf einen gewünschten Wert der relativen Luftfeuchtigkeit verwendet. Um zu untersuchen, welchen Einfluss eine Vorkonditionierung auf 40 % rF auf die Aufnahme der Essigsäure hat, wurden drei entsprechende Proben des Materials zunächst im Exsikkator mit der CaCl_2 -Lösung (ohne Essigsäure) bis zur Gewichtskonstanz gelagert und im Anschluss der CaCl_2 -Lösung mit 0,5 Gew% HOAc ausgesetzt (Essigsäurekonzentrationen $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchung sind in Abb. 26 gezeigt. Die Datenpunkte bei $t = 0 \text{ h}$ geben die Massenänderung nach Erreichen der Gewichtskonstanz bei reinem Wasserdampf an. Die Massenzunahme liegt erwartungsgemäß im gleichen Bereich wie bei den Messungen aus Abb. 25. Die folgenden Datenpunkte zeigen die Massenänderung nach der Exposition in der Essigsäureatmosphäre. Es ergibt sich nur eine geringe Änderung zwischen 0,01 und 0,02 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, so dass auch diese Werte mit denen aus Abb. 25 vergleichbar sind. Wird davon ausgegangen, dass es sich bei der nach $t = 0 \text{ h}$ zugelegten Masse nur um Essigsäure handelt, ergäbe sich eine Aufnahme von 0,5 bis 0,6 Gew%. Ein Vergleich mit dem nicht vorkonditionierten ProSorb erfolgt nach der Darstellung der Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäuremenge in Kapitel 4.2.

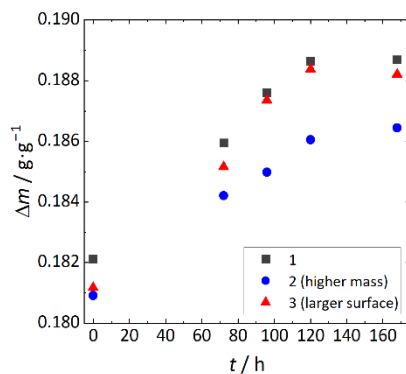


Abb. 26: Zeitliche Massenänderung der ProSorb-Proben nach Vorkonditionierung bei 40 % rF (Δm bei $t=0 \text{ h}$) und anschließender Lagerung bei $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ HOAc

4.1.7 Cellulose-basiertes Granulat (Adsorbi)

Für dieses Material ergeben sich deutliche Unterschiede in der aufgenommenen Masse bei den drei verschiedenen Bedingungen (Abb. 27), ähnlich wie beim Aktivkohlepulver und dem Aktivkohlegranulat. Ebenfalls wie bei diesen beiden Materialien zeigt sich auch hier eine längere Zeit bis zum Erreichen einer Massenkonstanz bei Lagerung in einer Essigsäureatmosphäre. Allerdings ist die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei diesem Material am längsten. Diffusionseinflüsse können hier nicht beobachtet werden.

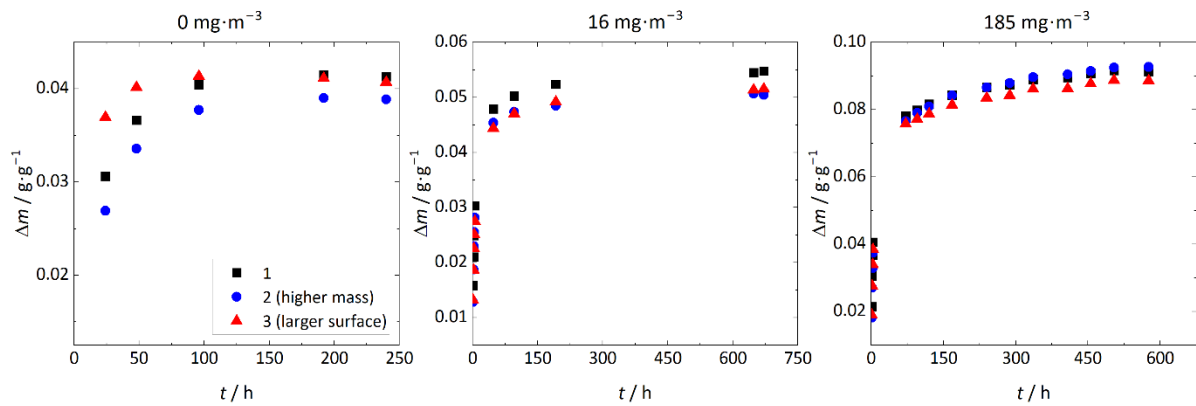


Abb. 27: Zeitliche Massenzunahme für die Adsorbi-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

4.1.8 MOF MIL100 Pulver und Papier

Aufgrund der begrenzten Menge des Materials wurde hier jeweils nur eine Probe pro Bedingung untersucht, beim Papier konnte keine Messung bei $0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ erfolgen. Die Sorptionskurven sind in Abb. 28 gezeigt. Für das Pulver nimmt die aufgenommene Masse bei den drei verschiedenen Bedingungen zwar mit der Essigsäurekonzentration zu, die Unterschiede sind jedoch gering. Ähnliches gilt für das Papier. Für beide Materialien nimmt die Masse in kurzer Zeit sehr stark zu, so dass die Massenkonstanz schnell erreicht wird.

Die Massenzunahme im Falle des Pulvers ist im Vergleich zu den anderen Materialien hoch und liegt im Bereich der Aufnahme durch das Aktivkohlevlies ohne Imprägnierung bei der hohen Essigsäurekonzentration. Für das Papier wurde eine im Vergleich zum Pulver geringere Massenzunahme verzeichnet. Die durch die ursprüngliche Wägung erhaltene Massenzunahme wurde zunächst auf ein Gramm des Papiers bezogen (schwarze Symbole in Abb. 28). Wird sie aber auf den reinen Anteil MOF im Komposit bezogen (75 Gew%, Tignol et al., 2025), ergeben sich die in Rot dargestellten Werte. Die Massenzunahme ist weiterhin geringer als beim Pulver, was aber dadurch begründet werden kann, dass durch die Einbettung im Papier nicht alle MOF-Partikel und Bindungsstellen zur Verfügung stehen.

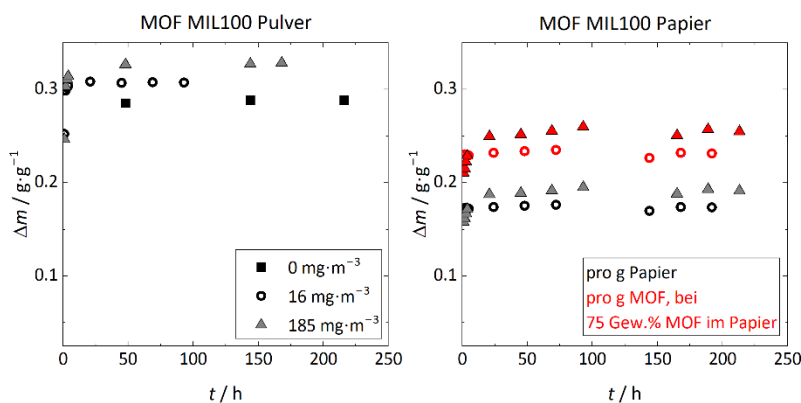


Abb. 28: Zeitliche Massenzunahme für MOF MIL100 Pulver (links) und aufgebracht auf Papier (rechts) mit 75 Gew% MOF bei den verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF

4.1.9 Kaliumcarbonat kristallin (feine und grobe Körnung)

Für die beiden Formen des kristallinen Kaliumcarbonats, die bei 0 und 185 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ untersucht wurden und deren Sorptionskurven in Abb. 29 dargestellt sind, zeigt sich für eine höhere Massenzunahme für die feinen Partikel, was auf die größere Oberfläche zurückzuführen ist. Ohne Essigsäure kann kein Diffusionseinfluss beobachtet werden. In Essigsäureatmosphäre hingegen ist dieser verstärkt bei den feinen Partikeln zu beobachten. Außerdem ist die Massenzunahme bei der hohen Essigsäurekonzentration deutlich höher als bei reinem Wasserdampf.

Bei diesem Material ist der Mechanismus für die Aufnahme von Essigsäure anders als bei den zuvor besprochenen Materialien, da es sich hier nicht um eine Physisorption handelt, sondern um eine Säure-Base-Reaktion. Massenzunahme erfolgt auch bei Abwesenheit von Essigsäure, obwohl die Deliqueszenzfeuchte von Kaliumcarbonat 43,2 % beträgt (bei 20 °C, Greenspan, 1977) und im Exsikkator eine niedrigere Luftfeuchtigkeit um 40 % vorlag. Zwar kann eine Anlagerung von dünnen, mit der relativen Luftfeuchtigkeit dicker werdenden Wasserfilmen bereits vor der Deliqueszenzfeuchte erfolgen, dafür sind die aufgenommenen Massen jedoch zu hoch. Es sollte hier eher davon ausgegangen werden, dass insbesondere bei den feinen Partikeln kleine Poren zwischen den Partikeln der Probe vorlagen, in denen es bereits bei geringeren Luftfeuchten zur Wasseraufnahme kommt (Talreja-Muthreja et al., 2022; Wang et al., 2025). Möglich ist auch, dass Temperaturschwankungen zu leichten Änderungen der tatsächlichen Luftfeuchtigkeit im Exsikkator führten.

Für die Lagerung in einer Essigsäureatmosphäre, bei der es zur Bildung von Kaliumacetat kommt, ist zusätzlich zu beachten, dass das gebildete Kaliumacetat eine Deliqueszenzfeuchte von nur 22,5 % (Greenspan, 1977) hat. Dadurch kann sich bereits umgewandeltes Salz unter den verwendeten Bedingungen lösen. Damit im Einklang steht, dass die Partikel in alle Proben zunehmend aneinanderklebten, was in Abb. 30 anhand eines Vergleichs der frischen Salze und der Salze nach der Lagerung in Essigsäureatmosphäre deutlich zu erkennen ist.

Auch bei Lagerung in Essigsäureatmosphäre ist die höhere Massenzunahme durch die feinen Partikel auf eine höhere Oberfläche zurückzuführen. Außerdem ist anzunehmen, dass sich durch das gebildete Kaliumacetat eine Schicht um die Partikel bildet und der Kern aus Kaliumcarbonat nicht für die Umwandlung zur Verfügung steht. Dieser Einfluss fällt bei den groben Partikeln stärker ins Gewicht.

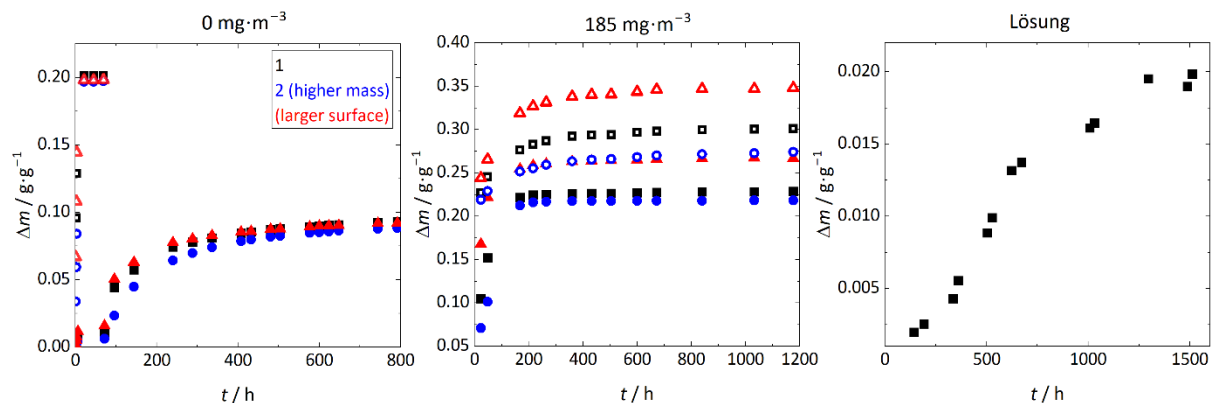


Abb. 29: Zeitliche Massenzunahme für die Proben des groben (volle Symbole) und feinen Partikel (leere Symbole) des Kaliumcarbonats bei 0 und 185 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ bei 40 % rF, sowie für die Kaliumcarbonat-Lösung mit einer Gleichgewichtsfeuchte von 50 % bei 185 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure und 50 % rF

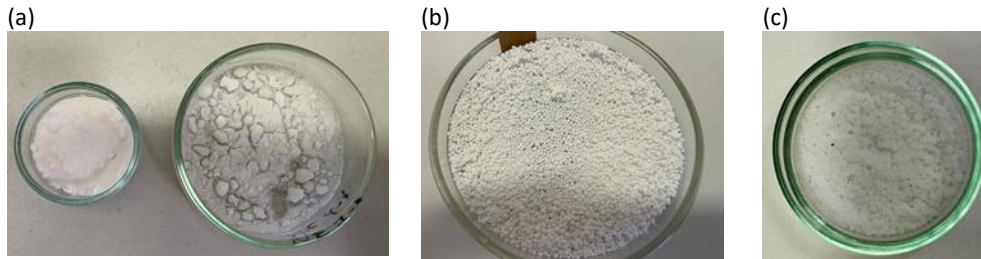


Abb. 30: (a) feines K_2CO_3 vor (links) und nach Lagerung in HOAc-Atmosphäre und 40 % rF (rechts); (b) grobes K_2CO_3 vor und (c) nach der Lagerung in HOAc-Atmosphäre und 40 % rF

4.1.10 Kaliumcarbonat-Lösung

Die Untersuchung zur zeitlichen Essigsäureaufnahme durch Kaliumcarbonat-Lösung erfolgte lediglich bei der hohen Essigsäurekonzentration. Die Sättigungsfeuchte von Kaliumcarbonat-Lösungen bei Raumtemperatur ist höher als die Luftfeuchtigkeit, bei der die anderen Materialien getestet wurden (43,2 %, Greenspan, 1977). Um einen Massenverlust der Lösung durch Abgabe von Wasserdampf bei einer zu geringen Gleichgewichtsfeuchte der verwendeten Calciumchlorid-Lösung zu verhindern, wurde die Konzentration der Calciumchlorid-Lösung entsprechend angepasst (Gleichgewichtsfeuchte 43,2 %).

Abb. 29 (rechts) kann entnommen werden, dass die Massenzunahme geringer ist als bei den kristallinen K_2CO_3 -Proben oder den anderen Materialien. Wird hingegen die absolut aufgenommene Masse betrachtet, ergibt sich, dass diese größer ist als die Menge Essigsäure, die über die $CaCl_2$ -Lösung im Exsikkator zur Verfügung gestellt wurde. Somit muss auch Wasserdampf aufgenommen worden sein, jedoch lässt sich die Menge, beziehungsweise das Verhältnis von aufgenommener Essigsäure und Wasser für die K_2CO_3 -Lösung nicht ermitteln. Eine erhöhte Wasseraufnahme lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass durch Essigsäure-Aufnahme eine gemischte Elektrolytlösung (Kalium, Carbonat und Acetat) gebildet wird, wodurch sich die Wasseraktivität ändert. Letztere ist geringer als die der gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung, so dass für die Ausbildung des Gleichgewichts mit der Calciumchlorid-Lösung Wasser aufgenommen wird. Für eine Bestimmung der vorliegenden Acetat-Menge über TG-MS, wie bei den anderen Materialien, ist die Probe zu inhomogen, was die Entnahme einer repräsentativen Probe verhindert. Somit lässt sich für diesen Typ der Sorptionsmittel schlussfolgern, dass die Detektion der Essigsäuresorption mittels gravimetrischer Verfolgung nicht zielführend ist und die Bestimmung über die Veränderung der Essigsäurekonzentration im Versuchsvolumen (wie im Abschlussbericht von zum DBU-Projekt 38338/01 dargestellt, Schütze, 2025) hier wichtige Vorteile mit sich bringt. In der weiteren Diskussion wird die Kaliumcarbonat-Lösung folglich nicht weiter berücksichtigt.

4.2 Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäuremenge

Aus den oben diskutierten Sorptionskurven und dem Vergleich der Kurven, die aus der Lagerung mit und ohne Essigsäure hervorgingen, resultiert, dass für einige der Proben nicht festzustellen ist, ob eine Essigsäuresorption überhaupt erfolgt ist. Eine Quantifizierung ist aber auch für Materialien, die Unterschiede in der aufgenommenen Masse aufzeigen, nicht allein durch den gravimetrischen Vergleich möglich.

Für die Materialien kann mittels Thermogravimetrie zunächst der Massenverlust beim Erhitzen untersucht werden. Werden die beim Erhitzen des Materials freigesetzten Substanzen mittels Gaschromatographie getrennt und dann mittels Massenspektrometrie analysiert, kann über die Signale charakteristischer Fragmente eine Substanzzuordnung erfolgen.

Die für dieses Vorhaben relevanten Substanzen sind Wasser und Essigsäure beziehungsweise Kaliumacetat. Die bei einer eventuellen Zersetzung der Sorbentien freigesetzten Substanzen sind hier nicht relevant. Wasser kann im Massenspektrometer über das Fragment H_2O^+ mit $m/z=18$

identifiziert werden. Für Essigsäure sind mehrere Fragmente charakteristisch. Die relevantesten sind mit abnehmender Intensität die Folgenden: $m/z=43$ $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$, $m/z=45$ $[\text{COOH}]^+$ und $m/z=60$ $[\text{CH}_3\text{COOH}]^+$. Das Fragment mit $m/z=43$ $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ kann auch für die Identifizierung von Acetat verwendet werden.

Abb. 31 zeigt exemplarisch den Verlauf des Massenverlusts aus der TG-MS-Messung für eine bei $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure gelagerte Probe des Aktivkohlepulvers. Außerdem sind die Ionenströme für Wasser und verschiedenen Fragmente der Essigsäure dargestellt. In diesem Beispiel verläuft der Massenverlust in zwei Stufen, die erste etwa zwischen 35 und 125 °C, die zweite oberhalb von 150 °C. In der ersten Stufe kommt es hauptsächlich zur Abgabe von Wasserdampf, was daran erkennbar ist, dass der Ionenstrom des Fragments mit $m/z=18$ hier am stärksten ist. Allerdings setzt in dieser Stufe auch schon die Freisetzung von Essigsäure ein, so dass die Signale der beiden Substanzen überlappen. Somit ist anhand dieser Daten allein zunächst ebenfalls keine Quantifizierung möglich, da die Temperaturbereiche und zugehörige Massenänderungen nicht nur einer der beiden Substanzen zugeordnet werden können.

Aus diesem Grund war es erforderlich, das Gerät für die Zwecke des Projekts zu Kalibrieren. Der naheliegendste Ansatz wäre die Kalibrierung mit reiner Essigsäure. Aufgrund der Flüchtigkeit der Säure waren genaue Einwaagen aber nicht möglich. Als Alternative wurde somit Natriumacetat verwendet (die Deliqueszenzfeuchte des bei RT stabilen Trihydrats beträgt $72,8$ %, die des nach der Trocknung vorliegenden, metastabilen Anhydrats $43,4$ %, (Beyer & Steiger, 2002) und das Fragment mit $m/z=43$ betrachtet.

In Abb. 32 sind die Integrale der Ionenströme für das Fragment mit $m/z=43$ gezeigt, die aus den Messungen mit verschiedenen Natriumacetat-Einwaagen hervorgingen. Während sich oberhalb von 1 mg des Fragments ein linearer Zusammenhang erkennen lässt, wird bei geringen Massen deutlich, dass sie für diese Art der Kalibrierung nicht mehr geeignet sind. Es kann kein Einfluss der Einwaage auf die Größe des Integrals mehr festgestellt werden und die Grenzen der Methode sind ausgeschöpft. Aus diesem Grund wurden die Messpunkte der beiden kleinsten Massen nicht in die Kalibrierung einbezogen. Für die restlichen Punkte wurde eine Kalibriergerade ($R^2=0,98$) erhalten. Es folgt aber, dass für Materialien, für die ein integraler Ionenstrom von weniger als $1,34\cdot 10^{-10} \text{ A}$ gemessen wird, die Genauigkeit der Berechnung der aufgenommenen Essigsäuremenge abnimmt. Dies war für die meisten Materialien bei der geringeren Essigsäurekonzentration der Fall, weshalb im Folgenden nur die Ergebnisse für die hohe Essigsäurekonzentration diskutiert werden.

Nach Wartungsarbeiten am Gerät erfolgte eine erneute Kalibrierung mit verschiedenen Mengen an Natriumacetat (rote Symbole in Abb. 32), so dass für im Anschluss durchgeführten Messungen eine andere Geradengleichung verwendet wurde ($R^2=0,99$).

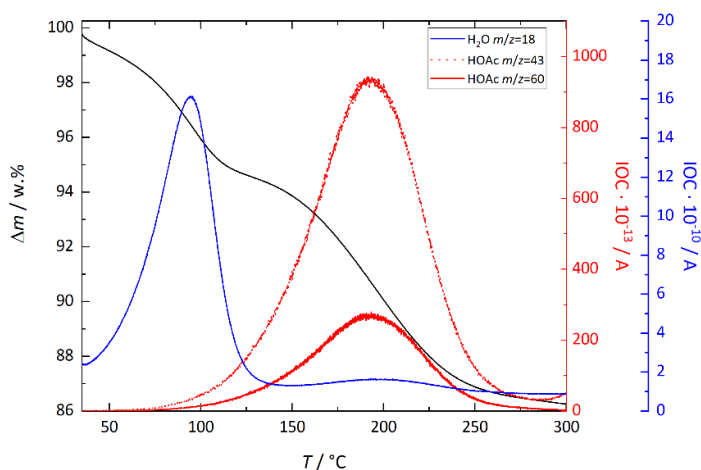


Abb. 31: Ergebnis der TG-Messung (Massenverlust, schwarze Kurve) und Signale der Fragmente für Wasser und Essigsäure aus der angeschlossenen GC-MS-Messung für das Aktivkohlepulver, das bei $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure gelagert wurde

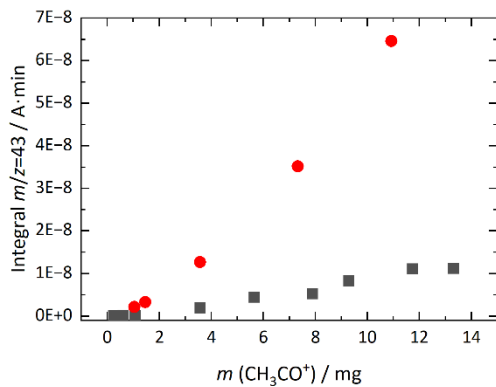


Abb. 32: Integrale der Ionenströme für das Fragment mit $m/z=43$ für Messungen mit verschiedenen Massen Natriumacetat, aufgetragen gegen die Masse des entsprechenden Fragments in der jeweiligen Probe. Graue und rote Symbole gehören zu Kalibrierungen vor und nach einer Geräte Reparatur

In Tab. 3 sind zunächst die für die verschiedenen Materialien detektierten Integrale und die unter Verwendung der Kalibrierung berechneten, aufgenommenen Essigsäuremengen zusammengefasst. Die Ergebnisse der unter Verwendung der Kalibrierung berechneten, aufgenommenen Essigsäuremengen bei der hohen Säurekonzentration in den Exsikkatoren sind in Tab. 4 gezeigt. Darin sind die Ergebnisse in verschiedenen Einheiten angegeben: in Gewichtsprozent, in Milligramm pro Fläche und in Milligramm pro Volumen. Der bei der Essigsäuremenge angegebene Fehler wurde anhand des Fehlers der Steigung der Geradengleichung berechnet. Beim MOF MIL-100(Fe) Papier ist in Tab. 3 bei der Angabe in Gew% ein zusätzlicher Wert der Essigsäuremenge angegeben, der sich ergibt, wenn von einem 75 %-igen Anteil MOF MIL-100(Fe) am Papier ausgegangen wird. Bei den anderen Angaben ist diese Umrechnung nicht relevant.

Tab. 3: Die aus der TG-MS-Messung hervorgegangenen Integrale des Signals mit $m/z=43$ für die verschiedenen Materialien und Lagerung bei 16 und 185 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ sowie die in den Experimenten verwendeten Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse (AV^{-1}) der mittels TG-MS untersuchten Probe

Material	Integral Signal $m/z=43$		ρ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	V cm^3	AV^{-1} cm^{-1}
	16 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	185 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$			
AC-Pulver	$6,82\cdot 10^{-12}$	$1,58\cdot 10^{-9}$	0,256	1,13	5,91
AC-Granulat	$2,94\cdot 10^{-11}$	$6,42\cdot 10^{-10}$	0,451	2,64	2,52
AC alkalisch	$8,61\cdot 10^{-12}$	$2,21\cdot 10^{-10}$	0,564	0,968	6,87
AC-Vlies	$2,61\cdot 10^{-10}$	$1,96\cdot 10^{-9}$	0,194	0,252	16,7
AC-Vlies alkalisch	$7,27\cdot 10^{-10}$	$3,63\cdot 10^{-9}$	0,167	0,486	13,3
Silicagel ProSorb	$7,30\cdot 10^{-12}$	$1,31\cdot 10^{-10}$	0,756	2,19	3,04
Adsorbi	$5,87\cdot 10^{-10}$	$1,34\cdot 10^{-9}$	0,568	0,885	7,52
MOF MIL100 Pulver	$2,46\cdot 10^{-10}$	$4,20\cdot 10^{-10}$	0,69*	0,229	29,0
MOF-MIL100-Papier	–	$1,12\cdot 10^{-9}$	0,453	0,227	28,6
K ₂ CO ₃ grob	–	$4,41\cdot 10^{-10}$	–	–	3,43
K ₂ CO ₃ fein	–	$1,37\cdot 10^{-9}$	–	–	6,45

Tab. 4: Anhand der Kalibrierung ermittelte von den Materialien aufgenommene Essigsäuremengen (Lagerung bei 185 mg·m⁻³ Essigsäure), angegeben in Gew%, mg·m⁻² und mg·m⁻³.

Sorbens	HOAc Gew%	HOAc mg·cm ⁻²	HOAc mg·cm ⁻³
MOF-MIL-100-Pulver	8,0±0,6	2,53±0,2	73,3±5
K ₂ CO ₃ grob ^(a)	1,6±0,1	7,66±0,5	26,3±2
K ₂ CO ₃ fein ^(a)	2,9±0,2	3,79±0,3	24,4±2
Cellulose-Granulat	3,7±0,3	3,05±0,2	22,9±2
MOF-MIL-100-Papier	3,6±0,3 (4,77±0,4)	0,680±0,06	19,4±2
AC-Granulat	3,2±0,2	6,33±0,4	16,0±1
AC-Pulver	5,3±0,4	2,67±0,2	15,8±1
AC-Vlies alkalisch	7,0±0,5	1,08±0,08	14,4±1
AC-Pulver alkalisch	1,4±0,1	1,36±0,1	9,78±0,7
Silicagel ProSorb	1,1±0,1	3,22±0,3	9,78±0,9
AC-Vlies	3,5±0,3	0,551±0,05	8,86±0,8
Molekularsieb 13X	0,0	0,0	0,0

(a) das TG-MS-Ergebnis wurde nicht auf HOAc sondern auf OAc⁻ umgerechnet.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten sind die Werte aus Tab. 4 in Abb. 33 in Form eines Balkendiagramms dargestellt, wobei die Materialien gemäß der Reihenfolge der volumenbezogenen Werte sortiert sind. Es sei noch darauf hingewiesen, dass in die Berechnung der Essigsäuremenge auch die Einwaage bei der TG-MS-Messung mit einfließt, so dass das Verhältnis der jeweiligen Integrale und berechneten Essigsäuremengen (Tab. 3 und Tab. 4) unterschiedlich sein kann.

Bevor auf einen Vergleich der verschiedenen Sorbentien eingegangen wird, sei zuerst auf den Zeolith 13X (Molekularsieb 13X) hingewiesen, bei dem keine Essigsäure nachgewiesen werden konnte. Somit kann dieses Material als Sorbens ausgeschlossen werden. In der Auftragung der Massenzunahme bei den verschiedenen Bedingungen in Abb. 24 ist bereits zu erkennen, dass sich bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen keine Unterschiede ergeben. Mit den Ergebnissen der TG-MS ergibt sich nun also, dass bei allen drei Bedingungen nur Wasser adsorbiert wurde.

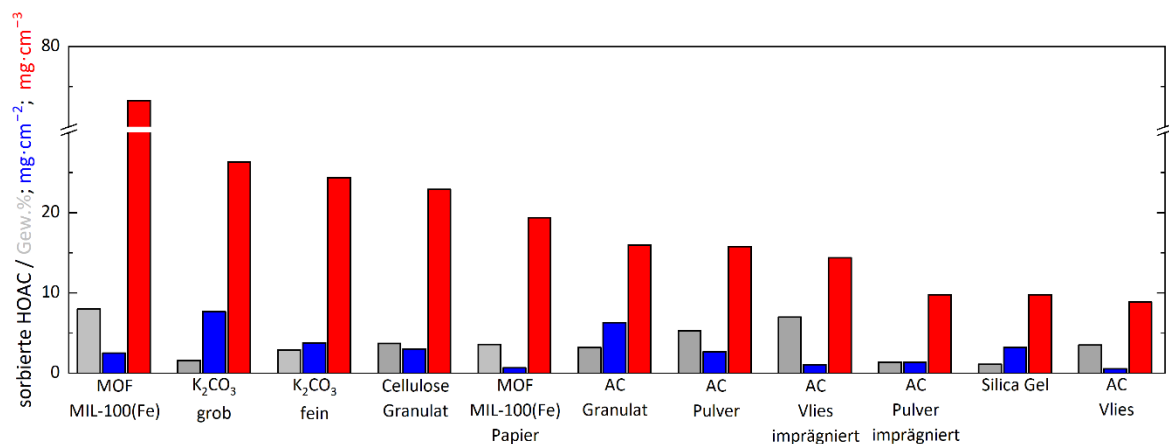


Abb. 33: Für die verschiedenen Sorbentien detektierte, aufgenommene Essigsäure nach Lagerung bei einer Essigsäurekonzentration von 185 mg·m⁻³ in Gew% (grau), bezogen auf die Oberfläche (blau) und auf das Volumen (rot). Die Materialien sind gemäß der Reihenfolge der Ergebnisse in mg·m⁻³ sortiert

Fehlende Unterschiede in den Massenaufnahmekurven zeigen sich auch für ProSorb (Abb. 25), allerdings kann hier anhand der TG-MS-Messungen festgestellt werden, dass Essigsäure aufgenommen wurde, wenn auch nur in geringem Umfang (1,1 Gew% bei $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Dieses Ergebnis bestätigt, dass Untersuchungen alleine der Massenänderung bei verschiedenen Bedingungen nicht ausreichen, um die erfolgreiche Sorption von Essigsäure nachzuweisen und die TG-MS-Messungen eine sehr hilfreiche Ergänzung darstellen. Wird die mittels TG-MS ermittelte aufgenommene Essigsäuremenge mit der gravimetrisch ermittelten Massenzunahme des vorkonditionierten ProSorbs verglichen (Massenzunahme von 0,5 bis 0,6 Gew%, Abb. 25), ergibt sich nur ein geringer Unterschied – das vorkonditionierte Material nimmt sogar etwas weniger Essigsäure auf als die Probe, die zeitgleich Wasserdampf und Essigsäure ausgesetzt wurde.

Anhand der verschiedenen Angaben in Tab. 3 ergeben sich unterschiedliche Trends für die Performance der Materialien. Bei der Angabe der Werte in Gewichtsprozent zeigen das MOF- Pulver und das alkalisch imprägnierte Aktivkohlevlies die höchste Aufnahme; bezogen auf die exponierte Oberfläche belegen sie aber nur die Ränge fünf und sieben, bei der Berücksichtigung des Proben- volumens hingegen die Ränge eins und acht.

Die Angabe in Gewichtsprozent bezieht sich zwar auf die gesamte Probe, gibt aber zunächst keine Informationen hinsichtlich der Verteilung zwischen Oberfläche und Volumen. Diese sind jedoch wichtige Charakteristika für den Einsatz der Sorbentien in Museumsvitri- nen. Die Dicke der Probe wird bei der Angabe in Milligramm pro Fläche gänzlich vernachlässigt, so dass dickere Materialien, bei denen die Sorption der Essigsäure auch in der Tiefe stattfindet, besser abschneiden als dün- nere. Werden die Ergebnisse hingegen auf das Volumen bezogen, so werden sowohl die Oberflä- che, als auch die Masse und die Probendicke berücksichtigt, so dass diese Angabe für die Bewer- tung der Materialien in Bezug auf den Einsatz in Vitrinen womöglich die sinnvollste ist (aus diesem Grund sind die Materialien gemäß der Reihenfolge der Ergebnisse in dieser Einheit in Abb. 33 und Tab. 4 sortiert). Zu betonen ist aber, dass diese Werte nur für die in diesen Versuchsreihen einge- setzten Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen gelten, die ebenfalls in Tab. 3 angegeben sind. Für andere Verhältnisse können Diffusionseinflüsse zu anderen Resultaten führen.

