

# RESTAURO

Forum für Restauratoren, Konservatoren und Denkmalpfleger

HÖFISCHES MOBILIAR UNTER DER LUPE

HISTORISCHE QUECKSILBERSPIEGEL

SCHADSTOFFEN AUF DER SPUR

STUCK – ERFORSCHT UND RESTAURIERT



[www.restauro.de](http://www.restauro.de)

3

April/Mai 2012



Manfred Torge, Sonja Krug, Michael Bucker, Ines Feldmann,  
Holger Scharf, Heike Witthuhn und Christoph Sander

## Flüchtiges Quecksilber

Emission von Quecksilber aus historischen Zinnamalгамspiegeln

Mit der Erfindung des Glas-Guss-Walzverfahrens in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts in Frankreich eröffnete sich die Möglichkeit, größere Spiegelflächen als zuvor herzustellen. Diese sogenannten Quecksilberspiegel sind mit Zinnamalgam beschichtet. Sie sind heute in vielen Fällen zwar erhalten, jedoch partiell geschädigt. Wenn Restauratoren mit Zinnamalгамspiegeln arbeiten, müssen sie strenge Sicherheitsvorkehrungen einhalten. Häufig finden sich im Spiegelrahmen Quecksilberkugeln, die beim Öffnen herausfallen und damit gesundheitsschädliches Quecksilber freisetzen können. In einem Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurden die Quecksilberemissionen aus Zinnamalгамspiegeln gemessen und Möglichkeiten entwickelt, diese zu verringern.



Bildnachweis: Stiftung Preussische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg/Fotograf: Heike Witthuhn, BAM

1 Historischer Zinnamalгамspiegel mit barocker Verzierung aus dem Neuen Palais Potsdam.

### Gesundheitsgefahr: Tröpfchen im Spiegelrahmen

In der Zeit vom 15. bis zum Ende des 19. Jahrhunderts wurde in Europa zur Herstellung von Spiegeln Quecksilber verwendet. Das Belegen von Glas mit Zinnfolie und Quecksilber war lange Zeit das einzige Produktionsverfahren der Spiegelmanufakturen. Die sogenannten Quecksilber- oder auch Zinnamalгамspiegel sind in nahezu jedem historischen Gebäude zu finden. Neben den privaten Haushalten zählte der Adel zu den größten Auftraggebern, der mit den aufkommenden Spiegelkabinetten seine Schlösser und Residenzen schmückte. So sind heute noch zahlreiche Quecksilberspiegel vorhanden, wie z.B. im Neuen Palais in Potsdam. (Abb. 1)

Die Spiegel sind ganz unterschiedlich erhalten. Generell sind insbesondere am Zinnamalгам Schäden zu beobachten. Das Zinnamalgam korrodiert oder löst sich vom Glas, die ursprüngliche Verspiegelung wird blind, und es entstehen Fehlstellen oder Verfärbungen. Das dabei freigesetzte Quecksilber kann über die Spiegelrückseite ungehindert emittieren und in die Umgebung abgegeben werden. Bei der Restaurierung dieser Spiegel findet man daher oftmals Quecksilbertröpfchen im Spiegelrahmen, die beim Herausfallen Fußböden kontaminieren können. Flüssiges Quecksilber verdunstet bei Raumtemperatur und bildet giftige Dämpfe, die die Raumluft belasten. Eine gesundheitliche Gefährdung von Personen, die längere Zeit diesen Quecksilberemissionen ausgesetzt sind, ist zu befürchten.

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Entwicklung eines Emissionsschutzkonzeptes für historische Spiegel. Dabei wird durch den Einsatz von Absorbentien die Quecksilberemission in die Umgebung verringert. Gleichzeitig soll ein langfristiger Schutz und eine Konservierung des Spiegels erreicht werden. Die Ergebnisse sollen in die Restaurierungspraxis überführt werden.