Die bereits oben angedeuteten Unterschiede in den resultierenden Rankings je nach Berechnungs- grundlage lassen sich anhand dieser Diskussion besser analysieren. Das MOF-Pulver kann nur be- zogen auf die Masse an Sorbens und das Volumen gute Werte erzielen, da nur eine sehr geringe Schüttdicke in den Experimenten verwendet wurde, was bei der Angabe in Masse pro Oberfläche nicht berücksichtigt wird. Eine schlechtere Einstufung des Materials aufgrund geringer Probendi- cke (feines Pulver und geringe verfügbare Menge im Rahmen des Projekts) wäre jedoch nicht ziel- führend, wie die Angabe in Masse pro Volumen verdeutlicht. Auch beim MOF-Papier und den bei- den Aktivkohlevliesen führt die geringe Probendicke zu schlechteren Positionen im auf die expo- nierte Oberfläche bezogenen Ranking, während sie bei den anderen Einheiten besser abschneiden können. Bei größeren Materialien, bei denen einzelne Partikel schon dicker sind als die verwen- dete Schicht des MOFs oder der flachen Vliese und des Papiers, ist das Gegenteil der Fall – im auf die Oberfläche bezogenen Ranking schneiden sie besser ab als bei den anderen Einheiten, da die Essigsäure auch in die Tiefe des Materials eindringen kann.

Für die Performance unter Berücksichtigung des Volumens der Sorbentien ergibt sich somit die in Tab. 4 gezeigte Reihenfolge. Es soll aber betont werden, dass alle im Rahmen des Projekts unter- suchten Materialien (bis auf den Zeolith 13X) in der Lage waren, Essigsäure unter den idealisier- ten Bedingungen aufzunehmen.

Die bei den Sorptionsexperimenten aufgenommenen und mittels TG-MS quantifizierten Essigsäu- remengen können sowohl auf eine Sättigung des Materials oder auf die vollständige Entfernung der Essigsäure aus der Umgebung zurückzuführen sein. Welcher der beiden Faktoren limitierend ist, wurde für zwei Materialien – das Aktivkohle-Granulat und das Cellulose-basierte Granulat – exemplarisch untersucht, indem unterschiedliche Einwaagen im Exsikkator der gleichen Essig- säurekonzentration ($185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) ausgesetzt wurden. Die Ergebnisse (in Gew%, ebenfalls mittels TG-MS quantifiziert) sind in Abb. 34 gezeigt.

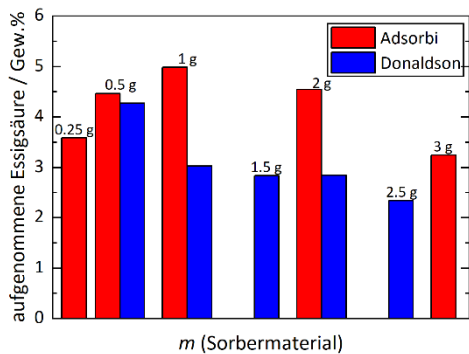


Abb. 34: Mittels TG-MS ermittelte Essigsäureaufnahme für verschiedene Massen an Sorbentien im Exsikkator



Abb. 35: Foto des Adsorbi-Materials nach Entnahme aus der Verpackung

Während für das Aktivkohle-Granulat eher eine Abnahme der aufgenommenen Essigsäure mit zunehmender Einwaage festgestellt werden kann, ergibt sich für das Cellulose-Granulat kein stetiges Bild. Die Essigsäuremenge steigt zunächst mit der Einwaage an, nimmt dann aber wieder ab. Insgesamt schwanken die Werte zwischen etwa drei und fünf Gew% (35 und 54 mg Essigsäure pro Gramm Adsorbi). Bei diesem Material wird das unstetige Verhalten auf eine gewisse Inhomogenität zurückgeführt und vermutet, dass es bei Erreichen der Gewichtskonstanz gesättigt ist. Wäre das Material nicht bei allen Einwaagen gesättigt und die Gewichtskonstanz durch das Herabsetzen der Essigsäure limitiert, müsste die aufgenommene Menge (bezogen auf die Masse des Materials) mit der Einwaage abnehmen. Somit wurde in den Experimenten die Kapazität der Materialien ermittelt. Hinsichtlich der Inhomogenität des Materials sei erwähnt, dass die Partikel des Granulats unterschiedlich groß sind und auch die Farbe der Partikel im frischen Zustand nicht einheitlich ist (Abb. 35). Die genaue Fertigung, Zusammensetzung und Beschaffenheit des Materials sind seitens des Herstellers nicht veröffentlicht, so dass Einflüsse durch Inhomogenitäten nicht ausgeschlossen werden können. Es sei aber darauf hingewiesen, dass dies für die praktische Anwendung keine Auswirkungen hätte, da die Essigsäuresorption erfolgreich ist. Jedoch würde es einen quantitativen Vergleich verschiedener Proben beeinflussen.

Im Falle des Aktivkohlegranulats deutet der Verlauf der aufgenommenen Essigsäure in Abhängigkeit der Einwaage eher nicht auf eine tatsächliche Sättigung des Materials hin, auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Wert bei der kleinsten Einwaage der Sättigung entspricht. Bei einer Sättigung bei sämtlichen Einwaagen müssten sich für alle Einwaagen ähnliche Werte in Gew% ergeben. Die Abnahme der Werte ist hingegen eher damit konform, dass sich die Essigsäure im Exsikkator auf eine größere Menge des Sorptionsmittels verteilen kann und sich ein Gleichgewicht einstellt. Folglich ist bei diesem Material zu erwarten, dass bei höheren Essigsäurekonzentrationen mehr Essigsäure durch das Material aufgenommen werden könnte, was unterstreicht, dass diese Ergebnisse nur für die hier angewendeten Versuchsbedingungen gültig sind.

4.3 Depositionsgeschwindigkeit der Essigsäure zu den verschiedenen Sorbentien

Bei der Lagerung in den Exsikkatoren nehmen die Materialien nicht nur Essigsäure, sondern auch Wasserdampf auf. Um den Wert der Depositionsgeschwindigkeit der Essigsäure nicht durch eine durch aufgenommenes Wasser verursachte Massenzunahme zu verfälschen, soll lediglich die durch Essigsäuresorption bedingte Massenaufnahme berücksichtigt werden. Als Grundlage dafür werden die mittels TG-MS ermittelten Essigsäuremengen (Tab. 3) verwendet. Da nur die nach Erreichen der Gewichtskonstanz aufgenommene Essigsäure bekannt ist und nur zu diesem Zeitpunkt ein Verhältnis von aufgenommenem Wasserdampf und Essigsäure ermittelt werden kann, wird im Folgenden angenommen, dass dieses Verhältnis während der Sorptionsversuche konstant und, im Falle mehrerer untersuchter Proben im Exsikkator, auch für alle Proben gleich war. Da die aufgenommene Essigsäuremenge für die meisten Materialien nur für die bei der hohen Essigsäurekonzentration gelagerten Proben mittels TG-MS bestimmt werden konnte, werden auch die Depositionsgeschwindigkeiten der Essigsäure nur für die hohe Konzentration dargestellt.

In Abb. 36 sind die Depositionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Materialien zunächst jeweils für Probe 1 gezeigt, die mittels TG-MS analysiert wurde. Da diese in allen Fällen schnell abnimmt, sind die Werte für die Anfangsphase (0 bis 6 h) und die anschließende Zeit getrennt dargestellt. Für alle Sorbentien ist eine Abnahme der Depositionsgeschwindigkeit mit der Zeit erkennbar. Diese Abnahme kann entweder auf das Herabsinken der Essigsäurekonzentration durch die erfolgreiche Sorption oder durch die Sättigung der Materialien bedingt sein.

Werden die Depositionsgeschwindigkeiten verglichen, ergibt sich die folgende Reihenfolge zu Beginn der Sorptionsversuche: MOF-Pulver > AC-Granulat > Cellulose-Granulat > MOF-Papier > ProSorb > AC-Pulver > AC-Pulver alkalisch > AC-Vlies alkalisch > AC-Vlies. Im weiteren Verlauf ändert sich dies teilweise, was darauf hindeutet, dass die Materialien unterschiedlich schnell gesättigt sind oder die Essigsäurekonzentration durch die Materialien unterschiedlich schnell reduziert wird. Die K_2CO_3 -Proben (grob und fein) wurden erst nach 24 h gewogen, ordnen sich dann aber zwischen dem alkalisch imprägnierten AC-Pulver und dem imprägnierten Vlies ein.

Insgesamt ist die Reihenfolge mit keiner der zuvor ermittelten konform, die in den verschiedenen Einheiten aus der Quantifizierung der Essigsäure hervorgingen. Bei der Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit wird zwar die insgesamt pro Zeit von der Probe aufgenommene Masse berücksichtigt, jedoch nur bezogen auf die exponierte Oberfläche. So spiegelt die Depositionsgeschwindigkeit zwar wider, dass einige Materialien wie das MOF-Pulver zu Beginn schneller als andere Essigsäure aufnehmen. Gleichzeitig wird jedoch die Dimension der Probe nicht berücksichtigt. Sehr dünne Materialien wie die Vliese nehmen in absoluten Werten weniger Essigsäure auf als dickere, bei denen die Sorption auch in die Tiefe erfolgen kann, obwohl die Aufnahme bezogen auf das Gewicht bei den dünnen Materialien höher sein kann.

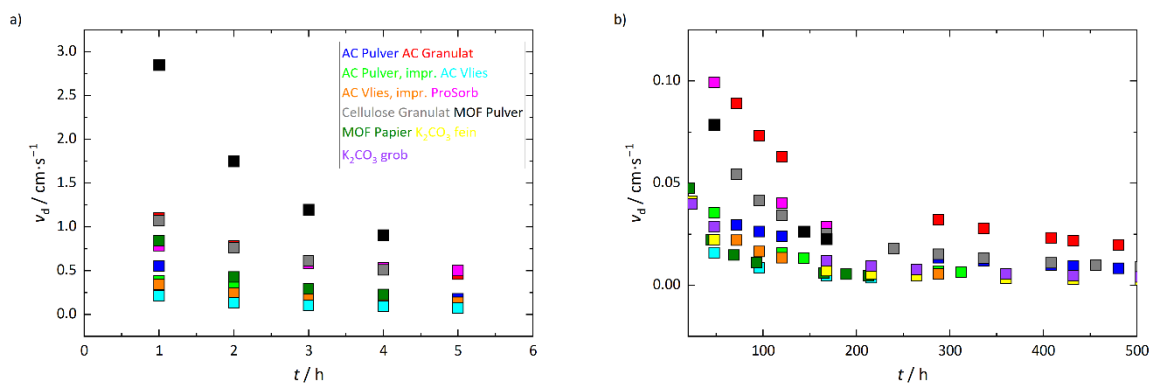


Abb. 36: Depositionsgeschwindigkeit von Essigsäure zu den verschiedenen untersuchten Sorbentien (jeweils Probe 1, bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), in der Anfangsphase (a) und im späteren Verlauf (b)

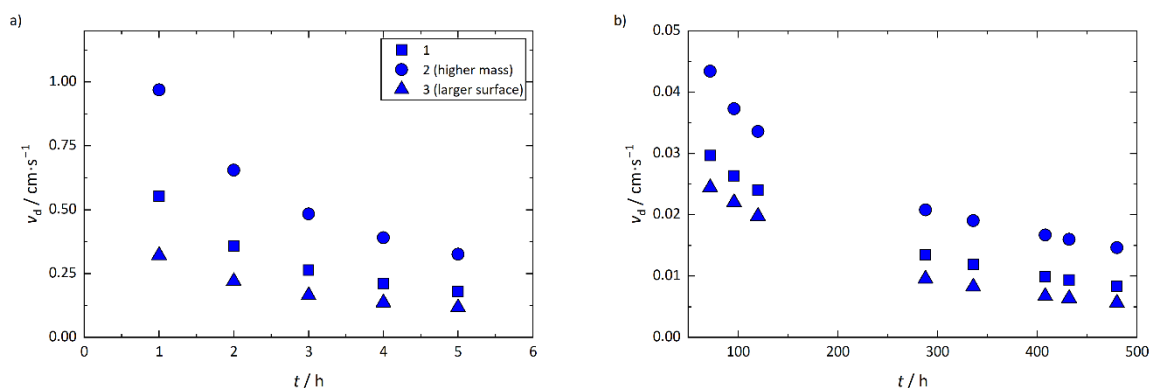


Abb. 37: Depositionsgeschwindigkeit v_d von Essigsäure zu den drei Proben des Aktivkohlepulvers (bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) in der Anfangsphase (a) und im späteren Verlauf (b)

Bei der Angabe von v_d können diese Einflüsse der Probendicke und insgesamt sorbierter Essigsäure verschwinden und somit eine andere Reihenfolge der Materialien resultieren. Mit der klassischen Depositionsgeschwindigkeit sind folglich Materialien identifizierbar, die entweder trotz geringer Dichte eine sehr gute Essigsäureaffinität aufweisen oder solche, bei denen eine größere Probendicke pro Oberfläche zu höheren Essigsäureaufnahmen führen.

Letzteres ist auch anhand der Materialien erkennbar, die bei den drei verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht wurden. Dazu sind in Abb. 37 exemplarisch die Depositionsgeschwindigkeiten für alle drei Proben des Aktivkohlepulvers gezeigt. Für die Probe mit der höheren Masse (Probe 2) ergibt sich die höchste Depositionsgeschwindigkeit, gefolgt von Probe 1 und Probe 3 mit der größeren Oberfläche. Bei der gleichen Oberfläche nimmt die Probe mit der höheren Masse und damit höherer Schichtdicke erwartungsgemäß mehr Essigsäure auf als Probe 1. Die Probe mit der größeren Oberfläche hat auch die größere Masse, aber auch eine größere Oberfläche, so dass trotz der gleichen Massenaufnahme (in $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eine kleinere Depositionsgeschwindigkeit resultiert. Dieses Muster wurde für alle Materialien, für die drei verschiedene Proben untersucht wurden, beobachtet.

Diese Diskussion verdeutlicht, dass die Depositionsgeschwindigkeit zu einer gewissen Verzerrung der Ergebnisse führen und sie nur bei den gleichen Probendimensionen und Massen zutreffend und vergleichend angewendet werden kann. Beispiele für eine solche Anwendung wäre die Ermittlung der Depositionsgeschwindigkeit von Schadgasen auf Gebäudeoberflächen oder Gesteinen, wo die Dicke beziehungsweise Masse des Materials so groß ist, dass eine Sättigung nicht erreicht wird. Diese Diskussion ist ähnlich zu der, die bei der Wahl der Einheit für die aufgenommene Essigsäure geführt wurde. Auch da wurden, je nach Einheit, nicht alle relevanten Aspekte der Probe berücksichtigt.

Da bei der Quantifizierung der Essigsäure der Bezug der sorbierten Masse auf das Volumen des Sorbens als umfassendste Größe vermutet wird, wurde auch in Bezug auf die Depositionsgeschwindigkeit eine neue Größe eingeführt. Diese bezieht den Fluss der Essigsäure zum Material auf die Essigsäurekonzentration und das Volumen des Sorptionsmittels (volumenspezifische Depositionsgeschwindigkeit v_d/V).

Die entsprechenden Ergebnisse sind wieder jeweils für Probe 1 in Abb. 38 gezeigt. Auch hier ergibt sich hinsichtlich der anfänglichen Höhe der neuen Größe v_d/V keine Übereinstimmung mit der Reihenfolge für die aufgenommene Essigsäure in $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$. Allerdings beruhen die ermittelten Werte für die aufgenommene Essigsäure und für die Depositionsgeschwindigkeit in den jeweiligen verschiedenen Einheiten auf unterschiedlichen Zusammenhängen und Berechnungen, so dass nicht mit einer identischen Reihenfolge zu rechnen ist.

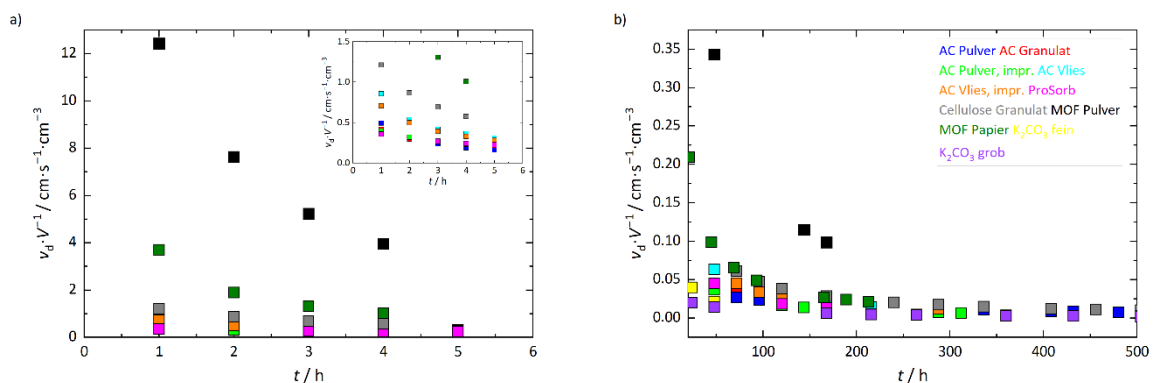


Abb. 38: Auf die Essigsäurekonzentration und das Probenvolumen bezogener Fluss der Essigsäure (volumenbezogene Depositionsgeschwindigkeit v_d/V) für die verschiedenen untersuchten Sorbentien (bei $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) in der Anfangsphase (a) und im späteren Verlauf (b)

Die Depositionsgeschwindigkeit (auch die volumenbezogene) zu Beginn der Versuche zeigt eher die Affinität der Materialien für Essigsäure und somit, wie schnell der Schadstoff aus der Umgebung abgefangen wird. Die insgesamt aufgenommene Essigsäuremenge wiederum gibt die Kapazität der Materialien an – wie viel Essigsäure kann insgesamt aufgenommen werden, unabhängig von der dafür benötigten Zeit. Einige Sorbentien weisen gleichzeitig eine hohe Affinität und Kapazität auf, z.B. MOF-Pulver oder umgekehrt eine geringe Affinität und Kapazität (ProSorb). Bei einer geringeren Affinität ist die anfangs aufgenommene Menge womöglich geringer, wie beim Aktivkohlepulver, die insgesamt aufnehmbare Essigsäuremenge kann aber trotzdem hoch sein. Hinsichtlich der Kapazität muss bei diesen Experimenten berücksichtigt werden, dass bei den meisten Sorbentien (außer dem Aktivkohle- und Cellulose-Granulat) unklar ist, ob diese tatsächlich gesättigt waren oder ob die Essigsäure vollständig aus der Atmosphäre entfernt wurde.

Um die Wirksamkeit der Sorbentien in Museumsvitrinen zu bewerten sind vermutlich beide Angaben notwendig. Die Depositionsgeschwindigkeit beziehungsweise die Affinität der Sorbentien sollte selbstverständlich höher sein als die der Exponat-Materialien. Dies ist aber für alle untersuchten Sorbentien gegeben, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird. Gleichzeitig muss aber auch ausreichend Sorptionsmittel (reaktive Oberfläche) vorliegen, um eine Sättigung des Materials im Falle einer kontinuierlichen Essigsäurequelle zu verhindern.

4.4 Untersuchung der Essigsäure-Aufnahme von Kalkprüfkörpern, Steinen und Metallen

4.4.1 Kalkprüfkörper und Steine

Für die jeweiligen Dreifachbestimmungen der Kalkprüfkörper und der beiden Gesteinsvarietäten sind die zeitlichen Massenzunahmen für die Lagerung bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ und $40 \% \text{ rF}$ sowie bei $40 \% \text{ rF}$ ohne Essigsäure in Abb. 39 bis Abb. 41 gezeigt. Für alle drei porösen Materialien zeigt sich zwischen den bei reinem Wasserdampf und in Essigsäureatmosphäre gelagerten Proben ein großer Unterschied in der Massenzunahme. Ohne Essigsäure wird nach deutlich kürzerer Zeit (max. 50 Tage) eine Massenkonstanz erreicht, während die Masse bei Lagerung mit Essigsäure kontinuierlich zunimmt.

Am größten ist die Massenzunahme bei den Kalkprüfkörper, die geringste wurde für den Auerkalk ermittelt. Der Unterschied zwischen den beiden Gesteinsvarietäten ist gering, zu den Kalkprüfkörpern ergibt sich aber eine große Differenz. Wird die Zusammensetzung der beiden Gesteinsvarietäten verglichen, so bestehen sie aus 97% (Krensheimer) beziehungsweise 100% (Auerkalk) Calcit (CaCO_3). Ein großer Unterschied ergibt sich in der Porengrößenverteilung. So hat der Krensheimer Muschelkalk eine bimodale Porengrößenverteilung mit den meisten Poren im Bereich zwischen 10 und $75 \mu\text{m}$ und einem kleineren Anteil an Poren unterhalb $0,1 \mu\text{m}$. Beim Auerkalk ist bei deutlich kleinerer Gesamtporosität der Anteil an Poren mit Durchmessern unterhalb von $0,1 \mu\text{m}$ mit etwa 65% deutlich größer (Grimm, 1990). Somit kann die etwas höhere Massenzunahme im Falle des Muschelkalks auf die höhere Porosität, den höheren Anteil an größeren Poren und ein leichteres Eindringen der Essigsäure in das Material erklärt werden. Der große Unterschied zu den Kalkprüfkörpern bei der Massenzunahme erscheint zunächst ungewöhnlich, da der Anteil von Calcit in diesem Material deutlich geringer ist als in den Steinen. Trotz einer Aushärtedauer von 18 Monaten wies allerdings das Eluat eines der Kalkprüfkörper noch immer einen pH-Wert von 12 auf, so dass weiterhin Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in den Prüfkörpern vorlag. Somit ist anzunehmen, dass durch den sehr hohen pH-Wert die höhere Essigsäureaufnahme begünstigt hat. Die weiteren Ergebnisse der Kalkprüfkörper werden zwar im Folgenden mit dargestellt, ein Vergleich zu den anderen Materialien oder ein Bezug zu realen Objekten ist aufgrund der unvollständigen Carbonatisierung jedoch nicht zielführend.

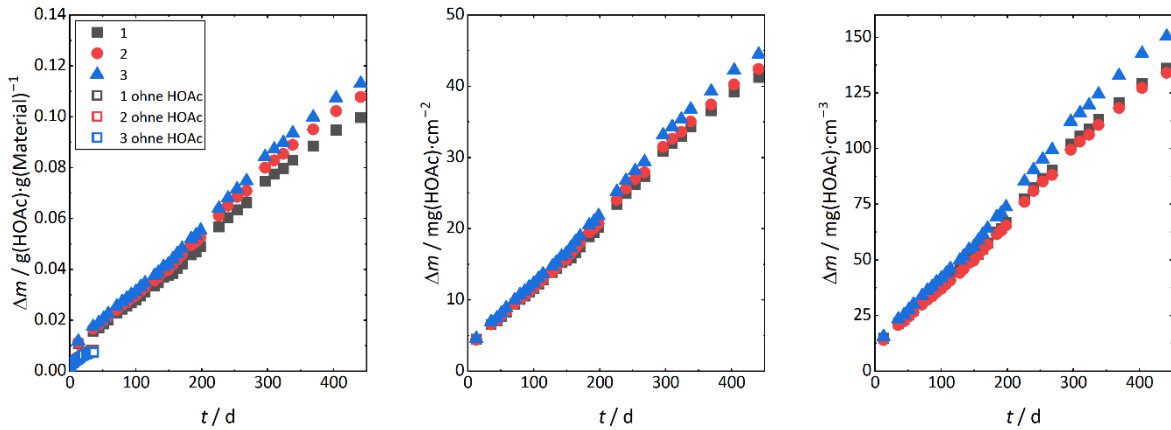


Abb. 39: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Kalkprüfkörper bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links), die Probenoberfläche (Mitte) und das Probenvolumen rechts). In der Darstellung links sind auch die Datenpunkte für die Lagerung ohne Essigsäure gezeigt. Deren Bestimmung wurde nach dem Erreichen eines Gleichgewichts eingestellt

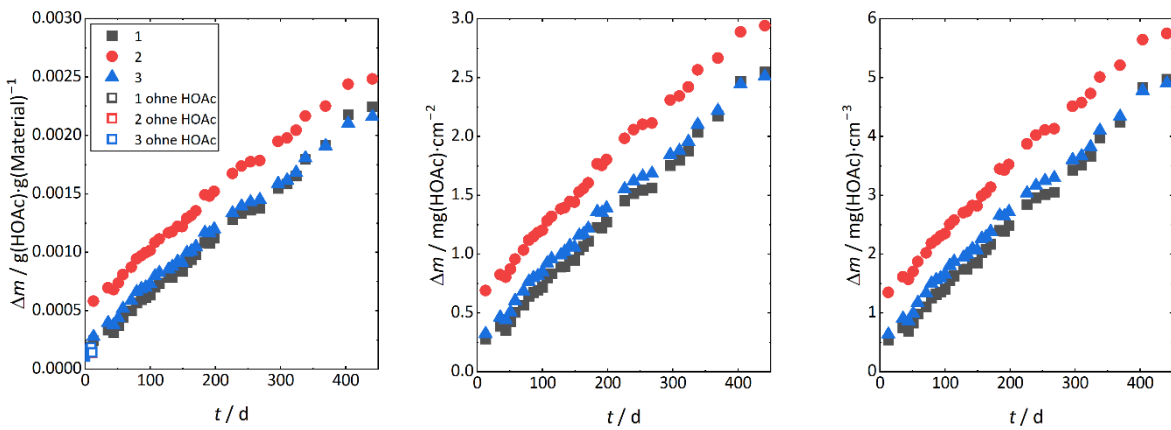


Abb. 40: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Prüfkörper aus Krensheimer Muschelkalk bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links), die Probenoberfläche (Mitte) und das Probenvolumen (rechts). In der Darstellung links sind auch die Datenpunkte für die Lagerung ohne Essigsäure gezeigt. Deren Bestimmung wurde nach dem Erreichen eines Gleichgewichts eingestellt

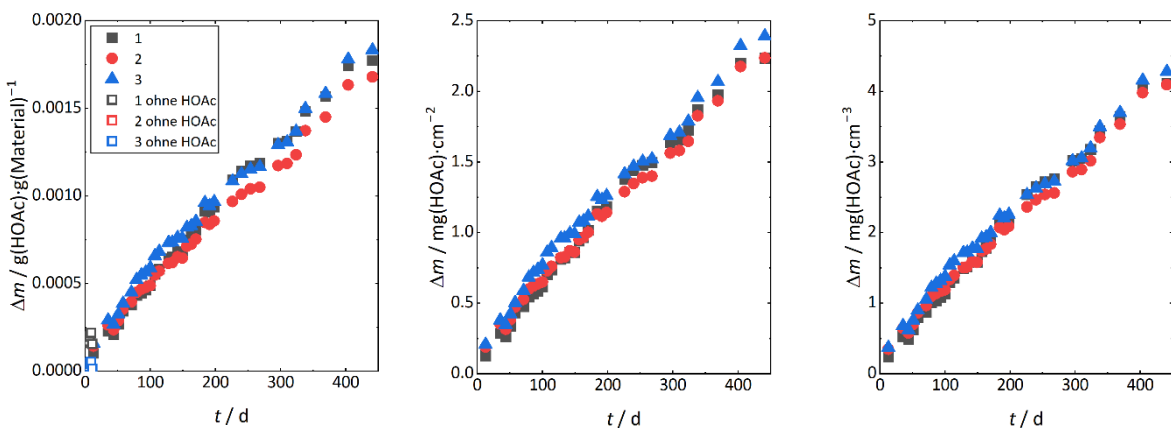


Abb. 41: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Prüfkörper aus Kelheimer Auerkalk bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links), die Probenoberfläche und das Probenvolumen (rechts). In der Darstellung links sind auch die Datenpunkte für die Lagerung ohne Essigsäure gezeigt. Deren Bestimmung wurde nach dem Erreichen eines Gleichgewichts eingestellt

Die Reproduzierbarkeit der Dreifachbestimmungen ist erwartungsgemäß durch die Inhomogenität der Materialien begrenzt. Für den Krensheimer Muschelkalk weist der zweite Prüfkörper deutlich höhere Massenzunahmen auf. Wie in Abb. 42 gezeigt, erscheint dieser Prüfkörper an der Oberfläche weniger homogen und dicht, was möglicherweise ein Grund für die höhere Massenzunahme ist.

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Proben mittels Lichtmikroskopie untersucht und es erfolgte ein Fotovergleich von unbehandelten und in Essigsäure-Atmosphäre gelagerten Prüfkörpern. Für den Krensheimer Muschelkalk zeigt Abb. 42, dass das Material nach Lagerung in Essigsäureatmosphäre dunkler erscheint. Im Mikroskop konnten auf den behandelten Steinen eindeutig feine nadelförmige Kristalle beobachtet werden. Da diese nicht auf dem unbehandelten Material vorlagen, muss es sich dabei um ein Korrosionsprodukt aus der Reaktion zwischen Essigsäure und Calciumcarbonat handeln. Die Identifizierung der vorliegenden Kristalle mittels Raman-Spektroskopie war aufgrund des geringen Anteils der Kristalle im Vergleich zum Hauptbestandteil des Steins nicht möglich, so dass die Spektren nur Signale des Calciumcarbonats aufwiesen. Trotzdem ist davon auszugehen, dass es sich um Calciumacetat handelt, vermutlich um das Hemihydrat $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, dessen Kristalle typischerweise einen nadelförmigen Habitus aufweisen (Paterakis & Steiger, 2015).

Während die Kalkprüfkörper weder makroskopisch noch mikroskopisch Veränderungen aufwiesen, zeigten sich größere Unterschiede für die Proben des Auerkalks vor und nach der Lagerung in der Essigsäureatmosphäre. In Abb. 42 ist eine gelbliche Verfärbung zu erkennen. Unter dem Mikroskop konnten auch auf diesem Material feine nadelförmige Kristalle beobachtet werden, allerdings in einem geringeren Ausmaß als beim Muschelkalk.

Nach Beendigung der Essigsäureexposition wurde der Acetat-Gehalt in den Prüfkörpern in unterschiedlichen Materialtiefen durch Bohren beprobt und durch Extraktion und anschließende Quantifizierung mittels Ionenchromatographie ermittelt. Die beiden Segmente des Muschelkalks ergaben das Vorliegen von 16 (0–0,5 cm) und 4,8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (0,5–1 cm). Somit beträgt die Menge absorbiertes Essigsäure im zweiten Segment nur noch 30 % der Menge im äußeren Segment.

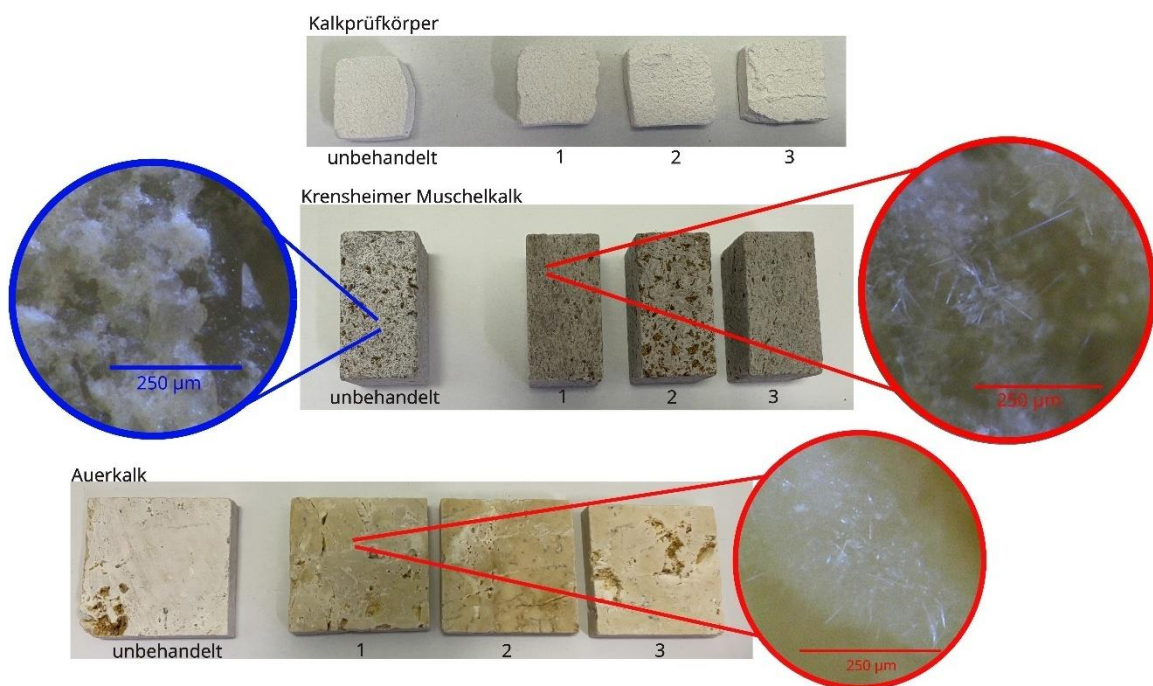


Abb. 42: Makroskopischer Vergleich der Kalkprüfkörper, des Krensheimer Muschelkalks und des Auerkalks vor und nach der Lagerung bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Essigsäure und Mikroskopaufnahmen der Gesteinsoberflächen

Es ist zu erwarten, dass eine höhere Auflösung des Profils an der Oberfläche einen starken Abfall der Acetat-Menge in den ersten Mikrometern aufzeigen würde. Für das Fragment des Auerkalks wurde eine Acetatmenge von $11,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt, es muss aber berücksichtigt werden, dass es sich bei dieser Probe nur um eine nicht homogenisierte Teilprobe des Prüfkörpers handelt.

Im Folgenden soll die Essigsäureaufnahme der porösen Materialien mit denjenigen verglichen werden, die mit den verschiedenen Sorbentien erhalten wurden (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2). Aufgrund der sehr geringen Massenzunahmen der porösen Materialien bei der Lagerung in reinem Wasserdampf, wurde zur Vereinfachung für die weitere Auswertung die gesamte Massenzunahme als ausschließlich durch die Aufnahme von Essigsäure verursacht betrachtet.

Für den Vergleich der Essigsäureaufnahme der porösen und der Sorbentien können verschiedene Größen herangezogen werden. Als erstes soll die Menge an aufgenommener Essigsäure jeweils bezogen auf die Probenmasse, die Probenoberfläche beziehungsweise das Probenvolumen des jeweiligen Materials bezogen werden. Für die porösen Materialien sind diese in den Abb. 39 bis Abb. 41 gezeigt. Für die Sorbentien wurde allein die durch Essigsäureaufnahme bedingte Massenzunahme berücksichtigt (vgl. Abschnitt 4.1), welche anhand der Essigsäuremenge aus den TG-MS-Messungen aus den zeitabhängigen Verläufen ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 43 gezeigt. Auf einen Vergleich mit den Kalkprüfkörpern wird im Folgenden verzichtet, da noch vorliegendes Calciumhydroxid durch seine hohe Essigsäure-Affinität zu hohe und nicht auf Objekte aus Calciumcarbonat und SiO_2 übertragbare Werte hervorruft.

Verglichen mit den Ergebnissen für die porösen Materialien nehmen alle untersuchten Sorbentien (außer Zeolith 13X) bezogen auf die jeweilige Masse in kürzerer Zeit mehr Essigsäure auf. Auch bezogen auf das Probenvolumen werden höhere Werte erreicht, nur beim Bezug auf die exponierte Materialoberfläche sind die Werte im gleichen Bereich oder sogar niedriger. Wie in der Diskussion in Abschnitt 4.2 bereits erläutert wurde, vernachlässigt die auf die Oberfläche bezogene Angabe in $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ die Dicke des Materials und somit, bis in welche Tiefe die Essigsäure eindringen kann und führt somit zu einer gewissen Verzerrung der Ergebnisse. Die Prüfkörper sind deutlich dicker als die Schüttungen der Sorptionsmittel und erlauben durch ihr Porennetzwerk die Aufnahme der Essigsäure über die Oberfläche hinaus. Folglich sollte diese Größe nicht als maßgeblich für den Vergleich herangezogen werden. Wie ebenfalls schon in Abschnitt 4.2 erläutert wurde, stellt die auf das Volumen bezogene Angabe wohl die umfänglichste Darstellung dar. Anhand dieser Größe wird deutlich, dass die Sorbentien unter den gleichen Bedingungen größere Mengen Essigsäure aufnehmen.

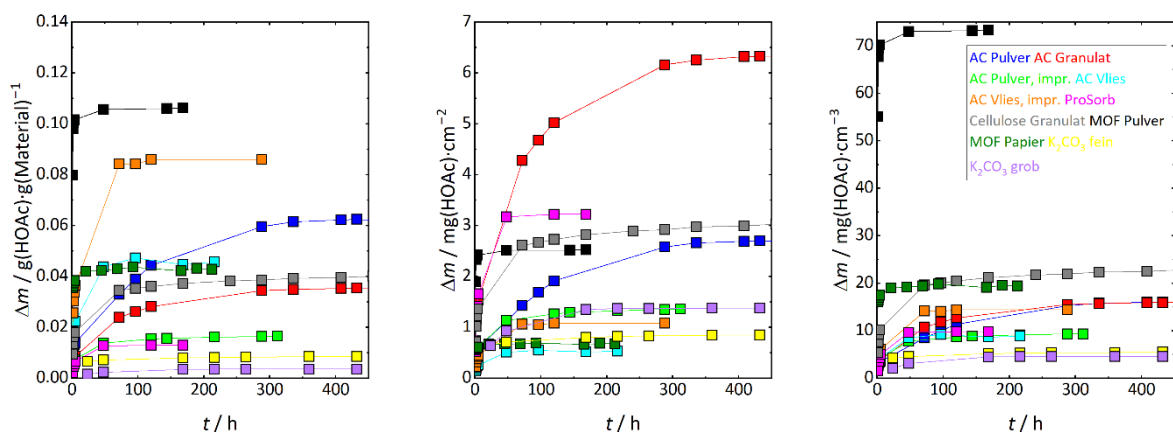


Abb. 43: Zeitabhängige Massenzunahme durch Aufnahme von Essigsäure für die verschiedenen Sorbentien (berechnet mit der aus der TG-MS ermittelten Essigsäuremenge) jeweils bezogen die Probenmasse (links), die Probenoberfläche (Mitte) und das Probenvolumen (rechts) für den Vergleich mit der Essigsäureaufnahme durch die porösen Materialien

Die absolute Menge aufgenommener Essigsäure ermöglicht es, die Kapazitäten der Sorptionsmittel und Steinmaterialien zu vergleichen. Die Depositionsgeschwindigkeit erlaubt hingegen eine Bewertung der Affinität. Anders gesagt, kann die Depositionsgeschwindigkeit darstellen, von welchem Material die Essigsäure schneller aufgenommen wird. Theoretisch kann nur ein Material mit einer höheren Depositionsgeschwindigkeit als die Objekte einen wirksamen Schutz gegenüber der Säurekorrosion darstellen.

Werden die Depositionsgeschwindigkeiten der Essigsäure zunächst für die porösen Materialien verglichen (Abb. 44), zeigt sich gemäß der Massenzunahmen die höchste für die Kalkprüfkörper. Nach höheren Anfangswerten werden später Werte um $0,007 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht. Für den Muschelkalk liegen die Werte nach höheren Anfangswerten um $4\cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und für Prüfkörper 2 etwas darüber, für den Auerkalk sind die stabilisierten Werte mit etwa $3,5\cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ nur etwas kleiner. Auch hier gilt, dass die Kalkprüfkörper aufgrund der nicht vollständigen Carbonatisierung nicht sinnvoll für einen Vergleich mit realen Museumsexponaten herangezogen werden können.

Für die beiden Gesteinstypen können die Depositionsgeschwindigkeiten aber mit den für die Sorbentien bestimmten Werten verglichen werden (Abb. 36). Dabei zeigt sich, dass die Depositionsgeschwindigkeit bei allen Sorbentien, insbesondere zu Beginn der Untersuchung, höher sind als bei den Steinen. Folglich könnten sie, zumindest bei den idealisierten Bedingungen wie in diesen Versuchsreihen, einen Angriff der Essigsäure auf die Gesteine verhindern, indem sie schneller Essigsäure aufnehmen. Voraussetzung ist allerdings, dass die Essigsäurekonzentration nicht die Kapazität der Sorbentien übersteigt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde auch für die porösen Materialien die volumenbezogene Depositionsgeschwindigkeit ermittelt (Abb. 45).

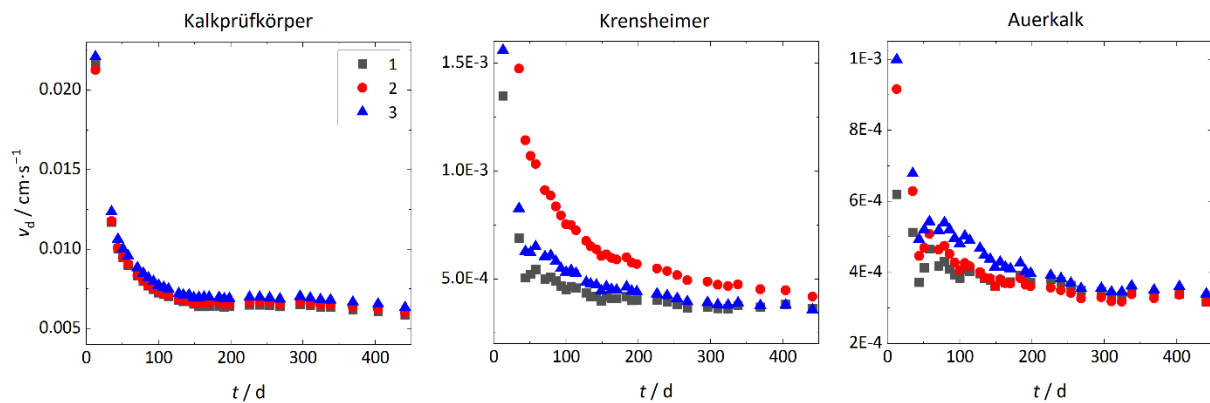


Abb. 44: Depositionsgeschwindigkeiten von Essigsäure zu den porösen Materialien in den Versuchen mit $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure und $40\% \text{ rF}$

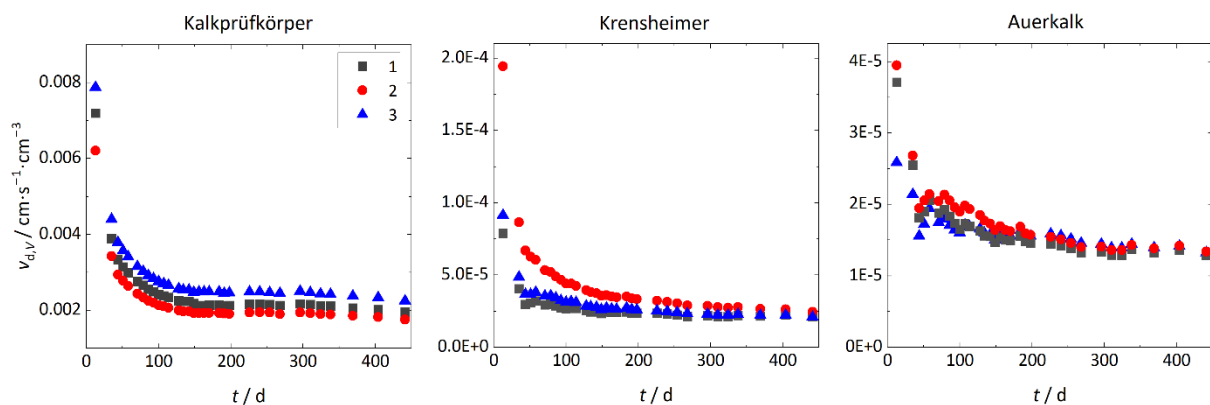


Abb. 45: Volumenbezogene Depositionsgeschwindigkeit für die porösen Materialien in den Versuchen mit $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure und $40\% \text{ rF}$

Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der Sorbentien zeigt nun eindeutig, dass die Sorbentien bei Berücksichtigung des Volumens deutlich höhere Werte erreichen, somit eine höhere Essigsäureaffinität haben und für das Abfangen von Essigsäure in Gegenwart der Gesteinsvarietäten geeignet sind. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die erhaltenen Werte nur für die hier verwendeten Versuchsbedingungen, Konzentrationen und Prüfkörperabmessungen gelten.

4.4.2 Metalle

Für die Metalle Ag, Cu, Fe und Zn sind die Verläufe der Massenänderung bezogen auf die Masse und die exponierte Oberfläche in Abb. 46 bis Abb. 50 dargestellt. Fotos und mikroskopische Aufnahmen der Coupons nach der Essigsäureexposition sind in Abb. 51 gezeigt.

Für die Silbercoupons (Abb. 46) ist erkennbar, dass ihre Masse lediglich um den Nullpunkt streut, eine relative Massenzunahme ist nicht eindeutig erkennbar. Auch rein optisch wiesen die Coupons lediglich ein für das Anlaufen von Silber typisches Aussehen auf. Es zeigten sich keine offensichtlichen, auf dem Material aufsitzenden Korrosionsprodukte, auch nicht in Raman-mikroskopischen Untersuchungen. Im Gegensatz zu den Silbercoupons lässt sich bei den Kupfercoupons, gezeigt in Abb. 47, eine kontinuierliche Massenzunahme erkennen, die gegen Ende der Versuchsdauer ein Plateau zu erreichen scheint.

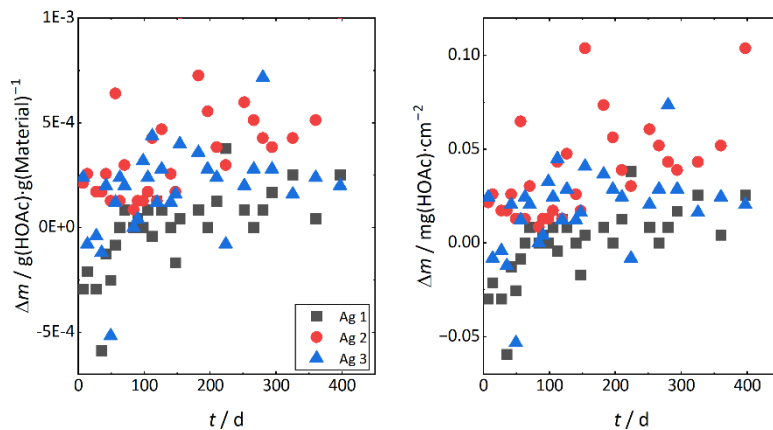


Abb. 46: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Ag-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts)

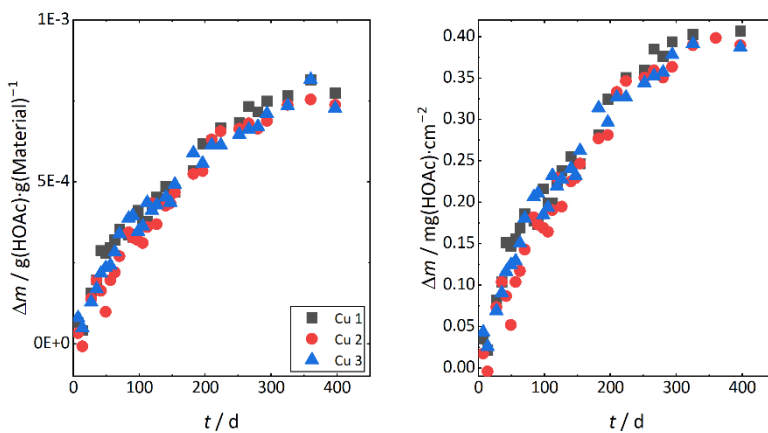


Abb. 47: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Cu-Coupons bei in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts)

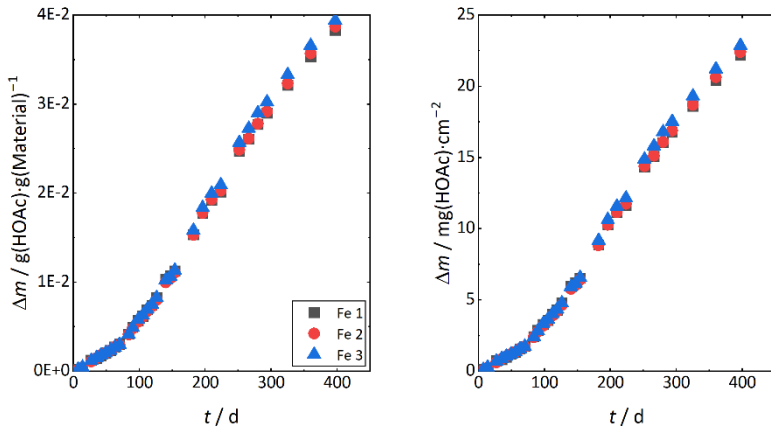


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Fe-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts)

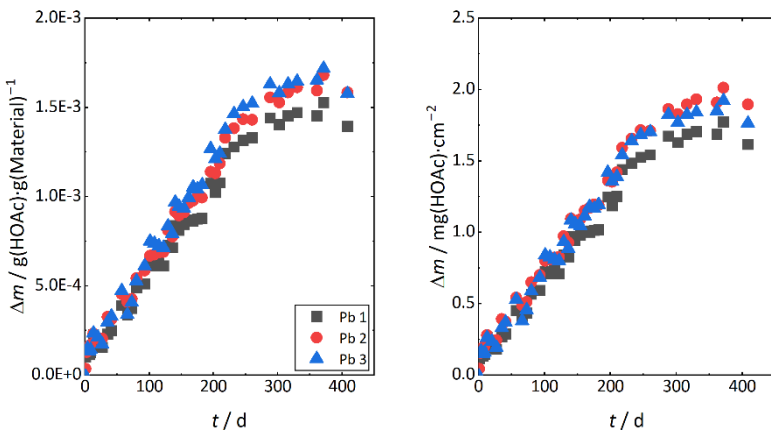


Abb. 49: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Pb-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts)

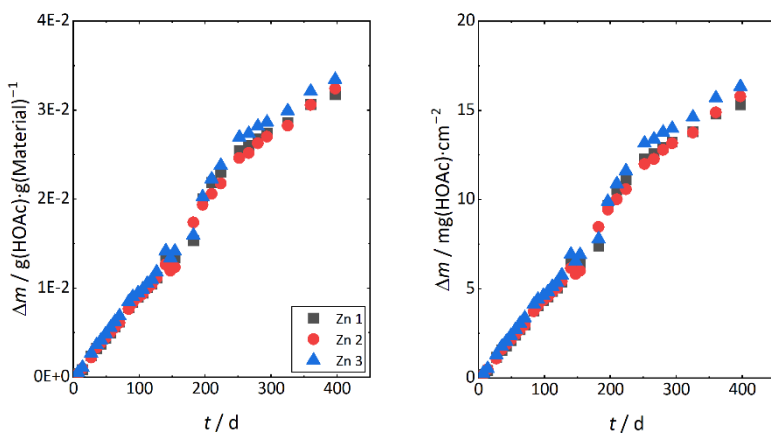


Abb. 50: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Zn-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts)

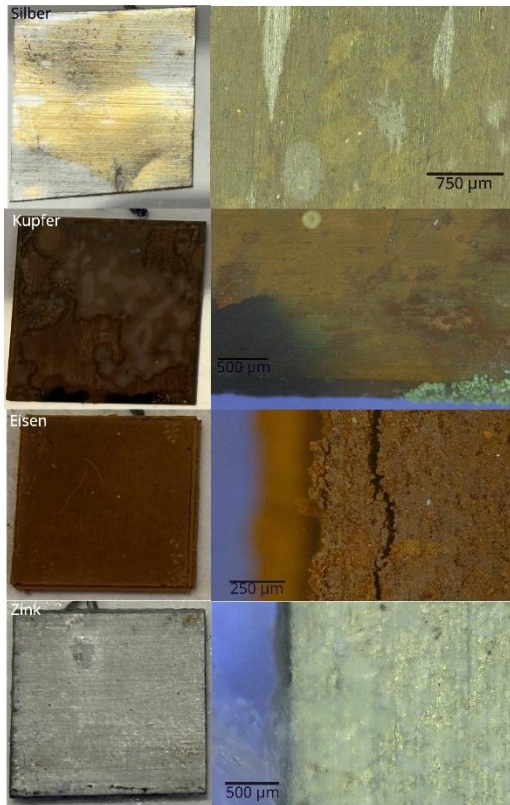


Abb. 51: Metallcoupons nach der Essigsäureexposition (ganze Coupons und Vergrößerung)

Aus der Literatur ist über die Kupferkorrosion durch Essigsäure bekannt, dass sie mit abnehmender Luftfeuchtigkeit abnimmt (Cano et al., 2001). Im unter feuchten Bedingungen vorliegenden Wasserfilm auf der Kupferoberfläche kommt es zunächst zur Oxidation von Kupfer (Anodenreaktion; weitere Oxidation zu Cu^{2+} unter Einwirkung von Sauerstoff) und zur Reduktion von Sauerstoff (Kathodenreaktion), so dass Kupferoxid oder Kupferhydroxid-Dihydrat gebildet werden können. Im Falle geringer Essigsäurekonzentrationen bildet sich aus dem Kupferhydroxid und Essigsäure ein basisches Kupferacetat ($\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Letzteres reagiert bei hohen Essigsäurekonzentrationen zu Kupferacetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Wasser (Bastidas & La Iglesia, 2007). Optische, auf die Korrosion zurückzuführende Veränderungen waren erkennbar, allerdings war die Menge des Korrosionsprodukts zu gering, um eine Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie oder XRD zu ermöglichen.

Die stärkste Massenzunahme wurde für die Eisencoupons bestimmt (Abb. 48). Auffällig ist, dass die Steigung der Massenzunahme sich während der Versuchsdauer mehrfach ändert, was sich auch in der Depositionsgeschwindigkeit widerspiegelt. So setzte die Korrosion bereits zu Beginn ein, war aber zunächst langsamer als im späteren Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass die Korrosion nach einer gewissen Induktionszeit erleichtert wird. Es wäre möglich, dass die Oberfläche des Metalls durch die anfängliche Korrosion unebener oder poröser und damit die Angriffsfläche vergrößert wird. Auch in der mikroskopischen Aufnahme (Abb. 51) ist erkennbar, dass das Korrosionsprodukt keine dichte Schicht um das noch intakte Metall bildet, sondern es eine poröse, lockere und womöglich mehrschichtige Struktur aufweist. Eine Identifizierung des Korrosionsprodukts erfolgte mittels XRD und ergab das Vorliegen von Eisenacetat (Abb. 52). Einige weitere Reflexe konnten zudem nicht zugeordnet werden.

Die Korrosion von Eisen in saurer Umgebung beginnt mit der Bildung von Eisenhydroxid und daraus entstehendem Rost (hydratisiertes Eisenoxid). Wird Eisenacetat aus der Reaktion mit Essigsäure und Rost gebildet, entsteht ein kaum lösliches Produkt mit Fe^{3+} -Ionen. Die Reaktion von Fe^{2+} -Ionen mit Acetationen führt hingegen zum gut löslichen Eisen(II)acetat mit zweiwertigen Eisenionen (Goni et al., 2025), das auch hier auf den Eisencoupons identifiziert werden konnte.

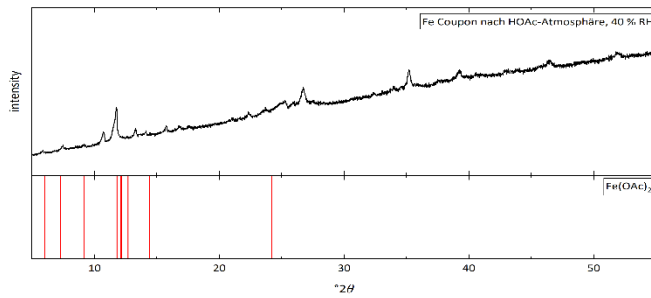


Abb. 52: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf den Fe-Coupons mit Referenzreflexen (Souza et al., 2017)

Eine ähnliche Massenzunahme wie bei den Eisen-Coupons ergab sich auch für die Zink-Coupons (Abb. 50). Anders als beim Eisen ist die Steigung der Massenzunahme schon nach deutlich kürzerer Zeit am höchsten und nimmt gegen Ende der Versuchsdauer stetig ab. Dies deutet auf einen unterschiedlichen Mechanismus oder eine andere Beschaffenheit der Korrosionsprodukte hin als beim Eisen. Die Zink-Coupons waren von einem dichten Film eines weniger kristallinen, eher gelartigen Produkts überzogen. Ein lösungs- oder glasartiger Überzug auf Zinkproben, die 50 ppm Essigsäure ausgesetzt wurde, wurde auch von (Clarke & Longhurst, 1961) berichtet. Im Gegensatz zu den pudrigen Kristallen auf den Eisen-Coupons könnte das gelartige Korrosionsprodukt zu einer zunehmend dichten Ummantelung des unversehrten Metalls unterhalb des Films führen, so dass die Massenzunahme immer weniger stark ansteigt.

Bei der Zinkkorrosion erfolgt zunächst die Bildung von Hydroxid-Ionen (Kathodenreaktion) und von Zink-Ionen (Anodenreaktion). Letzterer geht entweder eine Protonen- oder eine Liganden-induzierte Auflösung voraus, bei der diese an Hydroxid-Ionen an der Oberfläche adsorbieren beziehungsweise mit der Metalloberfläche wechselwirken und so die Bindungen der Zinkatome untereinander schwächen. Zinkoxid resultiert aus den aus Kathoden- und Anodenreaktion mit Proton-induzierter Auflösung gebildeten Ionen über Zinkhydroxid als Zwischenstufe (Hedberg, et al., 2010; Qiu et al., 2009). In Untersuchungen zum Korrosionsmechanismus, die in der Literatur beschrieben sind, konnte kein Zinkacetat-Dihydrat nachgewiesen werden, allerdings Zinkoxid und Zinkhydroxyacetat. Es wird vermutet, dass Zinkacetat-Dihydrat der Precursor für die Bildung des Hydroxyacetats ist. Das Acetat entsteht wiederum aus der Liganden-induzierten Auflösung der Anodenreaktion und reagiert mit ZnO oder Hydroxid-Ionen zum Hydroxyacetat (Qiu et al., 2009; Hedberg et al., 2010).

In Raman-Messungen der im Projekt untersuchten Zink-Coupons konnte, abweichend von den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Literaturangaben, lediglich ein Peak bei 954 cm^{-1} detektiert werden, der dem Hauptpeak von Zinkacetat-Dihydrat zugeordnet werden kann. Mittels XRD einer Probe des Korrosionsprodukts nach Lagerung im trockenen Luftstrom konnten Zinkacetat und Zinkhydroxyacetat-Tetrahydrat nachgewiesen werden (Abb. 53). Zinkoxid konnte somit nicht nachgewiesen werden. Bezüglich des detektierten Zinkacetats ist jedoch vorstellbar, dass dieses mit der Zeit zum Hydroxyacetat umgewandelt wird, wie es von Qui et al. (2009) und Hedberg et al. (2010) beschrieben wurde.

Für die Bleicoupons sind die zeitlichen Verläufe der Massenänderung in Abb. 49 gezeigt. Die Massenzunahme ordnet sich zwischen den beiden Gruppen aus Silber und Kupfer sowie Eisen und Zink ein. In der Darstellung in Abb. 49, die die gesamte Versuchsdauer wiedergibt, ist zunächst erkennbar, dass die Steigung der Massenzunahme zu Beginn höher ist und dann ab etwa 250 Tagen nahezu stagniert. Ein genauerer Blick auf den Beginn der Versuchszeit verdeutlicht, dass der Verlauf zunächst sehr unstetig ist. Ein Einfluss der Temperatur auf den Verlauf ist hier unwahrscheinlich, da die Massen der drei Coupons nicht parallel verlaufen. Es wird vielmehr vermutet, dass der unstetige Verlauf auf die autokatalytische Reaktion zurückzuführen ist. Die Korrosion von Blei in Form von Zyklen wurde bereits im Rahmen des sich mit der Orgelkorrosion beschäftigenden DBU-Projekts 33580/01 anhand von REM-Aufnahmen belegt (Juling et al., 2018).

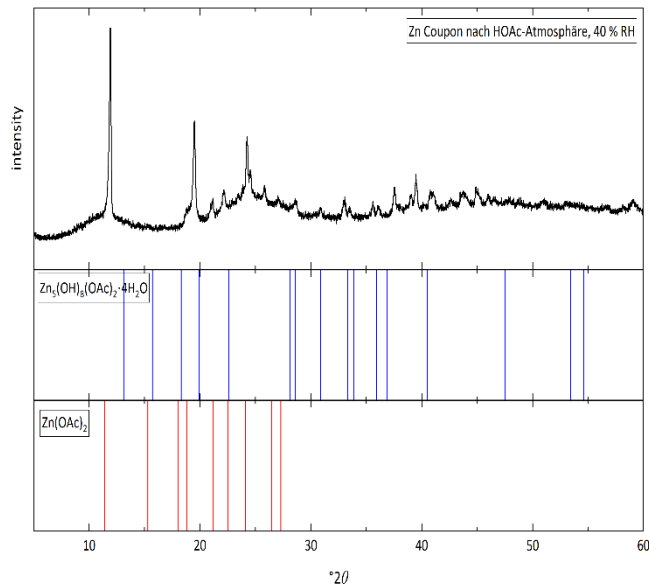


Abb. 53: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Zn-Coupon und Referenzreflexe (Imran et al., 2017; Biswick et al., 2009)

Es ist nicht auszuschließen, dass sich diese Zyklen zwischen der Bildung von Bleiacetat und Bleiweiß unter erneuter Freisetzung der Essigsäure zunächst anhand der Massenverläufe ablesen lassen, da Bleiacetat pro Blei-Ion eine höhere Masse aufweist. Die später kaum noch zu verzeichnende Massenzunahme kann, ähnlich wie beim Zink, auf die Bildung einer dichten Schicht des Korrosionsproduktes zurückzuführen sein, die den Angriff der Essigsäure auf das darunterliegende, intakte Blei zunehmend erschwert (Ryhl-Svendsen, 2008).

Optisch wiesen die Blei-Coupons eine dichte farblose Korrosionsschicht auf. Anhand eines Röntgenpulverdiffraktogramms (Abb. 54) konnten Hydrocerussit ($\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) und Bleiacetatoxid-Hydrat nachgewiesen werden. Einige Reflexe konnten keiner der in der Literatur diskutierten, möglichen Phasen zugeordnet werden, so dass mindestens eine unidentifizierte Phase vorliegt.

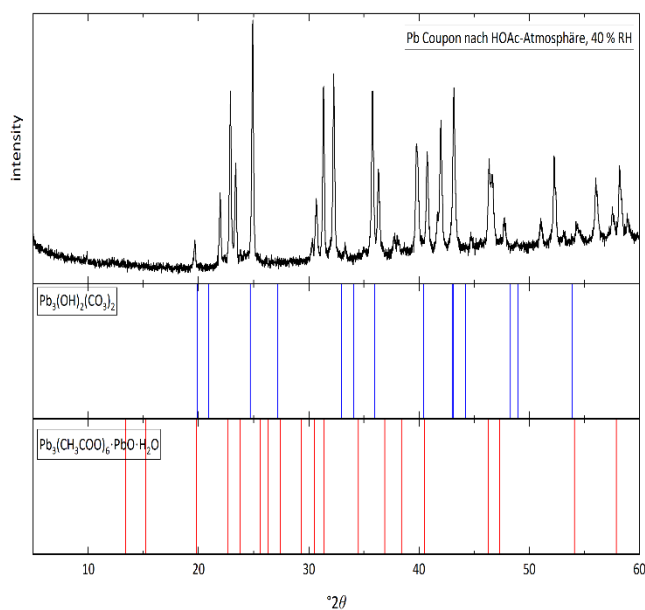


Abb. 54: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf den Pb-Coupons und Referenzreflexe (Click et al., 2023; Siidra et al., 2018)

Die beiden identifizierten Phasen sind mit den in der Literatur beschriebenen Phasen und Mechanismen konform. So beschreiben (Niklasson et al., 2008) die Bildung einer Vielzahl an Produkten, je nach umgebenden Bedingungen. Bei Lagerung von Blei bei 22 °C, 170 ppb HOAc und einer Luftfeuchtigkeit von 40 % berichten sie von der Bildung von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bleiacetatoxid-Hydrat) und $\beta\text{-PbO}$ (Massicot). Bei höheren Luftfeuchten wurden weiterhin $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Hydrocerussit) und $\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6$ (Plumbonacrit) identifiziert. Die möglichen Reaktionswege wurden von Niklasson et al. (2008) wie folgt beschrieben. Wird Blei Luftsauerstoff ausgesetzt, bildet sich zunächst eine Bleioxid-Schicht. In einer CO_2 -haltigen Umgebung (ohne Essigsäure) kann sich daraus Hydrocerussit bilden. Wird das Blei hingegen Essigsäure ausgesetzt, bildet sich zunächst Bleiacetatoxid-Hydrat. Wird dieses wiederum CO_2 ausgesetzt, kann Hydrocerussit gebildet werden. Wird Letzterer Essigsäure ausgesetzt, kann sich mit der Zeit das Bleiacetatoxid-Hydrat bilden (Niklasson et al., 2008).

Werden die Massenzunahmen bezogen auf Probenmassen, Probenoberfläche und Probenvolumen mit den Werten der untersuchten Sorbentien verglichen (Abb. 43), zeigt sich, dass alle effektiven Sorbentien höhere Essigsäureaufnahmen zeigen als die Silber- und Kupfercoupons. Bezogen auf die Masse sind die Werte auch höher als für die anderen drei Metalle, allerdings sind bezogen auf die Oberfläche und das Volumen nur noch die Werte einiger Sorptionsmittel höher als die der Bleicoupons und kein Sorptionsmittel erreicht höhere Werte als Eisen und Zink. Es ist darauf hinzuweisen, dass diese Werte sich auf die Aufnahmekapazität, jedoch nicht auf die Essigsäureaffinität und nur auf die hier eingesetzten Versuchsparameter beziehen (zur Essigsäureaffinität siehe weiter unten). Zudem wurden die teilweise höheren Werte der Metalle erst nach deutlich längerer Lagerung bei einer hohen Essigsäurekonzentration erreicht, wobei die Essigsäurequelle in regelmäßigen Abständen ausgetauscht wurde.