### Die Geschichte der Quecksilberspiegel

Wie bereits erwähnt, sind Quecksilberspiegel mit Zinnamalгам belegte Gläser. Zu ihrer Herstellung wurde Quecksilber auf dünne, polierte Zinnfolien aufgetragen, darauf eine Glasplatte gelegt und leicht angedrückt. Nach 10–20 Stunden Ruhe- und Presszeit und bis zu drei Wochen Trocknungszeit war der Spiegel transportfähig. Die Geschichte der Spiegel ist, ebenso wie ihre Herstellung und ihre Materialzusammensetzung, in verschiedenen Schriften ausführlich erläutert.<sup>1,2,3</sup> Nach Krüger<sup>4</sup> kam Quecksilber bereits 1312 für die Spiegelherstellung zum Einsatz. Die Anfänge des Belegens von Glasflächen mit Zinnamalгам wird ins deutsch/

flandrische Gebiet des 15. Jahrhunderts datiert.<sup>1</sup> Die Brüder Dal Gallo kauften 1507 in Murano (Venedig) ein 20-jähriges Privileg, Quecksilberspiegel herzustellen. Die Größe der Spiegel war zu jeder Zeit abhängig von den technischen Möglichkeiten der Glasherstellung. Die Technik des Glasblasens begrenzte die Spiegelflächen auf die Größe der Zylinder, die durch Lungenkraft hergestellt werden konnten. Mit der Einführung des Glasgussverfahrens im Frankreich des späten 17. Jahrhunderts konnten größere Spiegelflächen als bisher produziert werden. Aus dieser Entwicklung ergaben sich neue Möglichkeiten, den Spiegel als Element in der Innenarchitektur und Raumkunst dieser Zeit einzusetzen. Es entstanden die prunkvollen Spiegelkabinette und -säle des Barock. Bei den größeren Spiegelflächen an den Höfen des europäischen Adels handelt es sich zumeist um wandfeste Einbauten.

Im Normalfall befinden sich die Quecksilberspiegel in einer Rahmenkonstruktion aus Holz und sind in eine Wandtäfelung eingebaut. Die Rahmen wurden zum Raum hin mit geschnitzten Ornamenten zeitgemäß verziert. Außer Holz sind individuell gestaltete Stuckelemente, Grundierungen und Vergoldungen vorhanden. Die Spiegelrückseiten liegen frei oder wurden zum Schutz vor mechanischer Beschädigung mit Wollstoffen hinterlegt. In allen Fällen aber kann freigesetztes Quecksilber ungehindert emittieren und in die Umgebung abgegeben werden. Vergiftungen durch die Herstellung von Quecksilberspiegeln wurden erst im 19. Jahrhundert erkannt. Nicht nur die Arbeiter in den Fabriken litten unter »Mercurialismus«, auch Restauratoren müssen heute im Umgang mit Zinnamalгамspiegeln strenge Sicherheitsmaßnahmen beachten (Handschuhe, Mundschutz, Absauganlagen).

Um 1835 entwickelte Justus von Liebig ein Verfahren Silber auf Glas abzuschneiden.<sup>6</sup> Die nasschemische Versilberung von Glas mit Hilfe von Silbernitrat war die Grundlage für die industrielle Herstellung der auch noch heute üblichen Silbernitratspiegel. Aber erst als die Herstellung von Quecksilberpiegeln 1886 wegen ihrer Giftigkeit verboten wurde, ging man allgemein zur Silberpiegelfabrikation über.