Zur Bewertung der Essigsäureaffinität der Metalle im Vergleich zu der der Sorbentien sollen nun die Depositionsgeschwindigkeiten betrachtet werden (Abb. 55). Für die Silbercoupons streuen die Werte um den Nullpunkt (Abb. 55a). Auch die Werte der Kupfercoupons sind insgesamt klein und nehmen mit der Zeit weiter ab (Abb. 55b). Ebenfalls mit der Zeit abnehmende, aber insgesamt etwas höhere Werte ergaben sich für die Bleicoupons (Abb. 55d). Wie auch bereits bei der Massenänderung der Bleicoupons beobachtet wurde, streut die Depositionsgeschwindigkeit zu Beginn der Untersuchung. Nach etwa 50 Tagen stagniert sie nahezu um einen Wert von $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und zeigt nur noch eine geringfügige Abnahme mit der Zeit. Mit der Zeit zunächst ansteigende Werte können hingegen für die Eisen- und Zinkcoupons beobachtet werden (Abb. 55c und e). Für Eisen stagniert die Depositionsgeschwindigkeit nach etwa 250 h um $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die ansteigenden Werte spiegeln eine erleichterte Korrosion nach einer Induktionszeit wider und stehen einer Sättigung oder Passivierung des Materials entgegen. Dies steht im Widerspruch zu einer Annahme, nach der die Korrosionsschicht auf der Eisenoberfläche das Metall vor weiterer Korrosion schützt (Liu et al., 2024). Die Depositionsgeschwindigkeit der Zinkcoupons verläuft unsteady als beim Eisen, trotzdem erreichen beide im Vergleich zu den anderen Metallen hohe Werte.

Verglichen mit den Werten von v_d gegenüber der Sorbentien (Abschnitt 5.3) sind die Werte für Silber, Kupfer und Blei weiterhin deutlich kleiner, und auch für Eisen und Zink liegen die Höchstwerte unterhalb der kleinsten für die Sorbentien ermittelten Werte. Auch hier gilt, dass die Werte nur für die hier verwendeten Versuchsbedingungen gelten. Die Metallcoupons waren sehr flach und wiesen verglichen mit den porösen Materialien kleine exponierte Oberflächen aus. Bei den Metallen ist jedoch, anders als bei den porösen Materialien und Sorbentien mit keiner beziehungsweise einer deutlich langsameren Reaktion in der Tiefe des Materials zu rechnen, so dass der Bezug auf die exponierte Oberfläche hier als ausreichend erscheint. Der Vollständigkeit halber sind in Abb. 55 aber auch die auf das Volumen bezogenen Depositionsgeschwindigkeiten gezeigt. Gerade in der Anfangsphase ist deutlich, dass die Werte der Sorbentien deutlich größer sind als die der Metalle, so dass sie durch eine schnellere Essigsäureaufnahme einen wirksamen Schutz darstellen können. Folglich ist davon auszugehen, dass die Sorbentien die Essigsäurekonzentration so weit herabsenken würden, dass die Metallkorrosion verhindert oder zumindest verlangsamt werden kann – dies basiert auf ihrer nachgewiesenen, höheren Affinität und Essigsäureaufnahme im Vergleich zu Metalloberflächen. Die kinetische Überlegenheit gewährleistet eine schnellere

Absenkung der Konzentration als die Reaktion der Korrosionsprozesse, vorausgesetzt sie werden ausgetauscht, sobald ihre Kapazität erschöpft ist, da mit zunehmender Sättigung die Depositionsgeschwindigkeit exponentiell abfällt und die Schutzwirkung damit nachlässt.

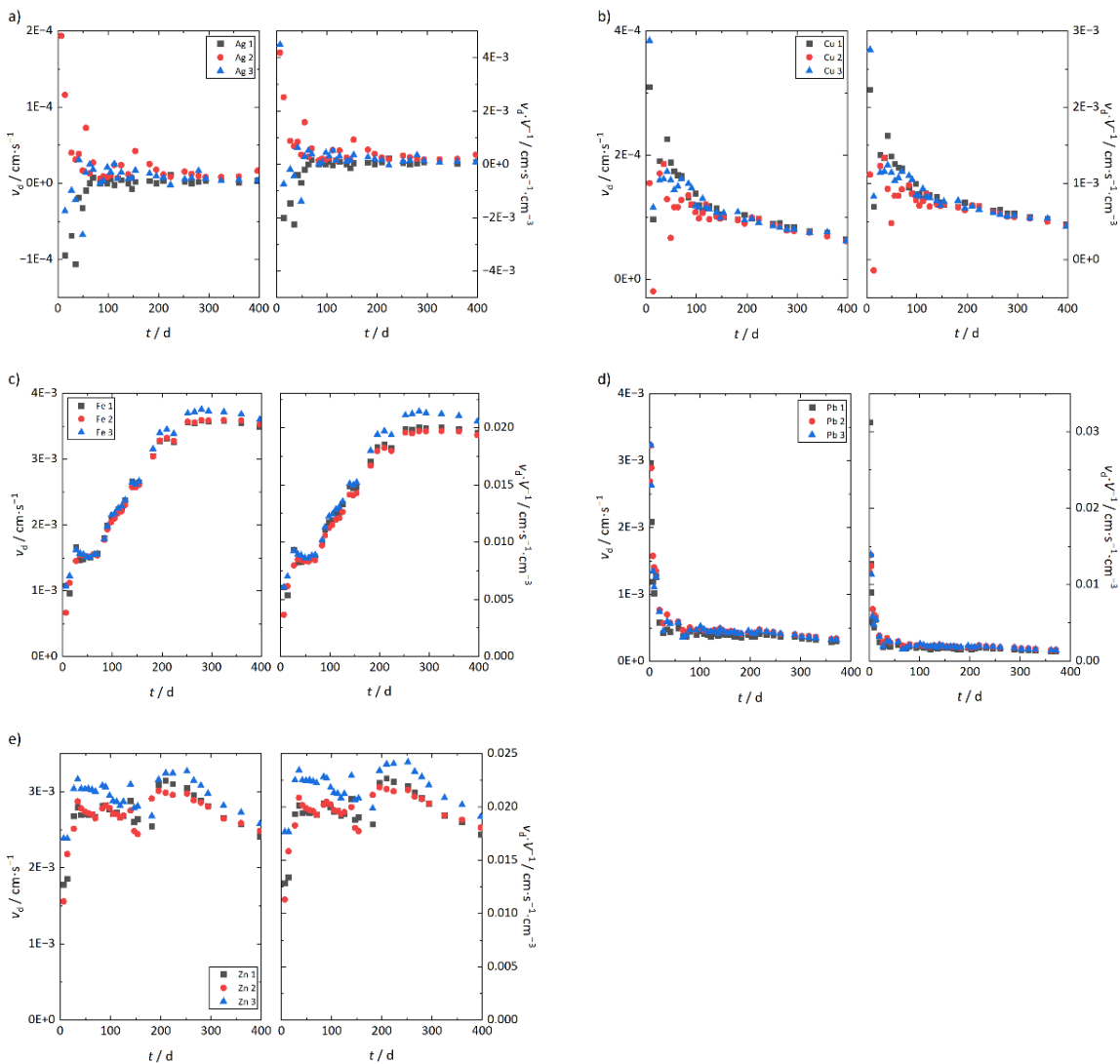


Abb. 55: Depositionsgeschwindigkeiten v_d und auf das Volumen bezogene Depositionsgeschwindigkeiten v_d/V der fünf Metalle (a) Ag, (b) Cu, (c) Fe, (d) Pb, (e) Zn

4.5 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Metalle

Zunächst wurde untersucht, wie schnell und welche Art von Veränderungen auf der Oberfläche der Metalle erkennbar werden, wenn diese in einer Essigsäureatmosphäre gelagert werden. Die gewählte Essigsäurekonzentration war mit etwa $1,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ sehr hoch, um möglichst schnell Veränderungen bei der mikroskopischen Betrachtung feststellen zu können. Mikroskopische Aufnahmen der Metallcoupons zu verschiedenen Zeitpunkten sind in Abb. 56 zusammengestellt.

Bei allen untersuchten Metallen setzte bereits innerhalb der ersten beiden Stunden eine Veränderung ein. So erschienen die Kupfer- und Zink-Coupons dumpfer, der Blei-Coupon war von einem grünlichen Film überzogen und im Falle des Eisens veränderte sich die Struktur der Oberfläche. Ein grünlicher Überzug und vereinzelte Kristalle an den Kanten konnten nach vier Tagen auf den Kupfer-Coupons beobachtet werden.

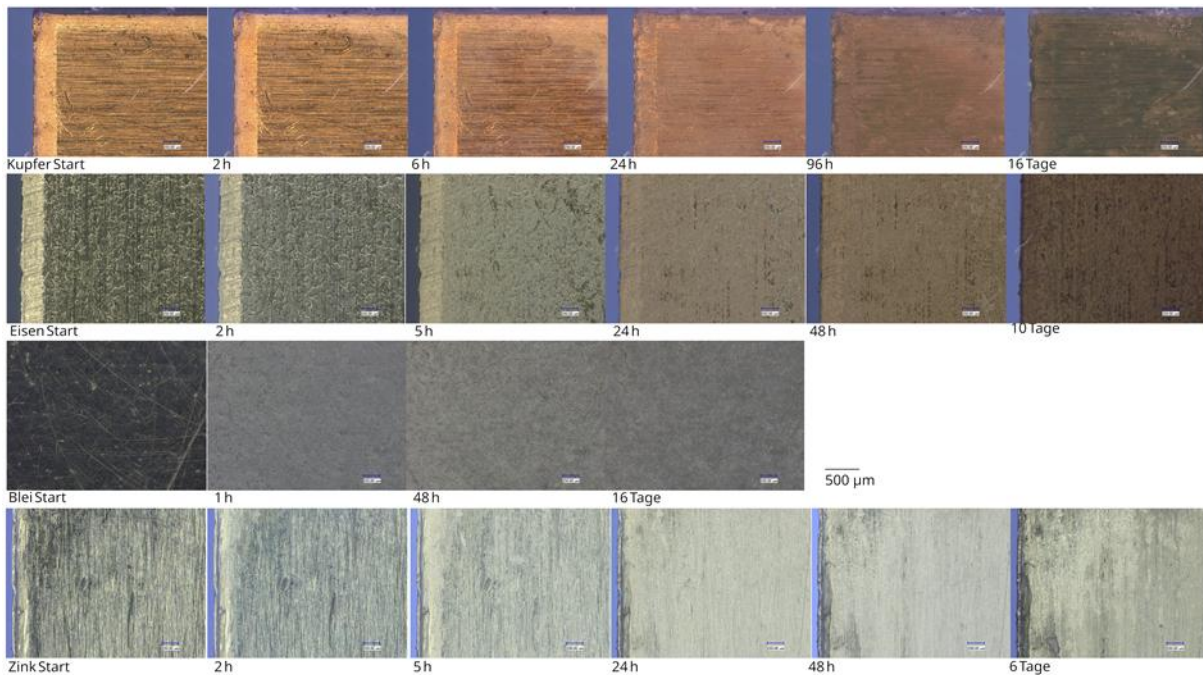


Abb. 56: Mikroskopische Aufnahmen der Metalle zu verschiedenen Zeitpunkten während der Lagerung in einer hochkonzentrierten Essigsäureatmosphäre (1,7 g·m⁻³)

Auch die Oberfläche des Eisens veränderte sich weiterhin kontinuierlich. Bereits nach 24 h konnte eine zunehmende, bräunliche Verfärbung beobachtet werden. In den mikroskopischen Aufnahmen des Blei-Coupons ist die Veränderung mit der Zeit weniger eindeutig, allerdings bildete sich flächendeckend eine zunehmend stärker werdende Korrosionsschicht. Ähnliches konnte beim Zink-Coupon beobachtet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Coupons der Metalle Cu, Fe, Pb und Zn in Natrium- und Kaliumacetat-Lösung gelagert und die Veränderungen sowie die gebildeten Phasen untersucht. Aufnahmen der Coupons nach der Lagerung in den entsprechenden Lösungen sind in Abb. 57 gezeigt. Für Eisen ergab sich in keiner der beiden Lösungen eine starke Veränderung des Metalls. Es konnten nur kleine, punktuelle Verfärbungen beobachtet werden. Im Falle des Kupfers bildete sich ein schwarzer Überzug auf dem mit der Natriumacetat-Lösung in Kontakt stehenden Teil des Coupons, während nicht mit der Lösung in Kontakt stehendes Metall weiterhin die charakteristische Kupfer-Farbe aufwies. Ein Nachweis des Produkts konnte weder mittels Raman noch mittels XRD erfolgen, das Aussehen deutet aber auf Cu(II)O hin. Bei der Lagerung von Cu in Kaliumacetat-Lösung deutete bereits die hellblaue Färbung der Lösung (Hexaaquakomplex von Cu²⁺) auf eine Korrosion hin. Dies zeigt sich auch anhand einzelner kleiner, hellblauer Kristalle auf der Metalloberfläche. Aufgrund einer zu geringen Probenmenge für die Untersuchung mittels XRD konnte lediglich ein Raman-Spektrum der Kristalle aufgenommen werden. Darin sind Peaks erkennbar, von denen einige mit denen von Malachit (basisches Kupfercarbonat) übereinstimmen, jedoch ist der Nachweis nicht eindeutig. Das Vorliegen von Kupferacetat, basischem Kupferacetat oder Kupferhydroxid konnte hingegen ausgeschlossen werden. Es könnte sich bei dem Produkt um ein Kalium-Kupfer-Salz handeln, beispielsweise ein Carbonat, Hydrogencarbonat oder Acetat, zu denen jedoch keine Vergleichsspektren vorliegen.

Blei zeigte in beiden Lösungen Korrosionsprodukte auf der Metalloberfläche. Durch Lagerung in der Natriumacetat-Lösung war dieses orange- bis kupferfarben, in der Kaliumacetat-Lösung bildete sich ein dumpfer Film auf dem Metall und vereinzelt Aggregate farbloser Kristalle. Letztere konnten mittels Raman-Spektroskopie als ein Gemisch aus Bleiacetat (Pb(CH₃COO)₂ oder Pb(CH₃COO)₂·3H₂O (Laet et al., 2014; Bernard, et al. 2009) und basisches Bleiacetat charakterisiert werden (Abb. 58). Bei dem in Natriumacetat-Lösung gelagerten Coupon konnte das Vorliegen von α-PbO mittels XRD nachgewiesen werden (Abb. 59).

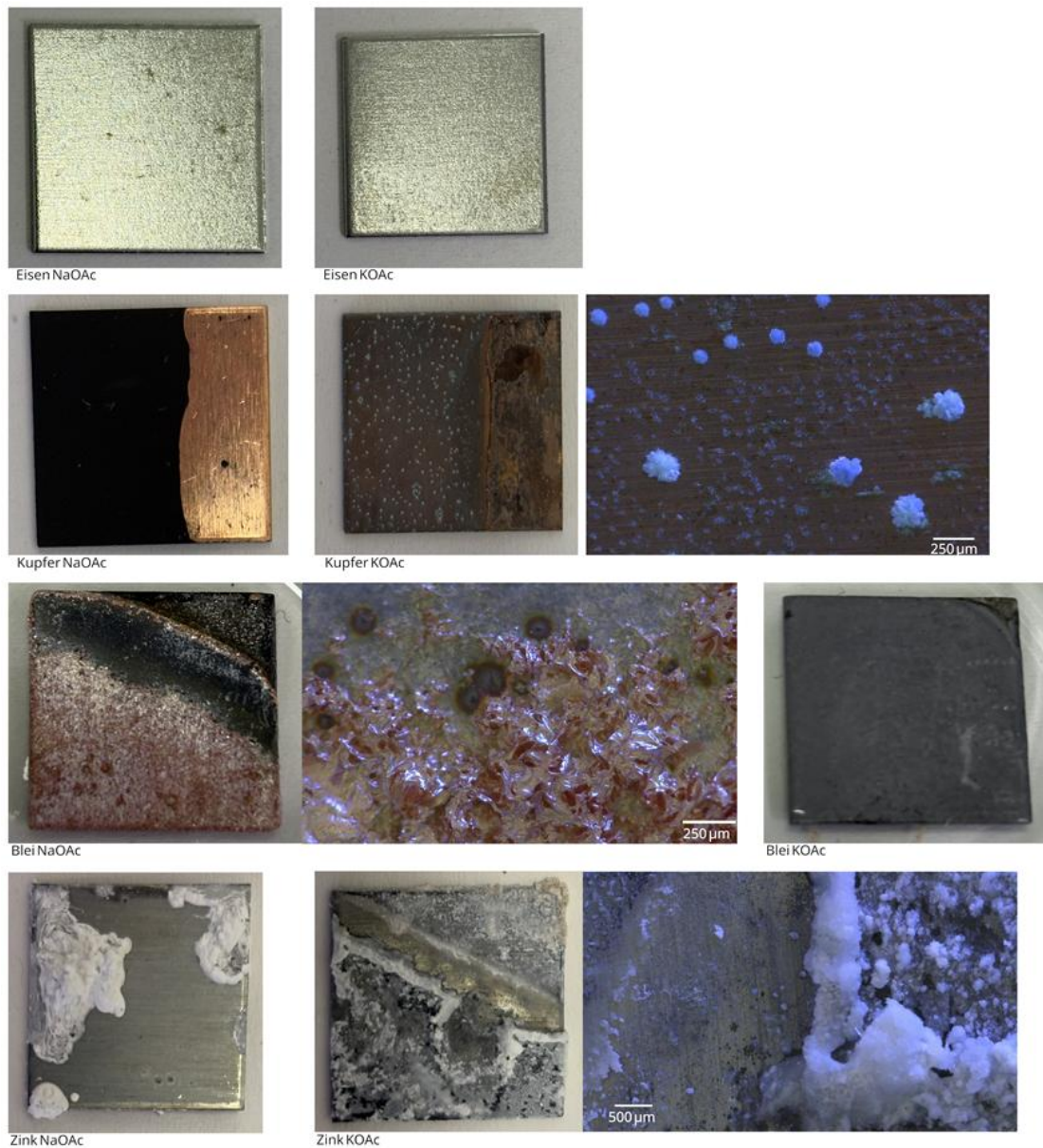


Abb. 57: Metallcoupons nach Lagerung in NaOAc- und KOAc-Lösung

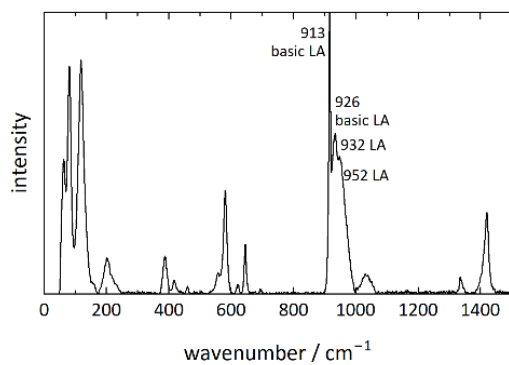


Abb. 58: Raman-Spektrum des Korrosionsprodukts auf dem Pb-Coupon nach Lagerung in KOAc-Lösung mit Referenzwerten

Zink wies nach der Lagerung in den beiden Acetat-Lösungen farblose Korrosionsprodukte auf. Die auf dem in Kaliumacetat-Lösung gelagerten Coupon gebildeten Kristalle waren ähnlich wie bei

den in Essigsäureatmosphäre gelagerten Zinkcoupons hygroskopisch. Nach einer Trocknung der Korrosionsprodukte konnten Zinkoxid im Falle von Kaliumacetat-Lösung und kristallines Zinkoxid und Zinkhydroxid nach Lagerung in Natriumacetat-Lösung mittels XRD identifiziert werden (Abb. 60 und Abb. 61). Das hauptsächliche Vorliegen von Zinkhydroxid konnte auch mittels Raman-Spektroskopie bestätigt werden.

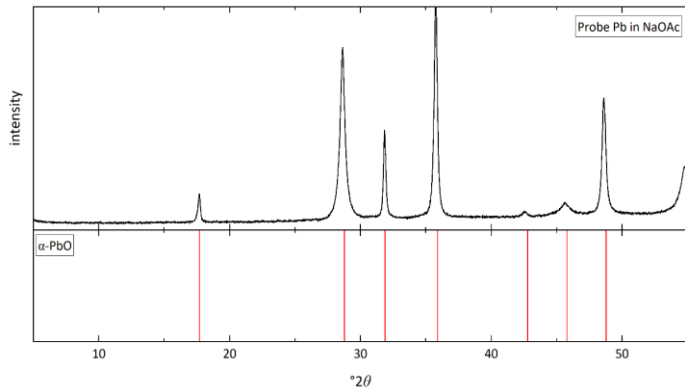


Abb. 59: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Pb-Coupon nach Lagerung in NaOAc-Lösung mit Referenzreflexen von α -PbO (Boher et al., 1985)

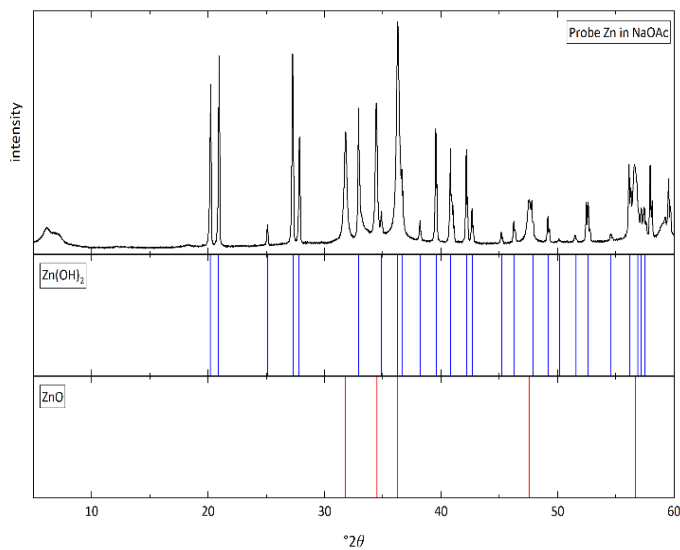


Abb. 60: Diffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Zn-Coupon nach Lagerung in NaOAc-Lösung und Referenzdiffraktogramme von ZnO und Zn(OH)_2 (Abrahams & Bernstein, 1969; Stahl et al., 1998)

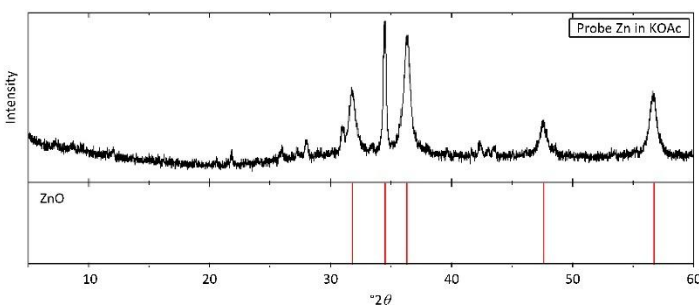


Abb. 61: Diffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Zn-Coupon nach Lagerung in KOAc-Lösung und Referenzdiffraktogramm von ZnO (Abrahams & Bernstein, 1969)

4.6 Schädigungszyklen mit Acetatsalzen

Um die Schädigungswirkung von Natrium-, Kalium- und Calciumacetat in porösen Materialien genauer zu untersuchen, wurden Schädigungszyklen mit imprägnierten Prüfkörpern aus Sander Sandstein durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Schädigungszyklen an den Prüfkörper als Auftragungen der normierten Masse (Masse des Prüfkörpers im Zyklus n , W_n , bezogen auf die Masse des Prüfkörpers zu Beginn der Zyklen, W_0) gegen die Zyklenzahl dargestellt.

Nach der Imprägnierung enthielten die Prüfkörpergruppen, die mit gesättigter Calciumacetat- und ein- beziehungsweise zweimal mit gesättigter Natriumacetat-Lösung imprägniert wurden, $22,0 \pm 0,4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Calciumacetat), $3,55 \pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $6,55 \pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Natriumacetat bei Flüssigwasserbefeuchtung) beziehungsweise $3,66 \pm 0,2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Natriumacetat bei Befeuchtung mit Wasserdampf). Die Prüfkörper mit Calciumacetat wiesen nach der Trocknung sehr feine, pudrige Effloreszenzen auf (Abb. 62), die bei der Handhabung der Prüfkörper teilweise verloren gingen. Die Natriumacetat-Prüfkörper wiesen hingegen keinerlei Ausblühungen auf (Abb. 62). Den geringen Salzgehalten folgend, sind die Massenänderungen durch die wiederholte Auflösung und Kristallisation insbesondere bei den Natriumacetat-Prüfkörpern gering (Abb. 63 und Abb. 64). Im Falle der Calciumacetat-Prüfkörper (Abb. 65) könnte die geringe Gewichtsabnahme auch auf Ablösen der Ausblüfung zurückzuführen sein.



Abb. 62: Exemplarische Aufnahmen der Prüfkörper nach der Imprägnierung und nach den verschiedenen Zyklen mit NaOAc, Ca(OAc)₂ und KOAc

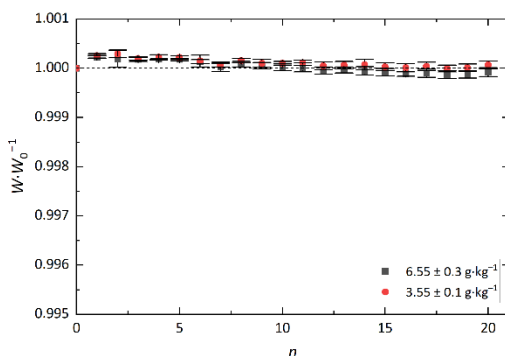


Abb. 63: Massenverläufe in den Zyklen mit NaOAc und Flüssigwasserbefeuchtung

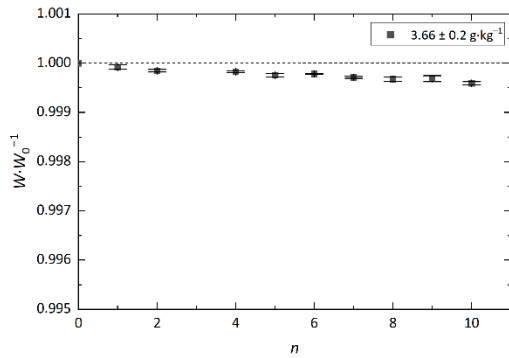


Abb. 64: Massenverlauf in den Zyklen mit NaOAc und Befeuchtung über erhöhte relative Luftfeuchtigkeit

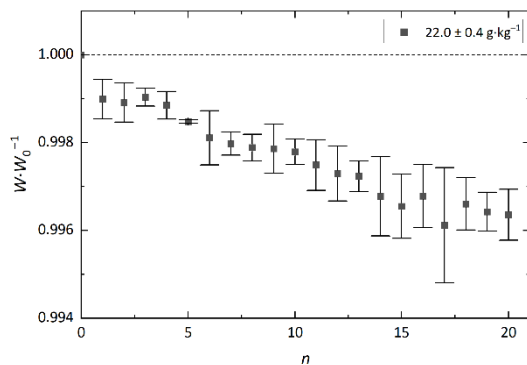


Abb. 65: Massenverlauf bei den Zyklen mit Ca(OAc)₂ und Flüssigwasserbefeuchtung

Die mit Kaliumacetat imprägnierten Steine wiesen hingegen deutlich höhere Salzgehalte auf: $85,8 \pm 3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $76,0 \pm 3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ im Falle der Zyklen mit Flüssigwasserbefeuchtung und $86,5 \pm 2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ für die Befeuchtung über Wasserdampf. Dies ist auf die im Vergleich zu den anderen beiden Acetatsalzen deutlich höhere Löslichkeit zurückzuführen. Nach der Trocknung wiesen die Kaliumacetat-Prüfkörper Effloreszenzen auf (Abb. 62).

Bedingt durch den höheren Salzgehalt und die damit höheren Porenfüllungen mit Salz, ist die Massenabnahme mit zunehmender Zyklenzahl bei beiden Zyklusarten stark ausgeprägt (Abb. 66 und Abb. 67). Zu den beobachteten Schadensbildern gehören starkes Absanden und Schalenbildung (Letztere nur bei der Befeuchtung über Wasserdampf, Abb. 62). In den Massenverläufen zeigt sich eine im Vergleich zur Befeuchtung mit Flüssigwasser stärker ausgeprägte Schadenswirkung bei der Befeuchtung über Wasserdampf. Beim Vergleich dieser Auftragungen für die beiden Zyklusarten wird auch deutlich, dass die Massenabnahme bei der Flüssigwasserbefeuchtung bereits nach dem ersten Zyklus einsetzt, während bei der Befeuchtung über Wasserdampf eine rapide Abnahme erst nach dem fünften Zyklus einsetzt. In beiden Zyklusarten kann die Materialschädigung auf einen Auflösungs-Rekristallisationsmechanismus zurückgeführt werden, bei dem das nach der Trocknung vorliegende niedrigere Hydrat mit einer höheren Löslichkeit als das höhere Hydrat auflöst. Die dabei gebildete Lösung ist hinsichtlich des höheren Hydrats stark übersättigt, so dass dieses unter Ausübung des Kristallisationsdrucks auskristallisiert und das Material, im Falle ausreichend gefüllter Poren, schädigen kann. Die stärkere Schädigung im Falle der Befeuchtung mit Wasserdampf könnte damit begründet werden, dass sich das niedrigere Hydrat auch in den Tiefen der Prüfkörper auflösen konnte, da die Befeuchtung langsamer und über einen längeren Zeitraum hinweg erfolgte.

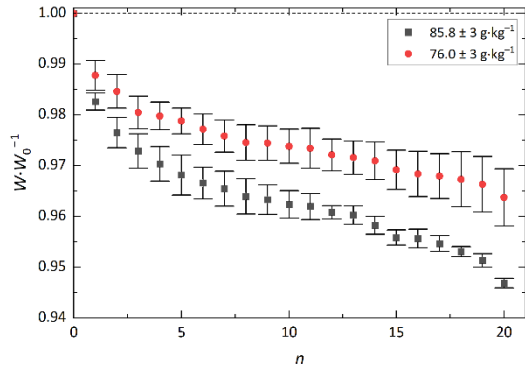


Abb. 66: Massenverläufe in den Zyklen mit KOAc und Flüssigwasserbefeuchtung

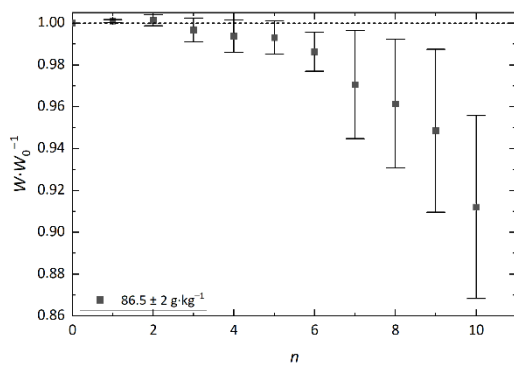


Abb. 67: Massenverlauf in den Zyklen mit KOAc und Befeuchtung über erhöhte relative Luftfeuchtigkeit

4.7 Untersuchung von Phasenübergängen und Modellierung von Phasengleichgewichten mit Relevanz für formiat- und acetathaltige Korrosionsprodukte

Für verschiedene Materialien, die einer acetat- oder formiathaltigen Atmosphäre ausgesetzt sind, können entsprechende Korrosionsprodukte relevant sein. Zur Einschätzung kritischer Klimabereiche für Auflösungs- und Kristallisationsprozesse und zur Untersuchung der Kristallisationsabfolge sind sowohl experimentelle Untersuchungen als auch die Modellierung von Phasengleichgewichten hilfreich. Natrium- und Kaliumformiat und -acetat sowie Mischungen der Salze sind insbesondere für den Bereich der Glaskorrosion relevant. Die Kaliumsalze und damit auch Mischungen, in denen sie enthalten sind, haben beispielsweise extrem niedrige (gemeinsame) Deliquescenzfeuchten (mutual deliquescence humidity, MDRH, vgl. Godts et al., 2022). Zudem können kinetische Effekte dazu führen, dass Phasenübergänge behindert werden. Somit ist die Untersuchung des thermodynamischen und des tatsächlichen Verhaltens wichtig, um unter anderem zu ermitteln, bei welchen Klimabedingungen mit Kristallisationsprozessen zu rechnen ist und wie viel Wasser entsprechende Salzmischungen bei verschiedenen klimatischen Bedingungen binden können. Die bislang vorliegenden Modelle für die entsprechenden Systeme (Beyer, 2001; Beyer & Steiger, 2002, 2010) beziehen keine Daten aus dem übersättigten Bereich ein, so dass eine Überarbeitung angestrebt wurde.

Im Rahmen des Projekts wurden die Eigenschaften der kristallinen Salze Natriumformiat, Natriumacetat sowie Kaliumformiat und Kaliumacetat und ihrer wässrigen Lösungen zunächst mittels dynamischer Wasserdampfsorption (DVS) bei einer Temperatur von 25 °C untersucht. Dabei wurden sowohl die Reinsalze als auch ternäre Mischungen (mit drei verschiedenen Ionen) betrachtet. Die Methode ermöglicht auch die Erfassung von relativen Luftfeuchtigkeiten relevanter Phasenübergänge und von Informationen hinsichtlich der Kristallisationsverläufe und Kinetik. Details zur Methode können beispielsweise (Stahlbuhk et al., 2025) entnommen werden.

4.7.1 Binäre Systeme

Die aus den Wasserdampfsorptionsmessungen hervorgegangenen Verläufe der vier Salze sind in Abb. 68 in Form einer Auftragung der von der Probe aufgenommenen Wassermenge in Mol Wasser pro Mol Salz gegen die relative Luftfeuchtigkeit dargestellt. Alle Salze wurden vor der Messung bei 100 °C getrocknet, so dass die wasserfreien Salze zum Start der Messung vorlagen.

Im Falle von Natriumformiat ist nur eine Stufe der Wasseraufnahme zwischen 54 und 56 % rF erkennbar, die Hydratation des Anhydrats zum Dihydrat findet folglich nicht statt. Bei der Desorption kommt es zwischen 38 und 40 % rF somit aus einer stark übersättigten Lösung zur Kristallisation des wasserfreien Salzes. Für Natriumacetat ergibt sich ein deutlicher Anstieg der aufgenommenen Wassermenge zwischen 42 und 44 % rF. Auch bei diesem Salz deliquesziert das wasserfreie Salz direkt, ohne dass es zur Hydratation zum Trihydrat kommt. Aus dem Zweig der Desorption kann die Kristallisation zwischen 38 und 40 % rF detektiert werden. Auch hier kommt es direkt zur Bildung des Anhydrats, welches aus einer nur geringfügig übersättigten Lösung auskristallisiert. Kaliumformiat zeigt Deliquescenz zwischen 18 und 22 % rF. Bei der Desorption ist lediglich ein leichter Sprung zwischen 12 und 10 % rF erkennbar, der auf die Kristallisation des Salzes hindeutet, so dass die Lösung sehr stark übersättigt. Ob die Kristallisation tatsächlich vollständig oder kinetisch gehemmt ist, kann anhand des Verlaufs nicht ermittelt werden. Kaliumacetat ist das einzige Salz, bei dem aus dem Sorptionsverlauf die zumindest kurzzeitige Bildung einer weiteren Hydratphase erfasst werden kann. Zwischen 16 und 18% bildet sich das Hemihydrat, welches im nächsten Segment zwischen 18 und 20 % rF deliquesziert. Bei der Desorption kristallisiert das Hemihydrat zwischen 18 und 16 % rF und somit aus einer geringfügig übersättigten Lösung aus. Unterhalb von 8% rF erfolgt die Dehydratation zum Anhydrat.

Für die Salze, bei denen aus der Wasserdampfsorption Werte der Wasseraktivität im übersättigten Bereich hervorgingen, wurden diese Datenpunkte auch für die Modellierung verwendet.

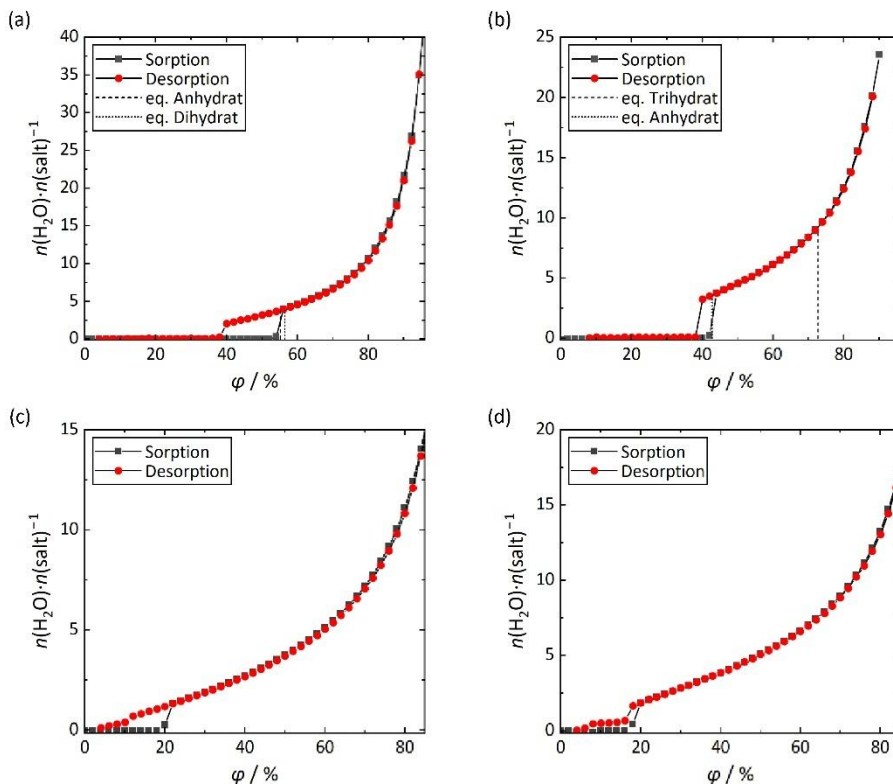


Abb. 68: Sorptions- und Desorptionsisotherme von Natriumformiat (a), Natriumacetat (b), Kaliumformiat (c) und Kaliumacetat (d) bei einer rF-Haltezeit von 10 h

Für Natriumformiat wurden acht Datenpunkte aus den Sorptionsmessungen (im übersättigten Bereich zwischen 54 % und Kristallisation) zusätzlich zu Literaturdaten (Beyer & Steiger, 2010; Bonner, 1988; Partanen & Covington, 2011; Smith & Robinson, 1942) sowie Daten aus einem BET-Fit (Ally & Braunstein, 1996) verwendet. Abb. 69 zeigt einen Vergleich der Literaturdaten (blau), der Daten der Desorption (schwarz) und der mit dem neuen Modell berechneten Wasseraktivitäten (rot), aus dem eine plausible Extrapolation der Daten bis zu Konzentrationen von mindestens $55 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ hervorgeht. Die Wasseraktivität der Lösung im Gleichgewicht entspricht der relativen Luftfeuchtigkeit über der Lösung. Für Natriumacetat konnten anhand der Wasserdampfsorption keine zusätzlichen Daten aus dem übersättigten Bereich erhalten werden, so dass lediglich Literaturdaten (Beyer & Steiger, 2002; Bonner, 1988; Smith & Robinson, 1942; Partanen & Covington, 2011; Jones & Prue, 1974; Robinson, 1935) und solche aus einer BET-Extrapolation verwendet wurden (Vergleich der Wasseraktivitäten in Abb. 69). Die Validierung des extrapolierten Bereichs ist für dieses SalzsysteM aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht möglich.

Zusätzlich zu Literaturdaten (Beyer, 2001; Jones & Prue, 1974; Robinson, 1935) und Daten aus einem BET-Fit wurden für Kaliumacetat Daten des Desorptionszweigs der Wasserdampfsorption (zwischen 60 % rF bis zur Kristallisation des Hemihydrats) verwendet. Der Verlauf der Wasseraktivitäten (Abb. 69) zeigt eine plausible Extrapolation bis mindestens $65 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Für Kaliumformiat liegen am wenigsten Literaturdaten vor (Beyer & Steiger, 2010; Partanen & Covington, 2011; Longo & Fedele, 2018). Aus der Wasserdampfsorption sind jedoch viele verwendbare Daten hervorgegangen (zwischen 80 und 12 % rF). Bei einem Vergleich der Wasseraktivitäten, die aus den Daten von Beyer & Steiger (2010) (blau), Longo & Fedele (2018) (grün) und der Wasserdampfsorption (schwarz) hervorgehen (Abb. 69), kann eine deutliche Abweichung zwischen den Werten von Beyer & Steiger (2010) zu den anderen Datenpunkten beobachtet werden. Oberhalb von $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ergaben sich anhand der Daten von Beyer & Steiger (2010) systematisch zu kleine Wasseraktivitäten bei den gleichen Molalitäten. Da die Daten von Longo & Fedele (2018) sehr gut mit den Daten der Wasserdampfsorption übereinstimmen, wurden nur fünf Datenpunkte von Beyer & Steiger (2010) (für Molalitäten unterhalb von $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) berücksichtigt. Durch die starke Übersättigung der Lösung in der Wasserdampfsorption ist eine Extrapolation anhand von BET nicht erforderlich. Mit den Modellparametern können die Daten gut reproduziert werden und der Verlauf ist bis mindestens $80 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ plausibel.

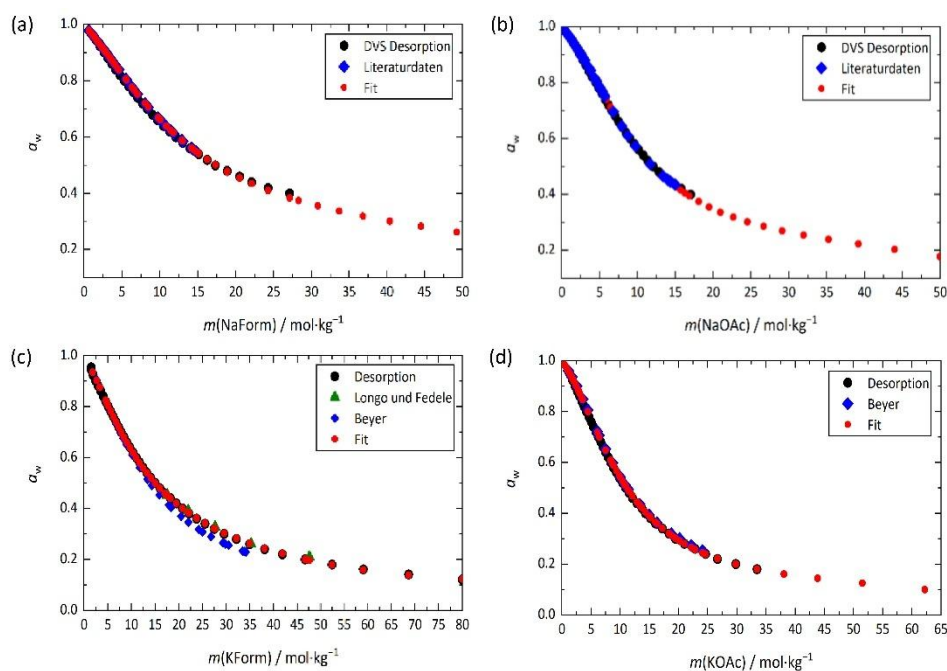


Abb. 69: Vergleiche der Wasseraktivitäten a_w aus dem Desorptionszweig der Wasserdampfsorption (schwarz), aus Literaturdaten (blau, grün) und mit den erarbeiteten Modellparametern berechnet (rot) für (a) Natriumformiat, (b) Natriumacetat, (c) Kaliumformiat und (d) Kaliumacetat

Mithilfe der Löslichkeiten der verschiedenen Phasen (Broul et al., 1979) wurden die Löslichkeitsprodukte und letztlich die Deliqueszenz- und Hydratationsfeuchten der Salze berechnet, die auch in Abb. 69 in Form gestrichelter Linien gezeigt sind. Für Natriumformiat ergeben sich Werte von 55,2 % rF (Anhydrat) und 56,4 % rF für die Deliqueszenzfeuchten von Anhydrat bzw. Dihydrat sowie 54,1 % für die Hydratationsfeuchte Anhydrat–Dihydrat. Diese Werte liegen sehr nah beieinander und für den Sorptionsverlauf in Abb. 69 ist deshalb nicht festzustellen, ob das Segment zwischen 54 und 56 % nur die Deliqueszenz des Anhydrats oder auch die Hydratation zum Dihydrat und dessen Deliqueszenz enthält.

Mit den Löslichkeiten der Natriumacetat-Phasen ergeben sich Werte von 42,7 und 72,8 % rF für die Deliqueszenzfeuchten des Anhydrats und des Trihydrats) und 26 % rF für die Hydratationsfeuchte. Anhand dieser kann der Verlauf der Wasserdampfsorption erneut betrachtet und interpretiert werden. Das zu Beginn der Messung vorliegende Anhydrat wird nicht zum Dihydrat hydratisiert, sondern deliquesziert zwischen 42 % rF und 44 % rF. Auch bei der anschließenden Desorption kommt es direkt zur Kristallisation des Anhydrats. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung des Trihydrats kinetisch stark gehindert ist.

Anhand der Löslichkeiten von Broul et al. wurden die Deliqueszenzfeuchten des Kaliumacetat-Hemihydrats und des Sesquihydrats ermittelt. Die Werte von 18,9 % rF beziehungsweise 21,6 % rF bestätigen die Deliqueszenz des Hemihydrats im Verlauf der Sorptionsmessung.

Werden anhand der Daten der Wasserdampfsorption die Lösungskonzentrationen bei den verschiedenen Luftfeuchtigkeiten berechnet, ergibt sich, dass die von Broul et al. für Kaliumformiat angegebene Löslichkeit von $40,55 \text{ mol kg}^{-1}$ zu klein ist. Longo & Fedele (2018) sowie Itkina & Petrova (1982) geben ebenfalls höhere Löslichkeiten von $47,6 \text{ mol kg}^{-1}$ beziehungsweise $53,5 \text{ mol kg}^{-1}$ an. Anhand der ursprünglichen Probeneinwaage bei der Wasserdampfsorption kann ein Wert zwischen $46,7 \text{ mol kg}^{-1}$ und $52,4 \text{ mol kg}^{-1}$ berechnet werden, der sich um diese beiden Literaturwerte einordnen lässt, jedoch auch darauf hindeutet, dass der von Itkina & Petrova (1982) angegebene Wert zu hoch ist. Unter Verwendung der Löslichkeit von Longo & Fedele (2018) ergibt sich eine Deliqueszenzfeuchte von 19,7 % rF, die mit den Ergebnissen der Sorptionsmessung konform ist.

Am Beispiel des Kaliumformiats kann bereits gezeigt werden, dass extrem hohe Konzentrationen möglich sind. Eine Löslichkeit von $47,6 \text{ mol kg}^{-1}$ bedeutet, dass bei vollständiger Dissoziation nur noch 0,58 Wassermoleküle pro Ion vorliegen würden.

4.7.2 Ternäre Mischungen

4.7.2.1 Kalium–Acetat–Formiat

Für das ternäre System mit Kalium, Acetat und Formiat wurden verschiedene Mischungszusammensetzungen mittels Wasserdampfsorption untersucht. Für eine 1:1-Zusammensetzung der beiden Salze (äquimolar) liegen darüber hinaus Daten und Modellparameter von Beyer (2001) vor. Abb. 70 zeigt den Verlauf der Sorption und Desorption dieser Mischung sowie einen Vergleich der Wasseraktivitäten der Messung mit den von Beyer (2001) angegebenen Daten. Die Sorptionsmessung zeigt einen Phasenübergang zwischen 14 und 16 % rF. Wie die Diskussion der Ergebnisse der reinen Salze zeigt, kommt es beim Kaliumacetat vor der Deliqueszenz nicht zur Hydratation, so dass es sich bei dem Phasenübergang vermutlich um die gemeinsame Deliqueszenzfeuchte von Kaliumformiat und wasserfreiem Kaliumacetat handelt. Bei der Desorption ist kein deutlicher Phasenübergang erkennbar, so dass womöglich nur ein amorphes Produkt gebildet wird. Der Vergleich der Wasseraktivitäten zeigt, dass für Konzentrationen oberhalb von 10 mol kg^{-1} bei gegebener Konzentration aus den Sorptionsmessungen höhere Wasseraktivitäten resultieren als aus den Messungen von Beyer (2001). Ähnliche Abweichungen wurden bereits für Kaliumformiat diskutiert.

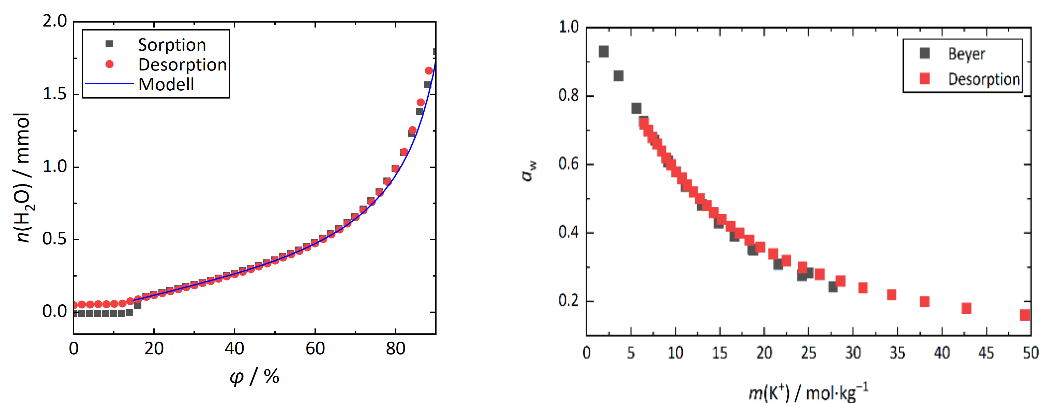


Abb. 70: Verlauf von Sorption und Desorption einer 1:1-Mischung von Kaliumacetat und -formiat (links) und Vergleich der Wasseraktivitäten aus der Wasserdampfsorption und Literaturdaten von Beyer (2001) (rechts)

Beyer (2001) hat ebenfalls ternäre Wechselwirkungsparameter für das System erarbeitet, jedoch ergaben sich mit einem steigenden Formiat-Anteil in den Mischungen bei hohen Konzentrationen stärkere Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Sorptionsmessungen und Werten, die mit diesen Parametern berechnet wurden. Basierend auf den im Rahmen dieses Projekts überarbeiteten Parametern für die binären Systeme, die auch in übersättigten Bereichen gültig sein sollten, sollte unter Verwendung der Sorptionsmessungen verschiedener Zusammensetzungen eine Anpassung der Parameter für das ternäre System erfolgen. Es stellte sich heraus, dass der Verlauf der Wasseraktivitäten für die verschiedenen Mischungen sehr gut reproduziert werden kann (beispielsweise dargestellt für die 1:1-Mischung in Abb. 70, blaue Kurve), jedoch ergaben sich Abweichungen bei den gemessenen und berechneten Werten für die Luftfeuchtigkeiten der Phasenübergänge.

Diese Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. Zum einen können sie auf das Modell zurückzuführen sein. Bei dem hier diskutierten System sind extrem hohe Lösungskonzentrationen möglich (für die 1:1-Mischung wurden anhand der Desorptionskurve und der ursprünglichen Einwaage im übersättigten Bereich Konzentrationen von mindestens $50 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ berechnet), so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Grenzen des Modells erreicht sind. Zudem wurden mit dem Modell die Phasengleichgewichte für die thermodynamisch stabilen Phasen berechnet, in der Sorptionsmessung können aber andere Übergänge aufgetreten sein, an denen amorphe oder metastabile Phasen beteiligt waren. Auch die nicht genau bekannte Löslichkeit von Kaliumformiat kann zu Problemen bei der weiteren Modellierung geführt haben. Folglich kann für dieses System kein Löslichkeits- oder Phasendiagramm angegeben werden.

4.7.2.2 Natrium-Acetat-Formiat

Auch für dieses System wurden verschiedene Mischungszusammensetzungen mittels Wasserdampfsorption untersucht. Für ein 1:1 Gemisch der Salze lagen zudem Werte von Beyer (2001) vor, der auch Modellparameter für das System erarbeitet hat. Ein Vergleich der Wasseraktivitäten der äquimolaren Mischung in Abb. 71 zeigt bereits eine gute Übereinstimmung.

Da im Zuge der Desorption der Wasserdampfsorptionsmessungen auch übersättigte Lösungen gebildet und verschiedene Zusammensetzungen untersucht wurden, konnten zusätzliche Daten für die Anpassung der Modellparameter mit den überarbeiteten Modellen der binären Systeme verwendet werden. Letztlich war es für dieses System möglich, Löslichkeits- und Phasendiagramme zu berechnen (Abb. 72). Die Phasenübergänge aus den Sorptionsexperimenten verschiedener Mischungszusammensetzungen zeigen zwar teilweise verlangsamte Übergänge, trotzdem stimmen die Verläufe größtenteils gut mit den berechneten Werten überein.

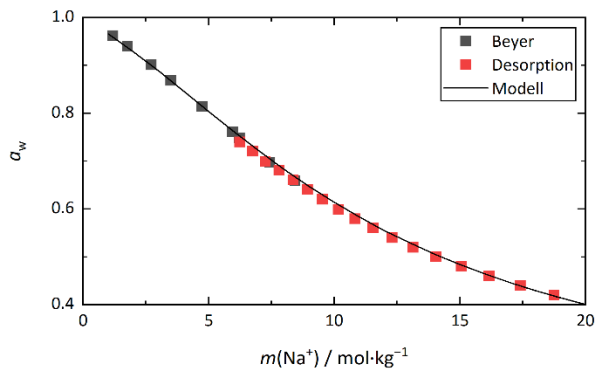


Abb. 71: Vergleich der Wasseraktivitäten aus der Wasserdampfsorption und Literaturdaten von Beyer (2001), sowie mit einem mit überarbeiteten Modellparametern berechneten Verlauf für ein 1:1-Gemisch von Natriumacetat und -formiat

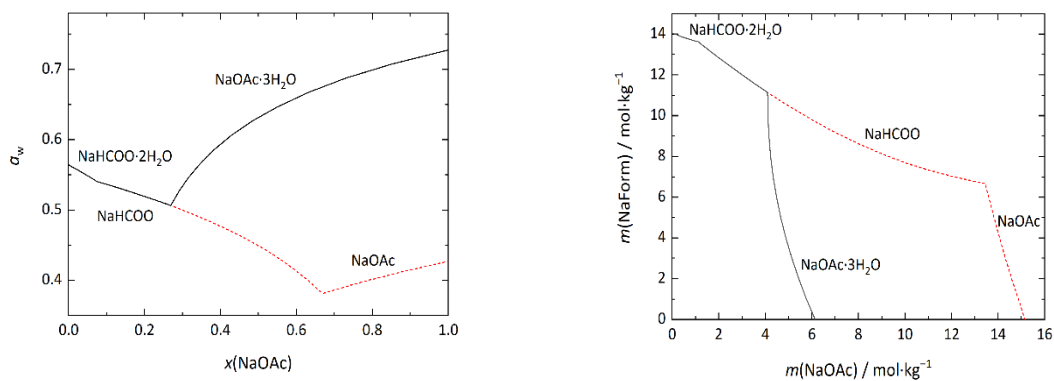


Abb. 72: Sättigungsfeuchten und Löslichkeiten bei 25 °C im System Na⁺-OAc⁻-Form⁻-H₂O

Die DVS-Messung der äquimolaren Mischung der Salze ergab, dass die Probe ab 36 % rF Wasserdampf aufnimmt (Abb. 73). Dieser Wert ist etwas niedriger als die berechnete gemeinsame Deliqueszenzfeuchte von wasserfreiem Natriumacetat und Natriumformiat. Die Messung zeigt zudem, dass die Auflösung des Natriumacetats sehr langsam verläuft und die Haltezeit der jeweiligen Luftfeuchtigkeit nicht zum Erreichen des Gleichgewichts ausreichte. Somit kann die Abweichung des detektierten Wertes der kritischen Kristallisationsfeuchte (59 % rF) vom berechneten Wert (45 % rF) auch darauf zurückzuführen sein. Unter Gleichgewichtsbedingungen sollte sich Natriumacetat vollständig und Natriumformiat bei der gemeinsamen Deliqueszenzfeuchte der 1:1-Mischung teilweise lösen. Mit steigender Luftfeuchtigkeit geht mehr Natriumformiat in Lösung, bis die kritische Kristallisationsfeuchte erreicht ist, bei der sich sämtliches verbleibendes Salz löst (vgl. Godts et al., 2022).

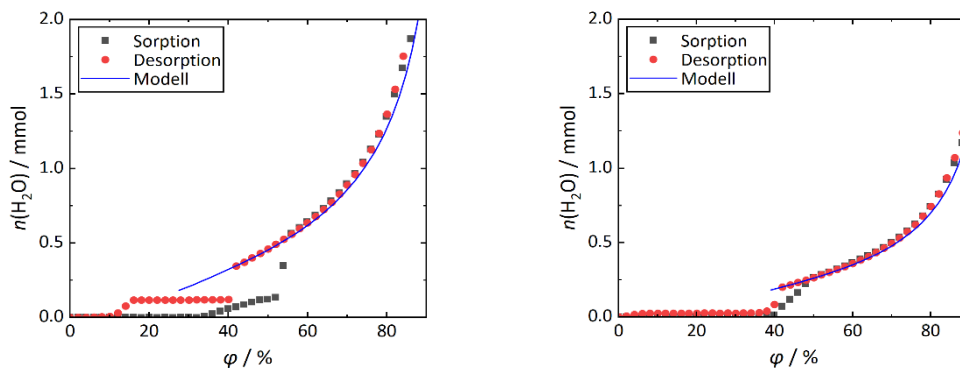


Abb. 73: Verlauf von Sorption und Desorption einer 1:1- (links) und einer 4:1-Mischung (rechts) von Natriumacetat und Natriumformiat und Vergleich mit dem berechneten Verlauf der Desorption bis in den übersättigten Bereich

Die langsame Auflösung von Natriumacetat und insgesamt kinetisch gehemmte Übergänge konnten auch für andere Mischungszusammensetzungen beobachtet werden. So zeigt die 4:1-Mischung (Abb. 73, rechts) einen kleinen, aber kontinuierlichen Anstieg der aufgenommenen Wassermenge ab 38 % rF, was der gemeinsamen Deliqueszenzfeuchte von Natriumacetat und Natriumformiat zugeordnet werden kann. Ab 40 % rF schließt sich eine über fünf Luftfeuchtigkeitssegmente (entspricht einem Bereich von 10 %) gedehnte Stufe an, die dann in den typischen Verlauf der Deliqueszenz übergeht.

Es sei auch bei diesem System darauf hingewiesen, dass eine Phasenidentifizierung im Rahmen der Wasserdampfsorptionsmessungen nicht möglich ist, so dass die diskutierten Phasenübergänge nicht belegt werden können. Die Verläufe der Desorption sind somit auch nicht eindeutig nachvollziehbar. Die Kristallisation konnte in allen untersuchten Mischungen bei etwa 40 % rF beobachtet werden. Es scheinen aber nicht beide Salze als Anhydrate auszukristallisieren, da bei niedrigeren Luftfeuchtigkeiten ein weiterer Entwässerungsschritt auftritt. Da das Plateau bei der 1:1-Mischung bei höheren Wassermengen liegt als bei der 4:1-Mischung, wird von der Kristallisation von Natriumformiat-Dihydrat und dessen späterer Dehydratisierung ausgegangen.

4.7.2.3 *Natrium-Kalium-Formiat und Natrium-Kalium-Acetat*

Für die beiden Systeme Natrium-Kalium-Formiat beziehungsweise Natrium-Kalium-Acetat ergaben sich hinsichtlich der Parametrisierung Schwierigkeiten. Zwar konnten die Verläufe der Wasseraktivität aus dem Desorptionszweig reproduziert werden, allerdings konnten die erhaltenen Sättigungs- und Übergangsfuchten nicht mit den Phasenübergängen bei der Sorption in Einklang gebracht werden. Es wird deutlich, dass die hohen erreichbaren Konzentrationen in diesen beiden Mischungen und womöglich auch metastabile Übergänge in den Sorptionsmessungen zu Problemen bei der Modellierung beziehungsweise der Deutung von Phasenübergängen führen. Somit sind weitere Untersuchungen dieser Systeme erforderlich, bei denen auch eine Phasenidentifizierung erfolgt. Es würden sich Messungen mit feuchtekontrollierter Raman-Mikroskopie anbieten, bei der nicht nur die Phasenidentifizierung erfolgen kann, sondern auch die Betrachtung der Probe. Somit ließe sich auch feststellen, ob Kristallisation während der Desorption auftritt oder ob glasartige, amorphe Zustände erreicht werden. Im Rahmen des Projekts waren diese detaillierten Untersuchungen jedoch nicht möglich.

Feststellen lässt sich anhand der Untersuchungen der verschiedenen Mischungen aber, dass die Gleichgewichtsfeuchten mitunter sehr gering sind. In keiner der untersuchten Mischungen wurden anhand des Desorptionszweiges Kristallisationsprozesse oberhalb von 42 % rF beobachtet; teilweise waren gar keine Stufen im Verlauf zu erkennen, die auf eine Kristallisation hindeuten würden. Zudem wurden langsame und komplexe Phasenübergänge in den Sorptionsmessungen beobachtet, bei denen oft keine Hydratation der wasserfreien Phasen auftrat. Letzteres kann womöglich auf die vorherige Trocknung der Proben bei 60 °C zurückzuführen sein. Für Glasobjekte, die von einer Korrosion und dem Vorliegen entsprechender Mischungen (insbesondere Mischungen mit Kalium) betroffen sind, könnte dies bedeuten, dass die Kristallisation unter gängigen Klimabedingungen nicht zu erwarten sind, entweder weil die kritische Kristallisationsfeuchte ohnehin geringer ist oder weil Übersättigung auftritt. Bei der Kristallisation aus übersättigten Lösungen muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Kristallisation auf den Objekten durch Keime oder Unebenheiten begünstigt werden können und folglich geringere Übersättigungen auftreten können.

4.8 **Untersuchungen zur Reduktion der Essigsäurekonzentration in der Luft verschiedener Sorbentien unter passiven Bedingungen**

Die Reduktion von Essigsäureemissionen in der Luft unter passiven Bedingungen wurde in Abhängigkeit verschiedener Sorptionsmitteln bestimmt. Dazu wurden sieben der bereits in Kapitel

3.2.1 und 3.2.2 charakterisierten Sorptionsmittel zusammen mit einer Essigsäurequelle in Emissionsprüfkammern unter passiven Bedingungen mit einem Luftwechsel von $1,9 \text{ d}^{-1}$ gelagert. Die Emissionsprüfkammern waren dabei durch eine Platte mit einem Öffnungsgrad von 25 % in zwei Kompartimente geteilt. Der obere Teil der Emissionsprüfkammer imitierte den PR, welcher die Essigsäurequelle enthielt. Der untere Teil der Emissionsprüfkammer imitierte das TF, in welchem die Sorptionsmittel platziert wurden. Den Referenzwert stellt eine Messung in der Emissionsprüfkammer mit Essigsäurequelle, jedoch ohne Sorptionsmittel, dar.

Ab der Probenahme an Tag 7 ist bei allen untersuchten Sorptionsmitteln ein Plateau zu erkennen. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde der Mittelwert der Messwerte im Zeitraum von Tag 7 bis Tag 28 bestimmt und aufgetragen (Abb. 74). Es fand eine zweimalige Wiederholung der Testreihe statt.

Die Referenzmessung ohne Sorptionsmittel zeigte mit $821 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (PR) bzw. $1014 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (TF) die höchsten Konzentrationen. Der Einsatz von Sorptionsmitteln führte in allen Fällen zu einer deutlichen Reduktion der Essigsäurekonzentration. Die niedrigsten Werte wurden für aktivkohlebasierte Materialien ermittelt. So lag die Konzentration bei AK Granulat bei $44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (PR) bzw. $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (TF). Für alkalisch imprägniertes AK-Pulver wurden Werte von $98 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (PR) und $39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (TF) gemessen. Auch AK Vlies sowie alkalisch imprägniertes AK Vlies zeigten mit Konzentrationen zwischen 36 und $71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ eine deutliche Reduktion gegenüber der Referenz.

Adsorbi erreichte mit $118 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (PR) bzw. $71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (TF) ebenfalls eine signifikante Absenkung. Silicagel ($154 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ PR; $135 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ TF) und K_2CO_3 -Lösung ($191 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ PR; $161 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ TF) wiesen im Vergleich höhere Restkonzentrationen auf, reduzierten die Essigsäure jedoch dennoch deutlich im Vergleich zur Referenz. Die angegebenen Fehlerbalken spiegeln die jeweilige Messunsicherheit wider und zeigen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf.

Insgesamt zeigt sich, dass alle getesteten Sorptionsmittel die Essigsäurekonzentration in der Luft signifikant verringerten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zur Reduktion der Essigsäurekonzentration unter passiven Bedingungen zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit den Befunden von (Schieweck 2020). Insbesondere aktivkohlebasierte Sorptionsmittel wie Granulat und imprägnierte Pulver erwiesen sich in beiden Studien als besonders effizient bei der Adsorption von Essigsäure.

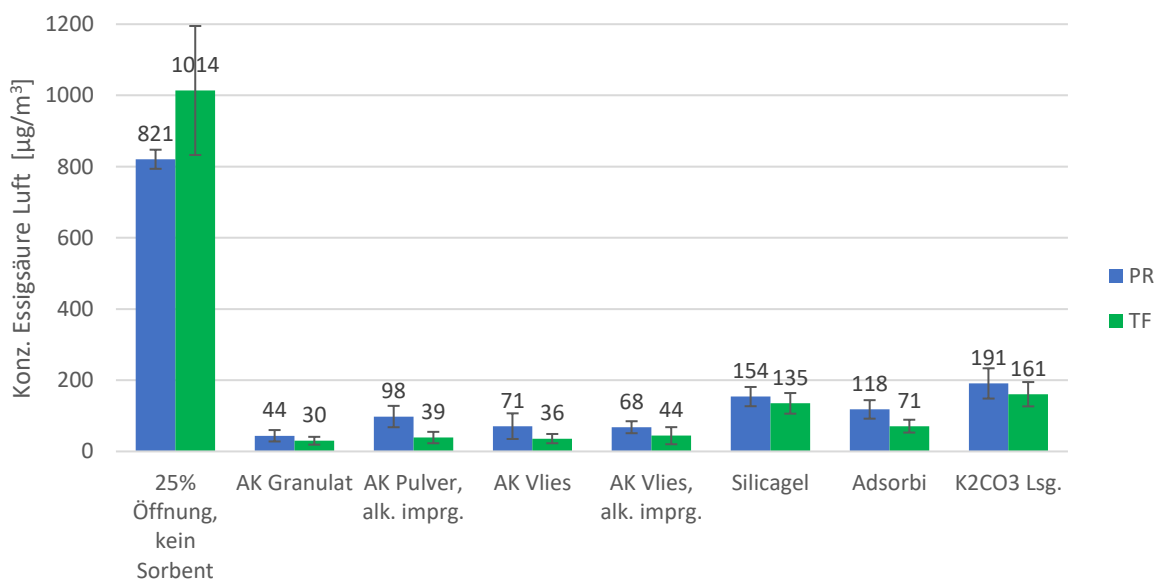


Abb. 74: Ermittelte Konzentration an Essigsäure in der Luft der Emissionsprüfkammern bei gleichzeitiger Lagerung einer Essigsäurequelle mit verschiedenen Sorbentien, Mittelwert der Probenahmetage 7–28

4.9 Luftwechsel der Vitrinen

4.9.1 Tischvitrine

Die Messungen der Luftwechselraten (AER) an der Sockelvitrine wurden durchgeführt, um den Austausch zwischen der Vitrine und der Umgebungsluft unter unterschiedlichen Bedingungen möglichst genau zu erfassen.

In der Regel wird der Luftwechsel bestimmt, indem der CO₂-Fühler im PR der Vitrine platziert wird. Auf Basis früherer Experimente zur Feuchtwechselzahl entstand jedoch die Hypothese, dass für diese Vitrine das TF einen stärkeren Luftaustausch mit der Umgebung aufweist als der PR. Deshalb wurden die Versuche in zwei Varianten durchgeführt: entweder mit dem CO₂-Logger im PR oder im TF. Die Tabelle (Tab. 5) zeigt, dass bei gleicher Einstellung ein größerer Luftwechsel gemessen wird, wenn der CO₂-Logger im TF platziert ist. Beispielsweise beträgt die mittlere Luftwechselrate (AER) bei einem Öffnungsgrad von 0,25 % im PR 0,8 d⁻¹, im TF jedoch 1,1 d⁻¹. Für einen höheren Öffnungsgrad von 10 % stieg die durchschnittliche Luftwechselrate sowohl im PR (1,1 d⁻¹) als auch im TF (1,2 d⁻¹) an.

Es wurde auch gezeigt, dass der Öffnungsgrad der Trennplatte einen entscheidenden Einfluss hat. Je offener die Trennplatte gestaltet ist, desto leichter kann die Luft zwischen Innenraum und Umgebung ausgetauscht werden und desto höher fällt die gemessene Luftwechselrate aus. Das ist auf die Konstruktionsweise der Vitrine mit einer Haube zurückzuführen, die im Vergleich zu den Klappen für den Zugang zu den Technikflächen besser schließt.

Tab. 5: Ergebnisse der Bestimmung der Luftwechselrate bei unterschiedlichen Bedingungen in der Tischvitrine

Öffnungsgrad/Position des CO ₂ -Loggers	AER in d ⁻¹ (Mittelwert)	N
0,25 %	1,0	
PR	0,85	2
TF	1,13	2
10 %	1,1	
PR	1,12	3
TF	1,17	3

4.9.2 Sockelvitrine

Die Messergebnisse zur Luftwechselrate (AER) bei der Sockelvitrine zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Trennplatte, jedoch nur geringfügig von der Position des CO₂-Loggers. Die Messungen wurden sowohl mit dem CO₂-Logger im PR als auch im TF durchgeführt. Ziel war es, den potenziellen Einfluss der Fachposition und des Öffnungsgrades auf den Luftaustausch zwischen Vitrine und Umgebung zu quantifizieren.

Die Ergebnisse in Tab. 6 bestätigen, dass bei einem minimalen Öffnungsgrad von 0,25 % der Luftwechsel im TF leicht höher liegt (1,1 d⁻¹) als im PR (1,0 d⁻¹). Mit steigendem Öffnungsgrad erhöhen sich die mittleren Luftwechselraten über alle Messpunkte hinweg. Bei 2,5 % Öffnungsgrad ist die AER im PR und im TF annähernd gleich, mit einem geringfügig größeren Wert für den PR. Für einen Öffnungsgrad von 10 % verzeichnen beide Bereiche annähernd gleiche Werte (1,4 d⁻¹ im PR, 1,5 d⁻¹ im TF). Ab einem Öffnungsgrad von 25 % findet praktisch kein Unterschied mehr zwischen den Positionen statt (beide 1,5 d⁻¹). Mit zunehmendem Öffnungsgrad nimmt der Luftaustausch zu, möglicherweise da die Barrierewirkung der Trennplatte abnimmt und der freie Luftaustausch mit der Umgebung erleichtert wird.

Tab. 6: Ergebnisse der Bestimmung der Luftwechselrate bei unterschiedlichen Bedingungen in der Sockelvitrine

Öffnungsgrad/Position des CO₂-Loggers	AER d⁻¹ (Mittelwert)	N
0,25 %	1,1	
PR	1,02	2
TF	1,12	1
2,5 %	1,3	
PR	1,29	2
TF	1,25	2
10 %	1,4	
PR	1,41	2
TF	1,42	2
25 %	1,5	
PR	1,46	1
TF	1,53	1

4.9.3 Positionierung des CO₂-Loggers

Ein relevanter Unterschied zwischen der Positionierung des CO₂-Loggers im PR oder im TF wurde für die Test-Vitrinen bei niedrigen Öffnungsgraden messbar, gleicht sich jedoch bei weit geöffneten Trennplatten nahezu aus. Diese Beobachtung bestätigt, dass besonders bei stärker geschlossenen Systemen die interne Segmentierung und die Logger-Position den gemessenen Luftwechsel beeinflusst, während bei offenen Systemen der Gesamtaustausch dominiert.

4.10 Korrosionslogger

Die Auswertung der Messungen mit dem AirCorr Sensor zeigt, dass die Detektion von geringen Essigsäurekonzentrationen in Museums-vitrinen mit der im Projekt verfügbaren Konfiguration nicht möglich ist. Mit unterschiedlichen Einstellungen in der WinAirCorr-Software lässt sich die Darstellung der Korrosionsdaten beeinflussen. Mit den gewählten Einstellungen (Remove outlying measurements, offset corrosion depth at start to 0, floating average = 135 points, exclude peak points (coarse) = 15 points) wurde eine sensiblere Auswertung erreicht, als es den Voreinstellungen entspricht, da auf die Option "exclude peak points (fine)" verzichtet wurde.

Die Daten sind in Abb. 75 zu sehen. Rote Bereiche kennzeichnen Zeiträume, in denen der AirCorr-Sensor während Essigsäure-Exposition in der Vitrine platziert war. Grün markierte Zeiten entsprechen Versuchsdurchläufen ohne Essigsäure-Vials, und Weiß zeigt Exsikkatorphasen mit Aktivkohlevlies (sehr niedrige Schadstoffkonzentration).

Unter den gewählten Versuchsbedingungen ließ sich mit dem Sensor keine Erhöhung der Blei-Korrosion aufgrund akuter Essigsäurekonzentration nachweisen. Es besteht offenbar eine zu geringe Schadstoffbelastung, sodass das Sensorsystem (mit verfügbaren Bleisensoren) in diesem Konzentrationsintervall nicht sofort reagiert. Die Daten belegen, dass sich der Korrosionsfortschritt der Bleioberfläche bei einer Kontrollphase im Exsikkator (also in nahezu „reiner“ Atmosphäre, ganz am Ende des Experiments) fortsetzt, wenn die Korrosion einmal begonnen hat. Blei schützt sich durch die Bildung einer Oxidschicht (PbO) an der Oberfläche.

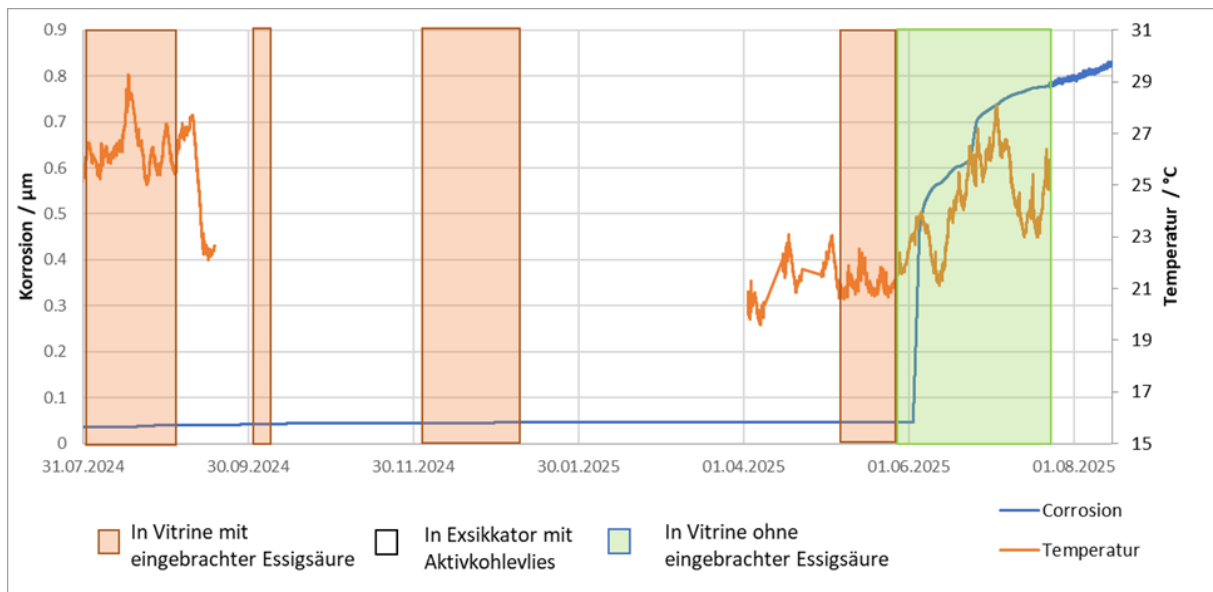


Abb. 75: Korrelation der Korrosion des Sensors mit Schadstoffbelastung und Raumtemperatur

Durch das Einwirken von Essigsäure aus der Luft bildet sich dann Bleiacetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Dieses Reaktionsprodukt reagiert mit dem Kohlendioxid der Luft weiter zu Bleihydroxycarbonat (oder auch Bleiweiß) $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ und Essigsäure (CH_3COOH). Die Essigsäure wird also in den Reaktionskreislauf zurückgeführt und kann erneut das Bleioxid (PbO) in Bleiacetat umwandelt. D.h. die Reaktion kann sich in einem autokatalytischen Prozess fortsetzen, auch wenn die Atmosphäre keine Essigsäure mehr enthält (Juling et al., 2018). Der starke Anstieg der Korrosionsschicht ist möglicherweise im Zusammenhang mit dem Anstieg der Raumtemperatur zu sehen, der den autokatalytischen Prozess in Gang bringt, nachdem die vorherige Schadstoffbelastung für eine sich passiv verhaltende oberflächliche Bleiacetatbelegung gesorgt hat. Interessant sind diese Betrachtungen nicht nur wegen der Aussagekraft zum Sensor, sondern auch für mögliche Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten von Objekten aus Blei. Weitere Versuche wären nötig, um diesen Ablauf der Korrosion genauer nachvollziehen zu können, waren aber nicht in dem Projekt vorgesehen.

Der AirCorr-Logger mit Blei-Sensor eignet sich in der getesteten Konfiguration nicht zur Überwachung sehr niedriger Essigsäurekonzentrationen in Museumsvitrienen. Auch Optimierungsmaßnahmen an der softwareseiteigenen Auswertung der Daten verbesserten die Nachweisempfindlichkeit nicht ausreichend. Sensitivere Sensoren (dünnere Bleischichten) wurden in diesem Projekt nicht getestet, da sie nicht zur Verfügung standen.

4.11 Kombinierte Untersuchungen an Vitrinen und Emissionskammer

4.11.1 Stofftransport (Feuchte) in Abhängigkeit des Öffnungsgrades

Um den Stofftransport zwischen PR und TF zu bestimmen, wurde die Tracergas-Methode mit Wasserdampf eingesetzt. Die Auswertung der Messreihen mit Bentonit-Clay-Packs in der Tischvitrine zeigt ein deutlich unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von deren Platzierung in der Vitrine – entweder im TF oder im PR. Insbesondere bei kleinen Öffnungsgraden der Verbindung zwischen TF und PR werden bei Platzierung der Clay-Packs im TF regelmäßig deutlich höhere Austauschwerte erzielt, während die Austauschwerte bei Platzierung im PR konstant niedrig bleiben. Diese Beobachtung ist analog zum Befund bei der Bestimmung der Luftwechselrate und ist auf die unterschiedliche Abdichtungsqualität der beiden Vitrinenbereiche zurückzuführen. Während das TF Luft nicht nur mit dem PR, sondern – durch Spalten und Fugen, insbesondere im Bereich der Zugangsklappe – auch verstärkt mit der Umgebungsatmosphäre austauscht, ist der PR durch die Glashaubenkonstruktion der Testvitrienen wesentlich besser gegen Außenluft abgedichtet. Infolge-

dessen sind Feuchte- und Luftaustausch im PR stärker begrenzt, während das TF sich mit PR und stärker mit der Umgebung austauscht, was zu den beobachteten niedrigen Austauschraten führt.

Diese Unterschiede treten besonders ausgeprägt bei Öffnungsgraden von 0,25 % und 2,5 % auf (vgl. Tab. 7). Bei einer größeren Öffnung von 10 % ist der Unterschied zwischen den beiden Kompartimenten weniger deutlich. Hier ist der Gesamtluftaustausch so groß, dass die Austauschzahl kaum noch bestimmt werden kann und sich keine ausgeprägte Feuchtedifferenz mehr einstellt; der Feuchte- und Luftaustausch ist somit nur mit größerem Fehler bestimmbar.

Für weiterführende Untersuchungen an Sockelvitri- nen wurden die Clay-Packs gezielt im PR platziert, da aufgrund der ebenfalls vorhandenen Glashaubenkonstruktion vergleichbare klimatische Bedingungen wie in den Tischvitri- nen herrschen und dadurch eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

Neben dem Feuchte-Austauschwert wurde die maximale Feuchtedifferenz als zweite Kennzahl ausgewertet. Die rF-Differenzen zeigen eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Platzierung der Trocknungsmittel und vom eingesetzten Loggersystem (Almemo oder Testo) als die Feuchte-Austauschwert. Die maximale rF-Differenz empfiehlt sich daher als Kenngröße zur Beurteilung der internen Kopplung und Klimazonierung der Vitrine.

Tab. 7: Werte für den Feuchte-Austauschwert in der Tischvitrine für verschiedene Öffnungsgrade und Positionen der Claypacks: PR: Präsentationsraum und TF: Technik-/Klimafach ermittelt mit unterschiedlichen Sensorsystemen.

Öffnungsgrad / Claypack-Position/ Loggersystem	Feuchte-Austauschzahl d⁻¹ (Mittelwert)	Maximale Differenz rF % (Mittelwert)	N
0,25 %			
PR			
Almemo	0,2	13	3
Testo	0,1	16	2
TF			
Almemo	1,3	18	3
Testo	0,9	16	1
2,5 %			
PR			
Almemo	0,6	6	2
Testo	0,5	8	1
TF			
Almemo	2,4	8	3
Testo	1,3	10	3
10 %			
PR			
Almemo	17,5	3	2
TF			
Almemo	24,0	1	1

Im Vergleich über alle Versuchsreihen zeigt sich auch, dass der Einfluss des Öffnungsgrads und der Clay-Pack-Position größer ist als der Einfluss der Sensorwahl. Dies bedeutet, dass für die Erfassung der Feuchtwerte das Ansprechverhalten der Sensoren nicht ausschlaggebend zu sein scheint. Es wird jedoch empfohlen zwei Sensoren gleichen Typs zu verwenden.

Im Folgenden werden die Werte für Feuchte-Austauschzahl und die maximale Differenz für die drei Test-Volumina bestimmt. Die Abb. 76 zeigt die Mittelwerte. Wie erwartet ist der Austausch umso größer, je größer der Öffnungsgrad ist. Die maximale Differenz, die eingestellt werden kann, nimmt entsprechend ab.

Bei der Tischvitrine und der Sockelvitrine werden für die Feuchte-Austauschzahl ungefähr gleich große Zahlenwerte ermittelt (Tab. 8). Die Werte für die Kammer weichen etwas von denen der Vitrine ab, da hier zum einen die Diffusionswege deutlich geringer sind als in den Vitrinen. Zum anderen wurde hier auch im Verhältnis mehr Trockenmittel eingesetzt: Auch ein Clay-Pack (1 TME) genauso wie in der Tischvitrine.

Tab. 8: Messungen der Feuchte-Austauschzahl der verschiedenen Vitrinen und Test-Kammer. Bei den Vitrinen wurde das Trockenmittel in den PR gelegt. (Werte gemittelt für die Vitrine: Trockenmittel im PR und Werte von Almemo und Testo)

Volumen Öffnungsgrad	Feuchte-Austauschzahl d^{-1} (Mittelwert)	Maximale Differenz rF % (Mittelwert)
1000 l Sockelvitrine		
0,25 %	0,5	16,4
2,5 %	0,8	9,5
10 %	1,2	4,7
20 %	12,7	2,5
200 l Tischvitrine		
0,25 %	0,2	14,2
2,5 %	0,6	6,7
10 %	17,5	2,5
25 l Kammer		
0,25 %	4,4	28,3
2,5 %	9,4	22,3
10 %	14,4	8,9
25 %	25,2	2,3

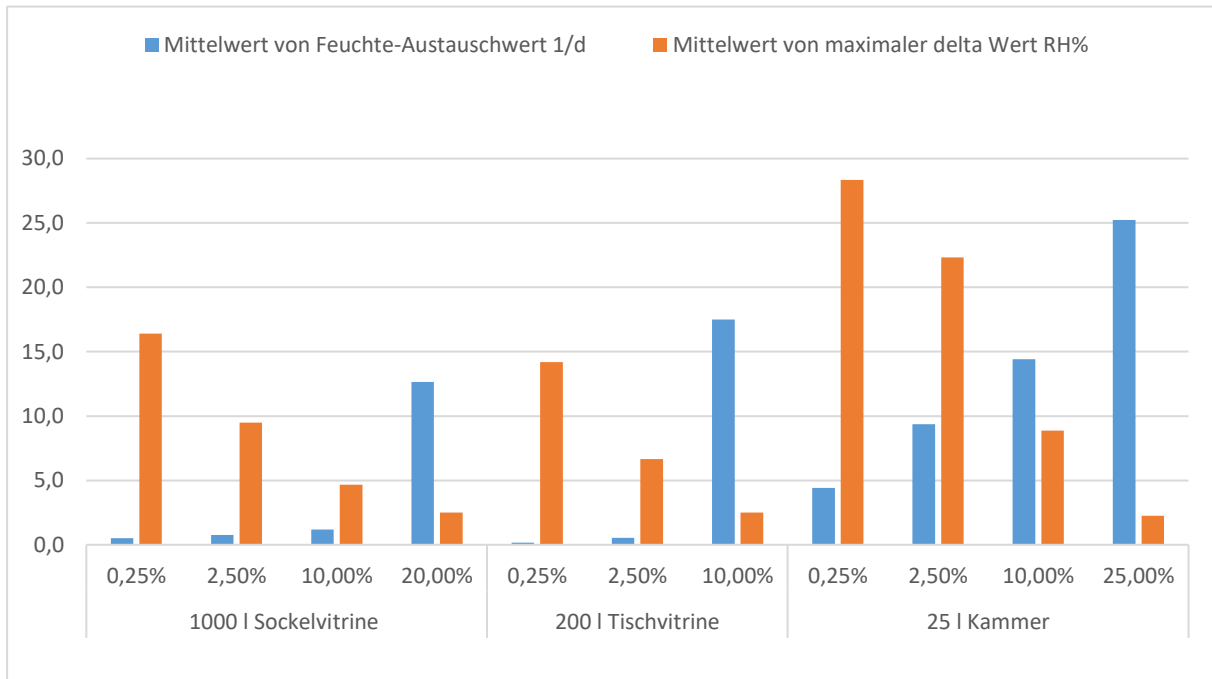


Abb. 76: Messungen der Feuchte-Austauschzahl der verschiedenen Vitrinen und Test-Kammer. Bei den Vitrinen wurde das Trockenmittel in den PR gelegt. (Werte für die Vitrine mit TME in PR & Werte von Almemo und Testo)

4.11.2 Stofftransport (Essigsäure) in Abhängigkeit des Öffnungsgrades

4.11.2.1 Untersuchungen unter idealisierten Bedingungen in Emissionsprüfkammern

Die ersten Untersuchungen zur Verteilung und Reduktion der Essigsäurekonzentration in der Luft wurden unter idealisierten Bedingungen in Emissionsprüfkammern durchgeführt, die baulich an Museumsvitrinen angepasst wurden. Die Kammern wurden mithilfe einer Bodenplatte in zwei separate Kompartimente unterteilt, welche dem PR und dem TF entsprechen. Der Öffnungsgrad der Bodenplatte wurde in dieser Versuchsreihe zwischen 0,25 % und 25 % variiert. Im PR befand sich eine definierte Essigsäurequelle, während im TF Aktivkohle als Sorptionsmittel eingesetzt wurde.

Abb. 77 zeigt die gemessenen Essigsäurekonzentrationen (in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in beiden Kompartimenten bei unterschiedlichen Öffnungsgraden nach einer Dauer von 14 Tagen. Es fand eine zweimalige Wiederholung der Testreihe statt.

In der Referenz ohne Sorbens wurden die höchsten Konzentrationen gemessen (PR $812 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, TF $1014 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Bei einem Öffnungsgrad von 25 % waren die Konzentrationen in PR mit $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ und TF mit $34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nahezu identisch, was auf eine vollständige Durchmischung der Luftvolumina hinweist. Mit abnehmendem Öffnungsgrad stieg die Konzentration im PR deutlich an, während die Werte im TF konstant niedrig bei $< 40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ blieben. Bei einem Öffnungsgrad von 0,25 % wurde im PR eine Konzentration von $1110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ gemessen, was sogar leicht über dem Referenzwert ohne Sorbens liegt ($821 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Im TF lag die Konzentration weiterhin niedrig ($25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Diese Ergebnisse zeigen auf, dass der Luftaustausch zwischen den Fächern stark vom Öffnungsgrad abhängt. Bei sehr kleinen Öffnungen findet kaum ein Austausch statt, wodurch die Sorptionswirkung der Aktivkohle im TF nicht auf den PR übertragen wird.

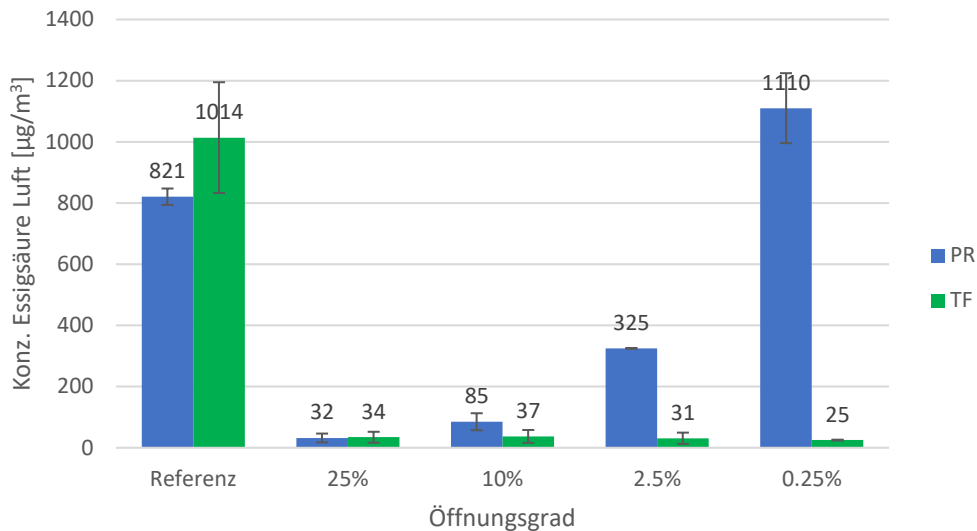


Abb. 77: Verteilung der Konzentration an Essigsäure in der Luft in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Austauschfläche zwischen PR und TF, Versuchsreihe in 25l-Emissionsprüfkammern, Öffnungsgrade 25 %, 10 %, 2,5 % und 0,25 %, Probenahmetag 14

4.11.2.2 Untersuchungen unter realen Bedingungen in Vitrinen

In Abb. 78 sind die unter realen Bedingungen in einer Tischvitrine ermittelten Essigsäurekonzentrationen in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Verbindung zwischen PR und TF dargestellt. Im PR wurde eine Essigsäurequelle positioniert, während im TF das Sorptionsmittel „Aktivkohlevlies nicht imprägniert“ eingesetzt wurde. Der Öffnungsgrad der Bodenplatte wurde in dieser Versuchsreihe zwischen 0,25 % und 10 % variiert. Es fand eine zweimalige Wiederholung der Testreihe des Öffnungsgrades 0,25 % statt.

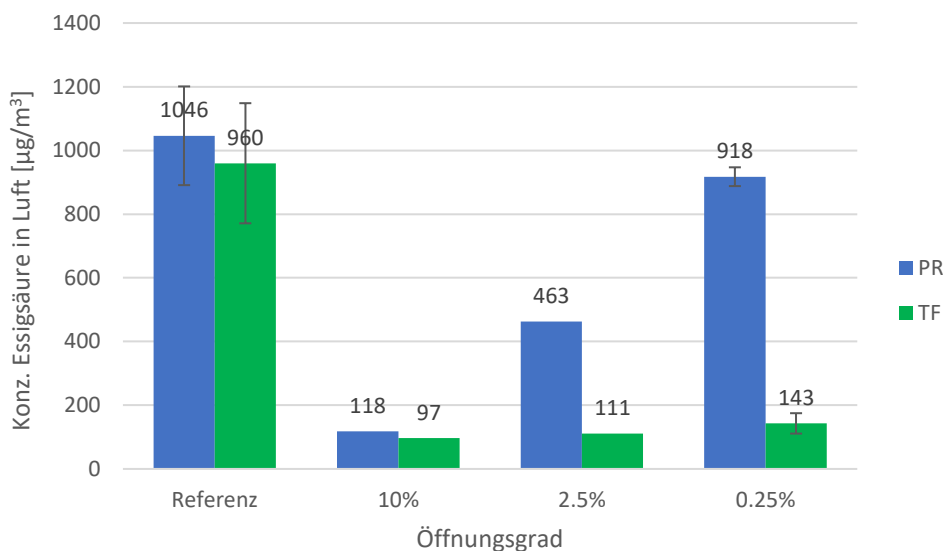


Abb. 78: Verteilung der Konzentration an Essigsäure in der Luft in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Austauschfläche zwischen PR und TF, Versuchsreihe Tischvitrine, Öffnungsgrade 10 %, 2,5 % und 0,25 %, Probenahmetag 14

In der Referenz ohne Sorbens wurden die höchsten Konzentrationen nachgewiesen (PR 1046 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, TF 960 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Bei einem Öffnungsgrad von 10 % konnten die Werte deutlich reduziert werden auf 118 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ im PR und 97 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ im TF. Die Werte von PR und TF zeigen zudem

nur eine geringe Differenz auf, was auf eine gute Durchmischung der Luftvolumina hinweist. Bei einem Öffnungsgrad von 2,5 % blieb die Konzentration im TF mit $111 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ auf niedrigem Niveau, während im PR ein Wert auf $463 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ festgestellt wurde. Bei einem Öffnungsgrad von 0,25 % ist dieser Effekt nochmals verstärkt zu sehen. Während im TF lediglich $143 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ gemessen wurden, blieb die Konzentration im PR mit $918 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nahezu auf dem Niveau des Referenzwerts.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass auch im realen Anwendungsfall einer Tischvitrine der Öffnungsgrad der Verbindung zwischen Quelle und Sorptionsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Reduktionsleistung des Sorbens hat. Eine große Austauschfläche führte zu einer wirksamen Reduktion der Essigsäurekonzentrationen in beiden Kompartimenten, während bei einer sehr kleinen Austauschfläche nur eine eingeschränkte Wirksamkeit des Sorbens in dem räumlich getrennten Kompartiment festgestellt wurde.

In Abbildung 79 sind die unter realen Bedingungen in einer Sockelvitrine ermittelten Essigsäurekonzentrationen in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Verbindung zwischen dem PR und dem TF dargestellt. Auch hier wurde im PR eine definierte Essigsäurequelle positioniert und im TF das nicht imprägnierte Aktivkohlevlies eingesetzt. Der Öffnungsgrad der Bodenplatte wurde in dieser Versuchsreihe zwischen 0,25 % und 20 % variiert. Für den Öffnungsgrad von 0,25 % erfolgte eine zweimalige Wiederholung, was durch den Fehlerbalken im Diagramm kenntlich gemacht ist.

Aufgrund von Schwankungen der Essigsäurequelle während der Versuchsreihe sind die Ergebnisse weniger eindeutig. Eine Bezugnahme auf einen Referenzwert wurde daher nicht vorgenommen. Dennoch zeigt sich eine vergleichbare Tendenz wie bei der Tischvitrine bzw. den Emissionsprüfkammern.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration vom Öffnungsgrad. Bei einem Öffnungsgrad von 20 % liegen die Konzentrationen in PR und TF im ähnlichen Bereich mit $384 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bzw. $482 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Mit abnehmendem Öffnungsgrad steigt die Konzentration im PR signifikant an, während die Werte im TF vergleichsweise niedrig bleiben. Bei einem Öffnungsgrad von 10 % beträgt die Konzentration im PR $716 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ und im TF $505 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, was einer Reduktion um etwa 30 % entspricht. Bei einem Öffnungsgrad von 2,5 % ist die Konzentration im TF rund 65 % geringer als im PR mit (PR $534 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, TF $190 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Die größte Differenz zeigt sich bei Öffnungsgrad von 0,25 %. Im PR erreicht die Konzentration $1805 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, während im TF nur $192 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ gemessen wurden was einer Differenz von ca. 90 % entspricht.

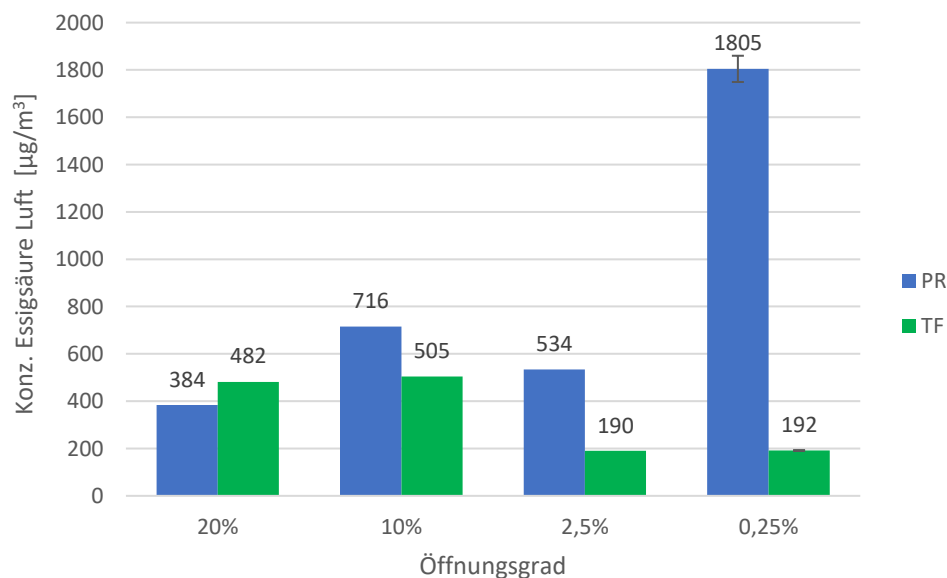


Abb. 79: Verteilung der Konzentration an Essigsäure in der Luft in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Austauschfläche zwischen PR und TF, Versuchsreihe Sockelvitrine, Öffnungsgrade 20%, 10%, 2,5% und 0,25%, Probenahmetag 14

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Sorptionswirkung des Aktivkohlevlieses im TF zwar wirksam ist, jedoch mit abnehmendem Luftaustausch zwischen PR und TF nicht auf den PR übertragen wird. Die Differenz der Konzentrationen zwischen PR und TF nimmt mit sinkendem Öffnungsgrad deutlich zu, was die Bedeutung einer ausreichenden Luftzirkulation für die Wirksamkeit des Sorptionsmittels unterstreicht.

4.12 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Eine Einordnung beziehungsweise ein Vergleich der Ergebnisse mit Untersuchungen anderer Autoren ist nicht ganz trivial und wird insbesondere durch die unterschiedliche Ermittlung der aufgenommenen oder aus der Luft entfernten Essigsäuremenge (und gegebenenfalls der Einheit) und variierenden Versuchsbedingungen (Luftfeuchtigkeit, Luftwechselrate, Essigsäurekonzentration) erschwert. Auch ein Vergleich mit Daten, die für reale Vitrinen erhalten wurden (wie von Grøntoft, et al., 2015), ist somit kaum möglich. Folglich zeigt sich, wie wichtig umfassende Versuche unter denselben Bedingungen sind, um die verschiedenen Materialien tatsächlich miteinander vergleichen zu können.

Eine umfassende Untersuchung verschiedener Materialien bei $1,185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ wurde von (Schieweck, 2020) durchgeführt, sowohl unter aktiven (Pumpe leitete einen Luftstrom durch die Sorbentien) als auch unter passiven Bedingungen, wobei hier nur auf die letzteren eingegangen wird, da sie eine bessere Vergleichbarkeit zu den im Projekt eingesetzten Bedingungen erlauben. Ähnlich wie bei den hier vorgestellten Versuchen zeigte auch Schieweck, dass alle untersuchten Sorbentien Essigsäure erfolgreich aufnehmen konnten (auch verschiedene Molekularsiebe, jedoch wurde 13X nicht untersucht). Ferner wurde darauf hingewiesen, dass das für die Anwendung der Reduzierung von Essigsäure in Museumsvitrinen speziell für Museen vorgesehene Materialien sowie imprägnierte Aktivkohletypen nicht notwendig sind und keine zusätzlichen Vorteile im Vergleich zu anderen Sorbentien aufweisen. Diese Kernpunkte sind durchaus mit den Ergebnissen des Projekts konform. Silicagel (ProSorb) zeigt im Vergleich zu anderen Materialien eine schlechtere Performance.

(Cruz et al., 2008) führten vergleichende Experimente mit Zeolith NaX und Aktivkohle-Pellets durch und zeigten, dass letztere eine bessere Performance aufweisen. Dies entspricht auch den Erkenntnissen von (Schieweck, 2020). Zudem weisen sie auf die ebenfalls im Rahmen des Projekts beobachtete Diffusion hin, die zu einer geringeren Steigung bei der Massenzunahme im Falle schwerer Proben führt.

Der Einsatz von gesättigten Salzlösungen zur Absorption von Schadstoffen, u.a. Essigsäure, wurde in einem kürzlich abgeschlossenen DBU-Projekt untersucht und die hohe Wirksamkeit insbesondere von Kaliumcarbonat-Lösungen demonstriert (Schütze, 2025). Auch in den hier dargestellten Ergebnissen konnten Kaliumcarbonat und gesättigte Lösungen des Salzes Essigsäure aufnehmen. Genaue Vergleiche und, im Falle der Lösung, Quantifizierung der aufgenommenen Essigsäuremenge waren für die Versuche unter idealisierten Bedingungen jedoch nicht möglich (die im Zuge der Essigsäureaufnahme gebildete Mischung aus Kaliumcarbonat und -acetat hat eine niedrigere Gleichgewichtsfeuchte als die reinen Kaliumcarbonat-Lösung, so dass die Gewichtszunahme auch durch aufgenommenen Wasserdampf beeinflusst wird).

Ein Vergleich mit neueren Materialien (MOF MIL100 und Adsorbi) liegt in der Literatur nicht vor, zumindest nicht für vergleichbare Bedingungen (Mohtar et al., 2024; Tignol et al., 2025; Tignol et al., 2024; Adsorbi, 2025).

Bei der Auswahl geeigneter Materialien wird die endgültige Entscheidung nicht durch die maximale Kapazität gegeben sein. Weitere Aspekte wie eine gute Handhabbarkeit, Kosten und Regeneration müssen ebenfalls berücksichtigt werden. (Grzywacz, 2006) wies diesbezüglich beispielsweise darauf hin, dass Aktivkohle-Granulat im Gegensatz zu Vliesen regeneriert werden können und dadurch weniger häufig ausgetauscht werden müssen. Gleichzeitig bieten Vliese als Auslegeware eine sehr gute Handhabung. Hinsichtlich des sich in diesem Projekt als sehr gut erwiesenen MOFs sind die Regeneration des Papiers sowie die Kosten und der Aufwand für die Produktion zu

beachtende Faktoren. Neuartige Materialien werden sich zusätzlich zu einer vergleichbaren oder gar besseren Performance als klassische Materialien wie Aktivkohle hinsichtlich der Faktoren Kosten, Nachhaltigkeit und Zugänglichkeit messen lassen müssen.

Das vorliegende Projekt umfasst die Berücksichtigung verschiedener Materialien, vergleichende Experimente mit porösen Materialien und Metallen sowie eine detaillierte Diskussion verschiedener Einheiten und eine genaue Angabe der Versuchsbedingungen. Ziel war es, mit den erhaltenen Ergebnissen und Angaben die Grundlage für eine bessere Einschätzung der Affinität der Sorbentien bezüglich des Schadstoffs und deren Kapazität sowie die Möglichkeit zu schaffen, weitere, auch in Zukunft entwickelte Materialien vergleichend analysieren und einstufen zu können.

Die Effizienz der Sorptionsmittel hängt nicht nur von ihrer chemischen Zusammensetzung ab, sondern auch von ihrer Platzierung innerhalb der Vitrine. Dies wurde schon von (Grosjean & Parmar, 1991) bestätigt, die in Untersuchungen zeigten, dass ein begrenzter Zugang zur Sorbensoberfläche durch Abdeckungen oder kleine Öffnungen, die Sorptionsrate signifikant reduziert. In einem Experiment wurde ein Behältnis mit Aktivkohle mit Teflonfolie abgedeckt, wobei unterschiedlich große Schlitze (75 cm^2 und 150 cm^2) eine Luftzufuhr ermöglichten. Die Sorptionsrate für Ozon war bei kleiner Öffnung bis zu sechsmal geringer als bei vollständig offenem Zugang zur Aktivkohle. Die Sorptionsrate für H_2S war bis zu viermal geringer. Diese Ergebnisse decken sich mit den hier beobachteten Konzentrationsunterschieden für Essigsäure zwischen Präsentationsraum (PR) und Technikfach (TF) bei variierendem Öffnungsgrad. Sowohl unter idealisierten Bedingungen in Emissionsprüfkammern als auch unter realen Bedingungen in der Tisch- und Sockelvitrine konnte gezeigt werden, dass die Effizienz der Sorption in einem großen Umfang vom Öffnungsgrad der Verbindung zwischen den beiden Kompartimenten abhängt.

Bei großen Öffnungsgraden von $\geq 10 \%$ wurde eine gute Durchmischung der Luftvolumina erreicht, was zu einer signifikanten Reduktion der Essigsäurekonzentrationen in beiden Kompartimenten führte. Die Konzentrationsunterschiede zwischen PR und TF waren in diesen Fällen gering, was auf eine gute Übertragung der Sorptionswirkung der Aktivkohle im TF auf den PR hinweist. Dies gilt sowohl für die Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen in den Emissionsprüfkammern als auch für die untersuchten realen Vitrinen. Mit abnehmendem Öffnungsgrad nahm der Stofftransport zwischen PR und TF deutlich ab. Infolgedessen stieg die Essigsäurekonzentration im PR signifikant an, während die Konzentrationen im TF, in welchen sich das Sorptionsmittel befand, weiterhin niedrig blieben. Besonders bei sehr kleinen Öffnungsgraden ($0,25 \%$) konnte die Sorptionswirkung der Aktivkohle im TF nicht mehr auf den PR übertragen werden. In mehreren Fällen lagen die Konzentrationen im PR sogar über den Werten der Referenzversuche ohne Sorbens, was auf eine Akkumulation der Emissionen bei gleichzeitig fehlender Abführung hinweist.

Diese Ergebnisse belegen, dass die alleinige Platzierung eines Sorptionsmittels im Technikfach nicht ausreicht, um eine wirksame Reduktion von Schadstoffen im gesamten Innenraum einer Vitrine zu gewährleisten. Vielmehr ist eine bauliche Gestaltung erforderlich, die einen ausreichenden Luftaustausch zwischen Quelle (PR) und Sorbens (TF) sicherstellt. Nur so kann die Sorptionskapazität des eingesetzten Sorptionsmittels in einem ausreichenden Masse genutzt werden.

Für die Praxis bedeutet dies, dass bei der Planung und der Nutzung von Vitrinen nicht nur die Auswahl geeigneter Sorptionsmittel, sondern auch die Austauschfläche bzw. Kommunikation zwischen PR und TF berücksichtigt werden müssen. Eine gezielte Optimierung dieser Parameter kann wesentlich zur Erhaltung empfindlicher Kulturgüter beitragen, indem sie die Belastung durch korrosive Schadstoffe wie Essigsäure nachhaltig reduziert.

4.12.1 Handlungsempfehlung für Vitrinen - Öffnungsgrad zwischen Technikfach und Präsentationsraum

Soll über das Einbringen von Sorbentien in das Technikfach der Vitrine eine Reduktion von Schadstoffen erreicht werden, zeigen die Versuche, dass erst bei einem Öffnungsgrad von 10% eine signifikante Wirksamkeit der Sorptionsmittel eintritt. Geringere Öffnungsgrade bewirken eine er-

heblich reduzierte Effektivität der Sorptionsmittel, sodass deren Platzierung dort wenig sinnvoll erscheint. In den vorliegenden Experimenten wurde von einer Essigsäurequelle im Präsentationsraum ausgegangen – eine Situation, die etwa beim Einsatz emissionsbehafteter Vitrinematerialien oder schadstoffemittierender Ausstellungsobjekte auftreten kann.

Eine Abschätzung des Öffnungsgrads kann über die im folgenden Kapitel beschriebenen Messungen zur Feuchtwechselzahl und zur maximal erreichten Feuchtedifferenz erfolgen. Die hier ermittelten Parameter dienen der Orientierung, jedoch unterscheiden sich Vitrinen in Größe und Proportion grundlegend, sodass die ermittelten Werte nicht ohne Weiteres auf alle Vitrinen übertragbar sind. Dies gilt insbesondere für ungewöhnliche geometrische Ausführungen (z.B. besonders hohe, flache oder sehr großvolumige Vitrinen). Weitere Untersuchungen zur besseren Übertragbarkeit wären wünschenswert, waren jedoch im Rahmen dieses Projektes nicht möglich.

Die Feuchtwechselzahl zeigte eine starke Abhängigkeit vom Vitrinenvolumen: An der Tischvitrine – bei der eine effektive Schadstoffreduktion bei 10 % Öffnungsgrad erreicht wurde – betrug sie $< 10 \text{ d}^{-1}$, während an der Sockelvitrine lediglich etwa $1,2 \text{ d}^{-1}$ bestimmt wurde. Die maximale Feuchtedifferenz hing hingegen nur geringfügig vom Volumen ab; bei 10 % Öffnungsgrad ließ sich keine Differenz von mehr als 5 % rF einstellen.

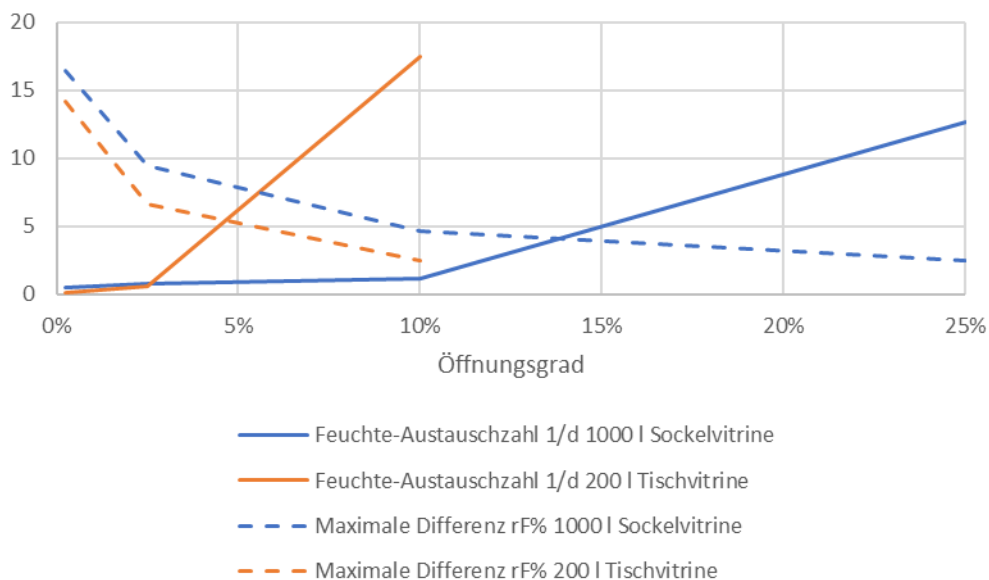


Abb. 80: Zusammenhang zwischen Feuchtwechselzahl und maximaler Differenz rF in Abhängigkeit von dem Öffnungsgrad.

4.12.2 Handlungsempfehlung für Vitrinen - Abschätzung Stofftransport zwischen Technikfach und Präsentationsraum

Das Verfahren zeigt eine Möglichkeit auf, den Stofftransport zwischen Technikfach und Präsentationsraum einer Vitrine abzuschätzen. Ausgehend von den spezifischen Anforderungen an die Vitrine können unterschiedliche Kennzahlen für den Stofftransport und den Feuchteausaustausch gewünscht sein. Das Verfahren könnte bei einer Vitrine mit sehr hohem Luftwechsel (deutlich über 1 d^{-1}) Werte liefern, die sich auf den Austausch mit Außen beziehen und nicht auf den Austausch zwischen den beiden Abteilen.

Raumklima einstellen: Sorgen Sie dafür, dass das Raumklima konstant bleibt, beispielsweise mithilfe eines Luftbefeuchters. Die relative Luftfeuchte sollte idealerweise bei rund 50 % liegen.

Trockenmittel vorbereiten: Verwenden Sie Bentonit als Trockenmittel in Form von 30 g-Beuteln (entspricht 1 TME gemäß DIN 55474). Ein Beutel kann bei 40 % rF mindestens 6 g Wasser-

dampf aufnehmen. Für eine Vitrine mit 200 l Volumen (Gesamtvolumen): 1 Beutel einsetzen. Für größere Vitrinen entsprechend mehr Beutel einsetzen (z. B. 1000 l Volumen: 5 Stück).

Datenlogger installieren: Platzieren Sie einen Feuchtlogger im Präsentationsraum der Vitrine (PR). Platzieren Sie einen weiteren Logger gleicher Bauart im Technikfach (TF). Überwachen Sie zusätzlich kontinuierlich die Feuchte der Raumluft, um externe Schwankungen erkennen und berücksichtigen zu können.

Trockenmittel platzieren: Legen Sie das Trockenmittel entweder ins TF oder direkt in den PR. Die Platzierung sollte so erfolgen, dass das Trockenmittel die Vitrine aktiv aus dem Feuchtgleichgewicht mit dem Raum bringt. Legen Sie die Trockenmittel in den Bereich, der sich weniger mit der Umgebung der Vitrine austauscht.

Messintervall einstellen und Messung starten: Stellen Sie die Datenlogger so ein, dass die relative Feuchte mindestens alle 15 Minuten aufgezeichnet wird. Bei Großen Öffnungsgraden und gutem Austausch zwischen TF und PR kann das Messintervall reduziert werden.

Auswertung: Führen Sie die detaillierte Auswertung etwa 12–24 Stunden nach Erreichen des Maximalwerts der Feuchtigkeit durch, um den logarithmischen Abfall der Feuchte optimal auszuwerten oder werten Sie den maximal erreichte Feuchteunterschied aus.

Ein Stoffaustausch ist gegeben, wenn eine hohe Feuchtewechselzahl (im Bereich $1-10 \text{ d}^{-1}$ abhängig von der Größe der Vitrine; größere Vitrinenvolumina ergeben kleinen Zahlen im Feuchtewechsel) vorliegt oder wenn nur eine maximale Differenz von $< 5 \% \text{ rF}$ erreicht wird.

Ein hoher Stoffaustausch liegt vor, wenn entweder eine hohe Feuchtewechselzahl von etwa $1-10 \text{ d}^{-1}$ (größenabhängig; größere Vitrinenvolumina führen zu kleineren Feuchtewechselzahlen) erreicht wird oder die maximal erreichbare Feuchtedifferenz zwischen Präsentationsraum und Technikfach kleiner als $5 \% \text{ rF}$ bleibt.

Die Ergebnisse aus diesem Projekt haben gezeigt, dass der Wert der maximal erreichbaren Feuchtedifferenz die besser reproduzierbaren Ergebnisse liefert und weniger abhängig von Vitrinengröße oder undichten Stellen nach Außen und deren Lage ist als die Feuchtewechselzahl. Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass dieses Verfahren für alle Vitrinen interpretierbare Ergebnisse liefert, da in dem Projekt nur zwei Vitrinen für die Versuchsreihen zur Verfügung standen. Die ermittelten Zahlen sind daher mit angemessener Vorsicht zu interpretieren.

5. Bewertung des Projektverlaufs und der Projektzielerreichung

5.1 Reflexion der Zielerreichung

Das erste Projektziel bestand darin, die Schadenswirkungen von Essigsäure auf verschiedene Kulturgutmaterialien systematisch zu untersuchen und die Aufnahmegeschwindigkeit von Essigsäure auf Objektmaterialien und Sorbentien zu vergleichen. Dieses Ziel wurde im Rahmen der Laborstudien unter idealisierten Bedingungen umfassend bearbeitet, indem eine Reihe in der Praxis relevanter Sorbentien sowie poröse Gesteine, Kalkprüfkörper und Metalle untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass alle wirksamen Sorbentien unter identischen Bedingungen mehr Essigsäure aufnehmen und höhere volumenspezifische Depositionsgeschwindigkeiten aufweisen als die geprüften Objektmaterialien, sodass sie grundsätzlich geeignet sind, diese vor Essigsäure zu schützen, sofern die Sorbentien rechtzeitig vor Erschöpfung ihrer Kapazität ausgetauscht werden. Besonders MOF MIL-100 und kristallines Kaliumcarbonat erreichen hohe volumenspezifische Aufnahmekapazitäten, während verschiedene Aktivkohletypen und ein cellulosebasiertes Granulat ebenfalls eine gute Wirksamkeit und teils bessere Verfügbarkeit für die Praxis aufweisen. Dieses Ziel kann damit als im vorgesehenen Rahmen erreicht gelten; offen bleibt jedoch eine systematische Bewertung von Kosten, Langzeitstabilität und möglichen Nebenwirkungen, die in nachfolgenden Projekten vertieft werden sollte.

Das zweite Projektziel zielte auf die Optimierung der Schutzwirkung passiver Vitrinen gegenüber anthropogenen Schadstoffen durch modellhafte konstruktive Veränderungen und die systematische Erfassung der Mitigationwirkung gegenüber Essigsäure ab. Hier konnte durch kombinierte Untersuchungen in Emissionsprüfkammern und Modellvitrinen gezeigt werden, dass der Öffnungsgrad zwischen Präsentationsraum und Technikfach ein zentraler Steuerparameter für den Stofftransport und damit für die Wirksamkeit eingebrachter Sorbentien ist. Größere Austauschflächen führen zu einem schnelleren Konzentrationsausgleich zwischen den Volumina, während bei sehr kleinen Öffnungsgraden der Einfluss des Sorbens im Technikfach während des untersuchten Zeitraums kaum zum Tragen kommt. Ein Öffnungsgrad von etwa 10 % erwies sich als praktikabler Kompromiss zwischen mechanischer Geschlossenheit des Trennbodens und ausreichender Permeabilität, wohingegen bei einem Öffnungsgrad von 0,25 % innerhalb von 14 Tagen nahezu kein Effekt des Sorbens im Präsentationsraum nachweisbar war. Dieses Ziel wurde für die untersuchten Vitrinentypen und Versuchsbedingungen erreicht; die Übertragbarkeit auf andere Vitrinengeometrien, Öffnungsarten und Leckagepfade ist allerdings eingeschränkt und erfordert ergänzende Validierungen im Rahmen weiterer Studien.

Das dritte Projektziel war die Entwicklung eines Verfahrens zur Bewertung des Luft- und Stoffaustauschs zwischen Präsentationsraum und Technikfach in passiven Museumsvitrinen, um deren Schutzwirkung objektiv über eine Kennzahl vergleichbar zu machen. Im Projekt wurden hierfür mehrere Kenngrößen identifiziert, darunter die volumenspezifische Depositionsgeschwindigkeit als Maß für die Affinität und Wirksamkeit von Sorbentien sowie aus Feuchte- und Essigsäuremessungen abgeleitete Größen, die den Austausch zwischen den Vitrinenkompartimenten quantifizierbar machen. Die experimentellen Protokolle mit Trockenmitteln und Feuchtesensoren sowie mit definierten Essigsäurequellen und Sorbentien erlauben es, den Stofftransport unter kontrollierten Bedingungen zu charakterisieren und unterschiedliche Vitrinenkonfigurationen vergleichend zu bewerten. Damit liegt ein belastbarer konzeptioneller Vorschlag vor, der an bestehende Klassifizierungen wie Luftwechselrate und hygrometrische Halbwertszeit anknüpft und perspektivisch in Prüf- und Bewertungsverfahren überführt werden kann. Zur breiten Anwendung in Normung und Praxis ist jedoch eine Validierung an weiteren Vitrinentypen sowie eine Vereinfachung der Messprotokolle für Routineeinsätze empfohlen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die drei übergeordneten Projektziele im vorgesehenen Rahmen weitgehend erreicht wurden. Die experimentellen Ergebnisse vertiefen das Verständnis von Schadstoffwirkung, Sorptionsprozessen und Stofftransport in passiven Vitrinen und liefern konkrete Ansatzpunkte für deren optimierte Gestaltung. Gleichzeitig haben sich Grenzen gezeigt – etwa hinsichtlich der untersuchten Materialpalette, der Anzahl der Vitrinenkonfiguri-

onen und der Praxistauglichkeit komplexer Messprotokolle, die in zukünftigen Forschungsarbeiten aufgegriffen werden sollten.

5.2 Herausforderungen im Projektablauf

Die Projektlaufzeit war am Ende deutlich länger als ursprünglich beantragt. Im Verlauf des Projektes wurde die Laufzeit zunächst um 12 Monate und anschließend um weitere 9 Monate kostenneutral verlängert. Die Notwendigkeit dieser Verlängerungen ergab sich aus mehreren Umständen: Der Projektstart verzögerte sich erheblich, da in der ersten Ausschreibungsrunde nur wenige Bewerbungen eingingen und daraufhin eine zweite Runde notwendig wurde, bevor das geeignete Personal eingestellt werden konnte. Zusätzlich kam es während der Personalbeschaffungsphase zu einem zeitweisen Ausfall und Abwesenheit eines der projektverantwortlichen Mitarbeiter, wodurch sich der Arbeitsbeginn weiter verzögerte.

Die aktive Projektphase in Berlin startete dadurch erst im Frühjahr 2023. Zu diesem Zeitpunkt konnten die Mitarbeitenden damit beginnen, die geplanten Arbeitspakete umzusetzen. Fortschritte in den Arbeitspaketen wurden danach weitgehend entsprechend erzielt, während die Versuche in beiden Testvitrinen durch die vorherigen Verzögerungen und zusätzliche methodische Anpassungen mehr Zeit in Anspruch nahmen als ursprünglich vorgesehen. Die Testläufe in den Vitrinen mussten jeweils über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, um die erforderlichen Adsorptions- und Desorptionsprozesse valide abbilden zu können. Außerdem mussten einzelne Versuchsreihen wiederholt und neue Datenlogger beschafft werden, um den wissenschaftlichen Anforderungen gerecht zu werden.

Erschwerend kam hinzu, dass teilweise immer nur eine Testvitrine belegt werden konnte und eine weitere Beschleunigung der Versuchsabfolge somit nicht möglich war. Insbesondere für die Sockelvitrine, die bei der Messung der Schadstoffe schwer zu interpretierende Ergebnisse lieferte, wäre eine noch höhere Anzahl von Messungen wünschenswert gewesen. Die beiden Projektverlängerungen waren daher entscheidend, um belastbare und publizierbare Ergebnisse zu erhalten und das Projektziel zu erreichen.

5.3 Grenzen der Studie und weitere Forschungsfragen

Die vorliegende Studie erbringt wichtige Erkenntnisse zur Schadstoffbelastung in Museumsvitrinen; allerdings sind bei der Interpretation und praktischen Anwendung der Ergebnisse mehrere Limitationen zu berücksichtigen. Die Messungen konzentrierten sich auf wenige Testvitrinen mit spezifischer Glashaubkonstruktion. Eine wesentliche Unsicherheit in den Projektergebnissen liegt daher in der Frage, inwieweit die dokumentierten Transportmechanismen auf Bestandsvitrinen mit anderen Konstruktionsmerkmalen übertragbar sind.

Die Übertragbarkeit dieser Befunde auf andere Vitrinentypen mit abweichenden Geometrien (beispielsweise größere oder höhere turm- oder säulenartige Konstruktionen) oder alternativen Konstruktionsprinzipien (etwa mit frontaler Türöffnung) konnte nicht abschließend geklärt werden und würde weiterführende Untersuchungen erfordern. Dazu wären Messungen an weiteren Vitrinenkonstruktionen mit variierenden geometrischen und konstruktiven Parametern wünschenswert. Ergänzend zu empirischen Messungen könnten auch Simulationen (z. B. Computational Fluid Dynamics) zielgerichtet eingesetzt werden, um Schadstofftransportprozesse in komplexeren Vitrinengeometrien zu modellieren und Prognosen für unterschiedliche Anwendungsszenarien zu treffen.

Ein besonderes Desiderat stellt die Frage nach der Anwendbarkeit und Effizienz von Schadstoffabsorbern in Bestandsvitrinen dar. Hier bedarf es innovativer Lösungsansätze für die Integration von Schadstoffabsorbern in existierende Vitrinen mit geringen Öffnungsgraden, um eine praktische Umsetzbarkeit der Schutzmaßnahmen auch unter restriktiven Rahmenbedingungen zu gewährleisten. Um das Problem der Schadstoffbelastung überhaupt zu erkennen, ergibt sich in der musealen Praxis der unmittelbare Bedarf nach einem einfachen Verfahren zur Erfassung von

Schadstoffkonzentrationen in bestehenden Vitrinen. Es zeigt sich, dass weder die Messungen mit Passivsammlern (erfassen ggf. nicht die maximale Konzentration) noch die Entnahme von Luftproben hinreichend korrekte oder niederschwellige Angebote darstellen und Einschätzungen, ob Schadstoffe vorliegen oder nicht, oft über die olfaktorische Bewertung der Luft erfolgen. Eine wirtschaftliche, niederschwellige und praktikable Methode zur Evaluierung der Schadstoffsituation in der Vitrine würde es Konservatorinnen und Konservatoren ermöglichen, Gefährdungspotenziale schnell zu identifizieren und risikoadaptierte Interventionsstrategien zu entwickeln.

6. Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des DBU-geförderten Projekts „Dosis und Auswirkung anthropogener Schadstoffe in Vitrinen (DoAaSch)“ wurde ein vielfältiges Programm der Öffentlichkeitsarbeit und des Wissenstransfers realisiert. Die wichtigsten Maßnahmen und Kommunikationswege waren:

6.1 Abschlusstagung

Am 13. Oktober 2025 fand die Abschlusstagung „Klima- und Schadstoffmanagement in der passiven Vitrine“ in Berlin statt. Im Rahmen dieser ganztägigen Veranstaltung wurden aktuelle Forschungsergebnisse, Praxiserfahrungen und Empfehlungen für Museen präsentiert und diskutiert. Die Konferenz bot Fachvorträge wie auch Gelegenheiten zum Austausch mit Innovationspartnern aus der Museumspraxis. Das Programm widmete sich natürlich den Ergebnissen des Projekts „Dosis und Auswirkung anthropogener Schadstoffe in Vitrinen“, beleuchtete aber auch zusätzlich zentrale Herausforderungen für die präventive Konservierung in Ausstellungen. Unter anderem gab es einen Überblick zu Risiken in der Vitrine, insbesondere Korrosionsprozesse, und der Oddy-Test wurde als Praxisinstrument zur Vermeidung schädlicher Materialemissionen vorgestellt. Dann standen chemisch analytische Untersuchungen von Vitrinenbaumaterialien und anthropogenen Schadstoffen im Fokus. Auch wurden aktuelle Erkenntnisse und Lösungsansätze aus dem DBU-geförderten Projekt Salz-Vit präsentiert, sowie die neue Norm EN 15999. Zum Ende wurde über die Herausforderungen zwischen Design, Ausschreibung und Herstellung von Vitrinen vorgetragen und eine kurze Abschlussdiskussion geführt.

Die Diskussionen und Impulse der Tagung haben aufgezeigt, dass die erfolgreiche Entwicklung und der Betrieb von Museumsvitrinen eine frühzeitige, umfassende Abstimmung aller beteiligten Fachgruppen verlangt. Kommunikationsschwierigkeiten zwischen präventiver Konservierung und Ausstellungsplanung sind in der Praxis häufig und führen oft zu Zielkonflikten bei der Schadstoffminimierung und Materialauswahl. Der Appell, bereits zu Beginn der Ausstellungsplanung alle relevanten Expertisen einzubinden und die Risiken durch Schadstoffe systematisch zu adressieren, wurde von den Teilnehmenden ausdrücklich unterstützt.

Internationale Erfahrungen zeigen praktikable Wege: In Ländern wie Dänemark erleichtert die direkte Einbindung hausinterner Architekten die Abstimmung, in New York wird der Oddy-Test von Beginn an fest im Zeitplan verankert und alle eingesetzten Materialien müssen dessen Anforderungen genügen. Die paritätische Mitbestimmung von Restaurierung, Naturwissenschaft, Design und Ausführung führt dort zu Kompromissen, die sowohl konservatorische als auch gestalterische Anforderungen erfüllen. Kritisch bleibt jedoch, dass die praktische Umsetzung der Schadstofftests, wie die Probenvorbereitung über mehrere Wochen, mit den Bauprozessen abgestimmt werden muss, um funktionale Abläufe nicht zu gefährden.

Ein weiteres Fazit ist der Appell, bei jeder Vitrine die Funktion als Schutzsystem gegen Schadstoffe und klimatische Schwankungen in den Vordergrund zu stellen und internationale Standards konsequent anzuwenden. Die frühzeitige, offene Kommunikation aller Stakeholder – inklusive musealer Leitung, Kuratoren und externen Firmen – ist dafür zwingend notwendig, um Kompromisse zwischen Design, Materialwahl, Funktion und Zeitplan erreichen zu können und gleichzeitig die konservatorischen Ziele dauerhaft zu sichern.

6.2 Vorträge, national und international

Der Fokus der Öffentlichkeitsarbeit lag auf praxisnaher Vermittlung zentraler Forschungsergebnisse an die Fachöffentlichkeit. Erfahrungs- und Wissenstransfer in den Bereichen: Schadstoffmanagement und Präventive Konservierung in Museen, Förderung des fachlichen Dialogs zwischen Wissenschaft, Museen und Industriepartnern. Damit erreicht das Projekt eine breite Streuung seiner Ergebnisse und trägt aktiv zur Verbesserung des Schadstoffmanagements in der Museumspraxis bei.

Das Projekt wurde auf verschiedenen Fachtagungen einer internationalen Fachöffentlichkeit vorgestellt:

- **IAQ Workshop am Metropolitan Museum of Art, New York, 2024:** Die „16th International Conference on Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments (IAQ 2024)“ fand vom 18. bis 20. November 2024 am Metropolitan Museum of Art, New York City statt. Die Konferenz bot ein breites Programm zu Forschung, Methodenentwicklung und Praxis in Bezug auf Luftqualität und Objektschutz in Museen und Kulturerbeumgebungen.
- **Konservierungswissenschaften im Dialog, Berlin, November 2024:** Regelmäßige Veranstaltung für Fachpersonen in Berlin, umfangreiche Präsentation des Projekts, der Problematik von Museumsvitrinen, der Messergebnisse und Praxistipps für die Anwendung nachhaltiger Sorbentien zur Schadstoffvermeidung in Museen
- **Archäometrie-Tagung, Dresden, März 2025:** Präsentation von Ergebnissen zur Schadstoffaufnahme und Materialcharakterisierung im musealen Bereich.
- **Abschlussstagung „Salz in der Vitrine“, Coburg, Mai 2025:** Vorstellung von Messergebnissen und Praxistipps für die Anwendung nachhaltiger Sorbentien zur Schadstoffvermeidung in Museen.
- **Ringvorlesung Masterstudiengang Konservierung und Restaurierung an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, November 2025:** Wöchentliche Vorlesung wechselnder Gäste zu konservierungswissenschaftlichen Themen, umfangreiche Präsentation des Projekts, der Problematik von Museumsvitrinen, der Messergebnisse und Praxistipps für die Anwendung nachhaltiger Sorbentien zur Schadstoffvermeidung in Museen.

6.3 Publikationen

Im Ergebnis des Projektes sind zwei wissenschaftliche Publikationen vorgesehen und derzeit in Bearbeitung. Eine Publikation thematisiert die Ergebnisse unter Idealbedingungen (Exsikkator- und Kammerexperimente), während in einer weiteren insbesondere der Luft- und Feuchteaus-tausch in Vitrinen sowie Simulationen behandelt werden.

7. Literaturangaben

- Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1969). Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Cryst.*, B25, 1233–1236.
- Adsorbi (2025). www.adsorbi.com.
- Ally, M. R., & Braunstein, J. (1996). Activity coefficients in concentrated electrolytes: a comparison of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) model with experimental values. *Fluid Phase Equilibr.*, 120, 131–141.
- ASHRAE Technical Committee 9.8 (Ed.), (2023). Museums, Galleries, Archives, and Libraries, in: 2023 ASHRAE Handbook—HVAC Applications. ASHRAE, Peachtree Corners, GA, p. 24.1-24.47.
- Bastidas, D. M., & La Iglesia, V. M. (2007). Organic acid vapours and their effect on corrosion of copper: a review. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 42, 272–280.
- Bernard, M.-C., Costa, V., & Joiret, S. (2009). Assessing indoor lead corrosion using Raman spectroscopy during electrochemical reduction. *e-Preserv. Sci.*, 6, 101–106.
- Beyer, R. (2001). Charakterisierung von binären und ternären Elektrolytsystemen mit Anionen organischer Säuren: Wasseraktivitätsmessungen und thermodynamische Modellierung. Dissertation. Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Beyer, R., & Steiger, M. (2002). Vapour pressure measurements and thermodynamic properties of aqueous solutions of sodium acetate. *J. Chem. Thermodyn.*, 34, 1057–1071.
- Beyer, R., & Steiger, M. (2010). Vapor Pressure Measurements of $\text{NaHCOO} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KHCOO} + \text{H}_2\text{O}$ from 278 to 308 K and Representation with an Ion Interaction (Pitzer) Model. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 830–838.
- Biswick, T., Jones, W., Pacuła, A., Serwicka, E., & Podobinski, J. (2009). Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to ZnO. *Solid State Sci.*, 11, 330–335.
- Boher, P., Gernier, P., Gavarri, J. R., & Hewat, A. W. (1985). Monoxyde quadratique $\text{PbO}\alpha(\text{I})$: Description de la transition structurale ferroelastique. *J. Solid State Chem.*, 57, 343–350.
- Bonner, O. D. (1988). Osmotic and activity coefficients of the sodium salts of formic, acetic and propionic acids. *J. Sol. Chem.*, 17, 999–1002.
- Broul, M., Nyvlt, J., & Söhnle, O. (1979). Solubility in inorganic two-component systems, *Physical Science Data Vol. 6*. Amsterdam: Elsevier.
- Calver, A., Holbrook, A., Thickett, D., Weintraub, S., (2005). Simple methods to measure air exchange rates and detect leaks in display and storage enclosures, in: ICOM Committee for Conservation: 14th Triennial Meeting, The Hague. pp. 12–16.
- Cano, E., Bastidas, J. M., Polo, J. L., & Mora, N. (2001). Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40 and 80 % relative humidity. *J. Electrochem. Soc.*, 148, B431-B437.
- CEN, 2025a. EN 15999-1; Conservation of cultural heritage - Guidelines for design of showcases for exhibition and preservation of objects - Part 1: General requirements.
- CEN, 2025b. EN 15999-2; Conservation of cultural heritage - Guidelines for design of showcases for exhibition and preservation of objects - Part 2: Technical aspects.
- Clarke, S. G., & Longhurst, E. E. (1961). The corrosion of metals by acid vapours from wood. *J. Appl. Chem.*, 11, 435–443.
- Click, N., Adcock, R., Chen, T., & Tao, M. (2023). Lead leaching and electrowinning in acetic acid for solar module recycling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 254, 112260.
- Cruz, A. J., Pires, J., Carvalho, A. P., & Brotas de Carvalho, M. (2008). Comparison of adsorbent materials for acetic acid removal in showcases. *J. Cult. Herit.*, 9, 244–252.

- DIN EN ISO 16000-9:2024 Innenraumluft – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Proben von Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammerverfahren, Berlin, Beuth Verlag, 2024.
- Dupont, A.-L., Tetreault, J., (2000). Cellulose Degradation in an Acetic Acid Environment. *Stud. Conserv.* 45, 201–210. <https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.3.201>
- Eggert, G., Fischer, A., (2022). Curious Corrosion Compounds Caused by Contact: A Review of Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits (GIMME). *Corros. Mater. Degrad.* 3, 553–565. <https://doi.org/10.3390/cmd3030030>
- English Heritage, (2013). Guidelines for the Storage and Display of Archaeological Metalwork.
- Fischer, A., Eggert, G., Dinnebier, R., Runčevski, T., (2018). When Glass and Metal Corrode Together, V: Sodium Copper Formate. *Stud. Conserv.* 63, 342–355. <https://doi.org/10.1080/00393630.2017.1359472>
- Gibson, L.T., Cooksey, B.G., Littlejohn, D., Tennent, N.H., (1997a). Investigation of the composition of a unique efflorescence on calcareous museum artifacts. *Anal. Chim. Acta* 337, 253–264. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00429-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00429-1)
- Gibson, L. T., Cooksey, B. G., Littlejohn, D., & Tennent, N. H. (1997b). A diffusion tube sampler for the determination of acetic acid and formic acid vapours in museum cabinets. *Anal. Chim. Acta*, 341, 11–19.
- Godts, S., Steiger, M., Orr, S.A., Stahlbuhk, A., Desarnaud, J., De Clercq, H., Cnudde, V., De Kock, T. (2022). Modeling salt behavior with ECOS/RUNSALT: Terminology, methodology, limitations, and solutions. *Heritage* 5, 3648–3663.
- Goni, L. K., Bano, A., & Jafar Mazumder, M. A. (2025). Corrosion of metals by acetic acid: Mechanistic insights, industrial implications, and remediation approaches. *J. Mol. Liq.*, 437, 128326.
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. nat. Bur. Stand. Sect. A*, 81, 89–96.
- Grimm, W.-D. (1990). *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, 50. München: Lipp-Verlag.
- Grøntoft, T., Lankester, P., & Thickett, D. (2015). Reduction of Acidic Pollutant Gases Inside Showcases by the Use of Activated Carbon Adsorbers. *e-Preserv. Sci.*, 12, 28–37.
- Grosjean, D., & Parmar, S. S. (1991). Removal of air pollutant mixtures from museum display cases. *Studies in Conservation*, 36(3), 129–141.
- Grzywacz, C. M. (2006). *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments. Tools for conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- Halsberghe, L., Gibson, L.T., Erhardt, D., (2005). A collection of ceramics damaged by acetate salts: conservation and investigation into the causes. Presented at the ICOM Committee for Conservation 14th Triennial Meeting The Hague Preprints, ICOM Committee for Conservation, The Hague, pp. 131–138.
- Hedberg, J., Baldelli, S., & Leygraf, C. (2010). Molecular Structural Information of the Atmospheric Corrosion of Zinc Studied by Vibrational Spectroscopy Techniques: II. Two and Three-Dimensional Growth of Reaction Products Induced by Formic and Acetic Acid. *J. Electrochem. Soc.*, 157, C363-C373.
- Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., & Férey, G. (2007). Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. *Chem. Commun.*, 2820–2822.
- Imran, M., Haider, S., Ahmad, K., Mahmood, A., & Al-masry, W. A. (2017). Fabrication and characterization of zinc oxide nanofibers for renewable energy applications. *Arab. J. Chem.*, 10, S1067-S1072.

- Itkina, L. S., & Petrova, E. V. (1982). The $\text{KHCOO-NaHCOO-H}_2\text{O}$ system at 25 °C. *Zh. Neorg. Khim.*, 27, 517–519.
- Jones, R. A., & Prue, J. E. (1974). Excess gibbs energies of aqueous mixtures of sodium chloride, potassium chloride, sodium acetate, and potassium acetate at 25°C. *J. Sol. Chem.*, 3, 585–592.
- Juling, H., Cordes, M., van de Linde, K., Ahrend, H., Hillebrand, M., & Immer, B., et al. (2018). Maßnahmen zur Verminderung von Bleikorrosion an Orgelpfeifen - Abschlussbericht zum DBU-Projekt Az. 33580. Bremen.
- Laet, N. de, Lycke, S., van Pevenage, J., Moens, L., & Vandenabeele, P. (2014). Investigation of pigment degradation due to acetic acid vapours: Raman spectroscopic analysis. *Eur. J. Mineral*, 25, 855–862.
- Liu, D., Zhu, F., Liang, Y., & Wang, Q. (2024). Atmospheric Corrosion of Iron Artifacts in Museum Environments: Determination of Anions in Extraction Solutions Using Ion Chromatography. *Stud. Conserv.*, 69, 113–123.
- Longo, G. A., & Fedele, L. (2018). Experimental measurement of equilibrium vapour pressure of $\text{H}_2\text{O/KCOOH}$ (potassium formate) solution at high concentration. *Int. J. Refrig.*, 93, 176–183.
- Mohtar, A. A., Severino, M. I., Tignol, P., Ranza, L., Neves, A., Nouar, F., Pimenta, V., Lopes, J., Ramos, A. M., Rodrigo, J. I. L., Melo, M. J., Wallaszkovits, N., Pinto, M. L., Dupont, A.-L., Serre, C., & Lavédrine, B. (2024). Iron(III) based Metal-Organic Frameworks in cellulose acetate film preservation: Fundamental aspects and first application. *J. Cult. Herit.*, 66, 236–243.
- Niklasson, A., Johansson, L.-G., & Svensson, J.-E. (2008). The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead. *Corros. Sci.*, 50, 3031–3037.
- Novak, M., Grau-Bové, J., Rijavec, T., Kraševac, I., Kralj-Cigić, I., De Stefani, C., Checkley-Scott, C., Strlič, M., (2025). A quantitative study of acetic acid emissions from historical cellulose acetate at room conditions. *Npj Herit. Sci.* 13, 22. <https://doi.org/10.1038/s40494-025-01551-y>
- Partanen, J. I., & Covington, A. K. (2011). Re-evaluation of the Thermodynamic Activity Quantities in Aqueous Solutions of Uni-univalent Alkali Metal Salts of Aliphatic Carboxylic Acids and Thallium Acetate at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 4524–4543.
- Paterakis, A.B., Steiger M. (2015). Salt efflorescence on pottery in the Athenian Agora: A closer look. *Stud. Conserv.* 60, 172–184.
- Pitzer, K. S., (1991). Ion interaction approach: theory and data correlation: Chapter 3. In K. S. Pitzer (Ed.), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (pp. 75–153). Boca Raton: CRC Press.
- Qiu, P., Persson, D., & Leygraf, C. (2009). Initial Atmospheric Corrosion of Zinc Induced by Carboxylic Acids: A Quantitative In Situ Study. *J. Electrochem. Soc.*, 156, C441-C447.
- Robinson, R. A. (1935). The Activity Coefficients of Alkali Nitrates, Acetates and p-Toluenesulfonates in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1165–1168.
- Röhrs, S., Kames, J., Acksel, A., Gómez-Sánchez, E., Simon, S., (2014). Monitoring air pollutants in showcases by proton-transfer-reaction mass spectrometry and passive samples tubes, in: Bridgland, J. (Ed.), *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15–19 September 2014. International Council of Museums, Paris, preprint preprint 1609.
- Royce, K., Baars, C., Viles, H., (2023). Defining Damage and Susceptibility, with Implications for Mineral Specimens and Objects: Introducing the Mineral Susceptibility Database. *Stud. Conserv.* 68, 298–317. <https://doi.org/10.1080/00393630.2021.2015947>
- Ryhl-Svendsen, M. (2008). Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters. *J. Cult. Herit.*, 9, 285–293.

- Schäfer, M., & Steiger, M., (2002). A rapid method for the determination of cation exchange capacities of sandstones: preliminary data. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 205, 431–439.
- Schieweck, A. (2020). Adsorbent media for the sustainable removal of organic air pollutants from museum display cases. *Herit. Sci.*, 8:12, S. 14–15.
- Schütze, A. (2025). Schutz national wertvoller Kulturgüter durch Einsatz gesättigter Salzlösungen in Vitrinen zur Absorption anthropogener Luftschadstoffe - Abschlussbericht zum DBU-Projekt Az. 38338/01. Saarbrücken.
- Siidra, O., Nekrasova, D., Depmeier, W., Chukanov, N., Zaitsev, A., & Turner, R. (2018). Hydrocerussite-related minerals and materials: structural principles, chemical variations and infrared spectroscopy. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 74, 182–195.
- Smedemark, S.H., Ryhl-Svendsen, M., Schieweck, A., (2020). Quantification of formic acid and acetic acid emissions from heritage collections under indoor room conditions. Part I: laboratory and field measurements. *Herit. Sci.* 8, 58. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00404-0>
- Smith, E. R. B., & Robinson, R. A. (1942). The vapour pressures and osmotic coefficients of solutions of the sodium salts of a series of fatty acids at 25°. *Trans. Faraday Soc.*, 38, 70–78.
- Souza, A. O. de, Biondo, V., Ivashita, F. F., Nunes, G. C. d. S., & Paesano Jr, A. (2017). Structural and Magnetic Characterization of Nanostructured Iron Acetate. *Orbital: Electron. J. Chem.*, 9, 261–265.
- Stahl, R., Jung, C., Lutz, H. D., Kockelmann, W., & Jacobs, H. (1998). Kristallstrukturen und Wasserstoffbrückenbindungen bei β -Be(OH)₂ und ϵ -Zn(OH)₂. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 624, 1130–1136.
- Stahlbuhk, A., Godts, S., & Steiger, M. (2025). Dynamic water vapor sorption: a helpful tool for preventive conservation of salt contaminated built heritage. *Herit. Sci.*, 13.
- Steger, S., Eggert, G., Horn, W., Krekel, C., (2022). Are cellulose ethers safe for the conservation of artwork? New insights in their VOC activity by means of Oddy testing. *Heritage Sci.* 10, 53. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00688-4>
- Talreja-Muthreja, T., Linnow, K., Enke, D., & Steiger, M. (2022). Deliquescence of NaCl Confined in Nanoporous Silica. *Langmuir*, 38, 10963–10974.
- Thickett, D., (2012). Post Excavation Changes and Preventive Conservation of Archaeological Iron (Doctor of Philosophy). University of London, London.
- Tignol, P., Pimenta, V., Dupont, A.-L., Carvalho, S., Mohtar, A. A., Inês Severino, M., Nouar, F., Pinto, M. L., Serre, C., & Lavédrine, B. (2024). A Versatile Shaping Method of Very-High Loading Porous Solids Paper Adsorbent Composites. *Small methods*, 8, e2301343.
- Tignol, P., Pimenta, V., Dupont, A.-L., Carvalho, S., Pinto, M. L., Serre, C., & Lavédrine, B. (2025). Novel MOF paper composites for the removal of airborne pollutants from the environment of cultural heritage artefacts. *J. Cult. Herit.*, 71, 265–273.
- Raphael, T., Brookes, K., 1999. Exhibit Conservation Guidelines. National Park Service CD-ROM
- VDI 4301 Blatt 7:2018 – Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Messen von Carbonsäuren, Berlin, Beuth Verlag, 2018.
- Wang, S., Stahlbuhk, A., & Steiger, M. (2024). Hydration and deliquescence behavior of calcium chloride hydrates. *Fluid Phase Equilib.*, 585, 114171.
- Wang, S., Godts, S., Stahlbuhk, S., & Steiger, M. (2025) Water films: the motor of phase transitions in salt mixtures. *Langmuir* 41, 30938–30947.

8. Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 1: Beide Vitrinen in einem Raumklima entsprechend ASHRAE C mit $2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Feuchtpuffer; blau: Vitrine mit $\text{AER } 0,5 \text{ d}^{-1}$, hygrometrische Halbwertszeit $t_{1/2} = 87 \text{ d}$, Class lable nach EN 15999-2: HH 2; grün: Vitrine mit $\text{AER } 0,1 \text{ d}^{-1}$; $t_{1/2} = 434 \text{ d}$, Class lable nach EN 15999-2: HH 5. Darstellung erstellt mit Michalski, 2015</i>	4
<i>Abb. 2: Verwendung von Schadstoffsorbentien</i>	7
<i>Abb. 3: Materialien zur Schadstoffsorption</i>	7
<i>Abb. 4: Anwendungsform von Aktivkohle</i>	8
<i>Abb. 5: Anwendung von Sorptionsmitteln in Materialgruppen</i>	8
<i>Abb. 6: Überwachung der Schadstoffkonzentration (links), Arten der Überwachung (rechts)</i>	9
<i>Abb. 7: Wechselturnus von Sorbentien</i>	9
<i>Abb. 8: Schematische Abbildung der runden perforierten Bodenplatte mit einem Öffnungsgrad von 25 %</i>	15
<i>Abb. 9: Schema des Versuchsaufbaus der Untersuchungen in Emissionsprüfkammern</i>	15
<i>Abb. 10: Fotoaufnahme der Bodenplatten der Emissionsprüfkammern mit den Austauschflächen 10 %, 2,5 % und 0,25 %</i>	17
<i>Abb. 11: Schema des Versuchsaufbaus in Emissionsprüfkammern der Untersuchungen des Stofftransportes am Beispiel Feuchte</i>	17
<i>Abb. 12: Detail der ursprünglichen Öffnungen</i>	20
<i>Abb. 13: Ursprüngliche Sockelvitrine (links) und rechts mit Schlauch, Lochblech (abgeklebt) und mit zusätzlicher Öffnung für den Zugang zum Technikfach</i>	20
<i>Abb. 14: Tischvitrine in Frontansicht (links) und Position der Swagelogschlauchverbindungen im Technikfach für die Beleuchtungseinheit</i>	21
<i>Abb. 15: Gebohrte Forexplatte mit Abklebungen für verschiedene Öffnungsgraden von links: 0,25 %, 2,5 % und 10 %</i>	21
<i>Abb. 16: Vergleich von jeweils zwei Loggerverläufen von Testo 174H und Rotronic</i>	22
<i>Abb. 17: Vergleich der Werte der Loggersysteme</i>	23
<i>Abb. 18: Schematische Darstellung der Sockelvitrine mit den Positionen der Clay-Packs und der geloggten Positionen (links); Abbildung des Aufbaus (rechts), Position 4 nicht sichtbar im Technikfach</i>	24
<i>Abb. 19: Exemplarischer Anstieg der Konzentration in einer Vitrine in Abhängigkeit der Luftwechselrate, nach Werten aus Thickett 2012</i>	26
<i>Abb. 20: Zeitliche Massenänderung der Aktivkohle-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF</i>	27
<i>Abb. 21: Zeitliche Massenänderung der Aktivkohlegranulat-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF</i>	28
<i>Abb. 22: Zeitliche Massenänderung der Proben 1 bis 3 des Aktivkohlepulvers mit alkalischer Imprägnierung bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF</i>	28
<i>Abb. 23: Zeitliche Massenzunahme der Aktivkohlevliese ohne (links) und mit Imprägnierung (rechts) bei den drei verschiedenen Bedingungen</i>	29
<i>Abb. 24: Zeitliche Massenzunahme für die Molekularsieb-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF</i>	29
<i>Abb. 25: Zeitliche Massenzunahme für die ProSorb-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF</i>	30

Abb. 26: Zeitliche Massenänderung der ProSorb-Proben nach Vorkonditionierung bei 40 % rF (Δm bei $t=0$ h) und anschließender Lagerung bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ HOAc.	30
Abb. 27: Zeitliche Massenzunahme für die Adsorbi-Proben 1 bis 3 bei Lagerung bei den drei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF.	31
Abb. 28: Zeitliche Massenzunahme für MOF MIL100 Pulver (links) und aufgebracht auf Papier (rechts) mit 75 Gew% MOF bei den verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und 40 % rF. 31	31
Abb. 29: Zeitliche Massenzunahme für die Proben des groben (volle Symbole) und feinen Partikel (leere Symbole) des Kaliumcarbonats bei 0 und $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bei 40 % rF, sowie für die Kaliumcarbonat-Lösung mit einer Gleichgewichtsfeuchte von 50 % bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Essigsäure und 50 % rF.....	32
Abb. 30: (a) feines K_2CO_3 vor (links) und nach Lagerung in HOAc-Atmosphäre und 40 % rF (rechts): (b) grobes K_2CO_3 vor und (c) nach der Lagerung in HOAc-Atmosphäre und 40 % rF.	33
Abb. 31: Ergebnis der TG-Messung (Massenverlust, schwarze Kurve) und Signale der Fragmente für Wasser und Essigsäure aus der angeschlossenen GC-MS-Messung für das Aktivkohlepulver, das bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Essigsäure gelagert wurde.	34
Abb. 32: Integrale der Ionenströme für das Fragment mit $m/z=43$ für Messungen mit verschiedenen Massen Natriumacetat, aufgetragen gegen die Masse des entsprechenden Fragments in der jeweiligen Probe. Graue und rote Symbole gehören zu Kalibrierungen vor und nach einer Gerätereperatur.	35
Abb. 33: Für die verschiedenen Sorbentien detektierte, aufgenommene Essigsäure nach Lagerung bei einer Essigsäurekonzentration von $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ in Gew% (grau), bezogen auf die Oberfläche (blau) und auf das Volumen (rot). Die Materialien sind gemäß der Reihenfolge der Ergebnisse in $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ sortiert.	36
Abb. 34: Mittels TG-MS ermittelte Essigsäureaufnahme für verschiedene Massen an Sorbentien im Exsikkator.	38
Abb. 35: Foto des Adsorbi-Materials nach Entnahme aus der Verpackung.....	38
Abb. 36: Depositionsgeschwindigkeit von Essigsäure zu den verschiedenen untersuchten Sorbentien (jeweils Probe 1, bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), in der Anfangsphase (a) und im späteren Verlauf (b).	39
Abb. 37: Depositionsgeschwindigkeit v_a von Essigsäure zu den drei Proben des Aktivkohlepulvers (bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) in der Anfangsphase (a) und im späteren Verlauf (b). .	39
Abb. 38: Auf die Essigsäurekonzentration und das Probenvolumen bezogener Fluss der Essigsäure (volumenbezogene Depositionsgeschwindigkeit v_a/V) für die verschiedenen untersuchten Sorbentien (bei $185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) in der Anfangsphase (a) und im späteren Verlauf (b).	40
Abb. 39: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Kalkprüfkörper bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links), die Probenoberfläche (Mitte) und das Probenvolumen rechts). In der Darstellung links sind auch die Datenpunkte für die Lagerung ohne Essigsäure gezeigt. Deren Bestimmung wurde nach dem Erreichen eines Gleichgewichts eingestellt.	42
Abb. 40: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Prüfkörper aus Krensheimer Muschelkalk bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links), die Probenoberfläche (Mitte) und das Probenvolumen (rechts). In der Darstellung links sind auch die Datenpunkte für die Lagerung ohne Essigsäure gezeigt. Deren Bestimmung wurde nach dem Erreichen eines Gleichgewichts eingestellt.....	42
Abb. 41: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Prüfkörper aus Kelheimer Auerkalk bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links), die Probenoberfläche und das Probenvolumen (rechts). In der Darstellung links sind auch die Datenpunkte für die Lagerung ohne Essigsäure gezeigt. Deren Bestimmung wurde nach dem Erreichen eines Gleichgewichts eingestellt.	42

<i>Abb. 42: Makroskopischer Vergleich der Kalkprüfkörper, des Krensheimer Muschelkalks und des Auerkalks vor und nach der Lagerung bei 185 mg · m⁻³ Essigsäure und Mikroskopaufnahmen der Gesteinsoberflächen.....</i>	<i>43</i>
<i>Abb. 43: Zeitabhängige Massenzunahme durch Aufnahme von Essigsäure für die verschiedenen Sorbentien (berechnet mit der aus der TG-MS ermittelten Essigsäuremenge) jeweils bezogen die Probenmasse (links), die Probenoberfläche (Mitte) und das Probenvolumen (rechts) für den Vergleich mit der Essigsäureaufnahme durch die porösen Materialien.</i>	<i>44</i>
<i>Abb. 44: Depositionsgeschwindigkeiten von Essigsäure zu den porösen Materialien in den Versuchen mit 185 mg · m⁻³ Essigsäure und 40 % rF.</i>	<i>45</i>
<i>Abb. 45: Volumenbezogene Depositionsgeschwindigkeit für die porösen Materialien in den Versuchen mit 185 mg · m⁻³ Essigsäure und 40 % rF.</i>	<i>45</i>
<i>Abb. 46: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Ag-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts).</i>	<i>46</i>
<i>Abb. 47: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Cu-Coupons bei in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts).</i>	<i>46</i>
<i>Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Fe-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts).</i>	<i>47</i>
<i>Abb. 49: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Pb-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts).</i>	<i>47</i>
<i>Abb. 50: Zeitlicher Verlauf der Massenzunahme der Zn-Coupons bei Lagerung in einer Essigsäure-Atmosphäre bezogen auf die Probenmasse (links) und die Probenoberfläche (rechts).</i>	<i>47</i>
<i>Abb. 51: Metallcoupons nach der Essigsäureexposition (ganze Coupons und Vergrößerung).</i>	<i>48</i>
<i>Abb. 52: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf den Fe-Coupons mit Referenzreflexen (Souza et al., 2017).</i>	<i>49</i>
<i>Abb. 53: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Zn-Coupon und Referenzreflexe (Imran et al., 2017; Biswick et al., 2009).</i>	<i>50</i>
<i>Abb. 54: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf den Pb-Coupons und Referenzreflexe (Click et al., 2023; Siidra et al., 2018).</i>	<i>50</i>
<i>Abb. 55: Depositionsgeschwindigkeiten v_d und auf das Volumen bezogene Depositionsgeschwindigkeiten v_d/V der fünf Metalle (a) Ag, (b) Cu, (c) Fe, (d) Pb, (e) Zn.</i>	<i>52</i>
<i>Abb. 56: Mikroskopische Aufnahmen der Metalle zu verschiedenen Zeitpunkten während der Lagerung in einer hochkonzentrierten Essigsäureatmosphäre (1,7 g · m⁻³).</i>	<i>53</i>
<i>Abb. 57: Metallcoupons nach Lagerung in NaOAc- und KOAc-Lösung.</i>	<i>54</i>
<i>Abb. 58: Raman-Spektrum des Korrosionsprodukts auf dem Pb-Coupon nach Lagerung in KOAc-Lösung mit Referenzwerten.</i>	<i>54</i>
<i>Abb. 59: Röntgenpulverdiffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Pb-Coupon nach Lagerung in NaOAc-Lösung mit Referenzreflexen von α-PbO (Boher et al., 1985).</i>	<i>55</i>
<i>Abb. 60: Diffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Zn-Coupon nach Lagerung in NaOAc-Lösung und Referenzdiffraktogramme von ZnO und Zn(OH)₂ (Abrahams & Bernstein, 1969; Stahl et al., 1998).</i>	<i>55</i>
<i>Abb. 61: Diffraktogramm des Korrosionsprodukts auf dem Zn-Coupon nach Lagerung in KOAc-Lösung und Referenzdiffraktogramm von ZnO (Abrahams & Bernstein, 1969).</i>	<i>55</i>

Abb. 62: Exemplarische Aufnahmen der Prüfkörper nach der Imprägnierung und nach den verschiedenen Zyklen mit NaOAc, Ca(OAc) ₂ und KOAc.	56
Abb. 63: Massenverläufe in den Zyklen mit NaOAc und Flüssigwasserbefeuchtung.	56
Abb. 64: Massenverlauf in den Zyklen mit NaOAc und Befeuchtung über erhöhte relative Luftfeuchtigkeit.	57
Abb. 65: Massenverlauf bei den Zyklen mit Ca(OAc) ₂ und Flüssigwasserbefeuchtung.	57
Abb. 66: Massenverläufe in den Zyklen mit KOAc und Flüssigwasserbefeuchtung.	58
Abb. 67: Massenverlauf in den Zyklen mit KOAc und Befeuchtung über erhöhte relative Luftfeuchtigkeit.	58
Abb. 68: Sorptions- und Desorptionsisotherme von Natriumformiat (a), Natriumacetat (b), Kaliumformiat (c) und Kaliumacetat (d) bei einer rF-Haltezeit von 10 h.	59
Abb. 69: Vergleiche der Wasseraktivitäten a_w aus dem Desorptionszweig der Wasserdampfsorption (schwarz), aus Literaturdaten (blau, grün) und mit den erarbeiteten Modellparametern berechnet (rot) für (a) Natriumformiat, (b) Natriumacetat, (c) Kaliumformiat und (d) Kaliumacetat.	60
Abb. 70: Verlauf von Sorption und Desorption einer 1:1-Mischung von Kaliumacetat und -formiat (links) und Vergleich der Wasseraktivitäten aus der Wasserdampfsorption und Literaturdaten von Beyer (2001) (rechts).	62
Abb. 71: Vergleich der Wasseraktivitäten aus der Wasserdampfsorption und Literaturdaten von Beyer (2001), sowie mit einem mit überarbeiteten Modellparametern berechneten Verlauf für ein 1:1-Gemisch von Natriumacetat und -formiat.	63
Abb. 72: Sättigungsfeuchten und Löslichkeiten bei 25 °C im System Na ⁺ -OAc ⁻ -Form ⁻ -H ₂ O. ...	63
Abb. 73: Verlauf von Sorption und Desorption einer 1:1- (links) und einer 4:1-Mischung (rechts) von Natriumacetat und Natriumformiat und Vergleich mit dem berechneten Verlauf der Desorption bis in den übersättigten Bereich.	63
Abb. 74: Ermittelte Konzentration an Essigsäure in der Luft der Emissionsprüfkammern bei gleichzeitiger Lagerung einer Essigsäurequelle mit verschiedenen Sorbentien, Mittelwert der Probenahmetage 7 – 28.	65
Abb. 75: Korrelation der Korrosion des Sensors mit Schadstoffbelastung und Raumtemperatur.	68
Abb. 76: Messungen der Feuchte-Austauschzahl der verschiedenen Vitrinen und Test-Kammer. Bei den Vitrinen wurde das Trockenmittel in den Präsentationsraum gelegt. (Werte für die Vitrine mit TME in PR & Werte von Almemo und Testo).....	71
Abb. 77: Verteilung der Konzentration an Essigsäure in der Luft in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Austauschfläche zwischen PR und TF, Versuchsreihe in 25l-Emissionsprüfkammern, Öffnungsgrade 25 %, 10 %, 2,5 % und 0,25 %, Probenahmetag 14	72
Abb. 78: Verteilung der Konzentration an Essigsäure in der Luft in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Austauschfläche zwischen PR und TF, Versuchsreihe Tischvitrine, Öffnungsgrade 10 %, 2,5 % und 0,25 %, Probenahmetag 14	72
Abb. 79: Verteilung der Konzentration an Essigsäure in der Luft in Abhängigkeit vom Öffnungsgrad der Austauschfläche zwischen PR und TF, Versuchsreihe Sockelvitrine, Öffnungsgrade 20%, 10%, 2,5% und 0,25%, Probenahmetag 14.....	73
Abb. 80: Zusammenhang zwischen Feuchtwechselzahl und maximaler Differenz rF in Abhängigkeit von dem Öffnungsgrad.	76

9. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Mittels Massenspektrometrie untersuchte Fragmente mit Angabe des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses m/z und der damit nachgewiesenen Verbindungen.....	12
Tab. 2: Einbringmenge und emissionsoffene Fläche in cm^2 der Sorptionsmittel der Versuche zur Reduktion der Essigsäurekonzentration in der Luft unter passiven Bedingungen.....	16
Tab. 3: Die aus der TG-MS-Messung hervorgegangenen Integrale des Signals mit $m/z=43$ für die verschiedenen Materialien für die Lagerung bei 16 und $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ sowie die in den Experimenten verwendeten Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse (A/V) der mittels TG-MS untersuchten Probe.....	35
Tab. 4: Anhand der Kalibrierung ermittelte, von den Materialien aufgenommene Essigsäuremengen (Lagerung bei $185 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Essigsäure), angegeben in Gew.%, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ und $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	36
Tab. 5: Ergebnisse der Bestimmung der Luftwechselrate bei unterschiedlichen Bedingungen in der Tischvitrine.....	66
Tab. 6: Ergebnisse der Bestimmung der Luftwechselrate bei unterschiedlichen Bedingungen in der Sockelvitrine.....	67
Tab. 7: Werte für den Feuchte-Austauschwert in der Tischvitrine für verschiedene Öffnungsgrade und Positionen der Claypacks: PR: Präsentationsraum und TF : Technik-/Klimafach ermittelt mit unterschiedlichen Sensorsystemen.....	69
Tab. 8: Messungen der Feuchte-Austauschzahl der verschiedenen Vitrinen und Test-Kammer. Bei den Vitrinen wurde das Trockenmittel in den Präsentationsraum gelegt. (Werte gemittelt für die Vitrine: Trockenmittel im PR und Werte von Almemo und Testo).....	70