Heute ist die alte Technik nur noch in Ausnahmefällen erlaubt. So wurden bei der Einrichtung des Grünen Gewölbes im wiedererbauten Residenzschloss in Dresden im Jahr 2006 die ursprünglichen Quecksilberspiegelbeläge rekonstruiert und auch neue Spiegel nach dem historischen Verfahren hergestellt.<sup>7</sup> Die Wiederbelebung dieser Technologie erfolgte unter strengsten Arbeits- und Umweltschutzaufgaben. Nach einer mehrjährigen Entwicklungsarbeit konnten neue Zinnamalгамspiegel für die Wiedereinrichtung der Räume des Grünen Gewölbes nach historischem Vorbild hergestellt werden.<sup>7,8</sup>

### Schäden an Quecksilberspiegeln

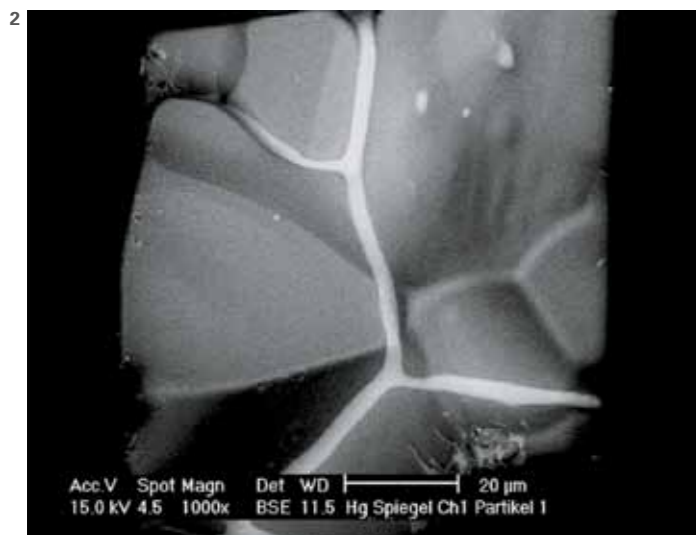
Verbindungen von Quecksilber und Zinn werden als Zinnamalгам bezeichnet und bilden ein zweiphasiges System.<sup>2</sup> Kristalle einer Zinn-Quecksilber Verbindung bilden eine feste Phase (im folgenden Phase 1), die von einer quecksilberreichen flüssigen Phase (im folgenden Phase 2) eingeschlossen sind. Feste und flüssige Phase stehen miteinander im Gleichgewicht. Die Kristalle der festen Phase enthalten ca. 81 Masse-% Zinn und 19 Masse-% Quecksilber, die flüssige Phase enthält neben reinem Quecksilber etwa nur 0,5 % Zinn. Es existieren zwei Schadensmechanismen bei Zinnamalгамspiegeln, die Emission von Quecksilber und die Korrosion des Zinnamalгамs, die ineinander übergehen. Quecksilber verflüchtigt sich aufgrund seines geringen Dampfdrucks bereits bei Raumtemperatur, so dass es zunächst aus der flüssigen, später auch aus der festen Phase emittiert. Das Zinnamalгам wandelt sich um zu Zinn, Zinnoxid und metallischem Quecksilber, und es kommt zu sichtbaren Schäden an den verspiegelten Flächen. Die Umwandlung endet mit der kompletten Auflösung des zweiphasigen Systems in eine strukturlose Zinnoxidschicht, in der vereinzelt Quecksilbertropfen zu finden sind. Materialverluste auf den verspiegelten Glasflächen sind die Folge.

Die Schädigung der Spiegel steht in einem direkten Zusammenhang mit der Emission von Quecksilber. Inwiefern dabei gesundheitsschädliche Umweltbelastungen in geschlossenen Räumen auftreten können, war eine bisher nicht untersuchte Fragestellung, der es nachzugehen galt. Der Grenzwert für Quecksilber in der Innenraumluft liegt nach Angaben der WHO bei 0,00035 mg/m<sup>3</sup> (= 0,35 ng/l).<sup>9</sup> Zum Vergleich für die folgenden Analysen: Gesättigter Quecksilber Dampf enthält bei 20 °C und 1 bar 13,19 \* 10<sup>3</sup> ng/l Quecksilber.<sup>10</sup>

### Untersuchungsmethoden

Die Entwicklung eines praxisnahen Emissionsschutzkonzeptes für historische Spiegel erforderte verschiedene Untersuchungsansätze mit unterschiedlichen Messverfahren. Zunächst wurden die Materialeigenschaften von Zinnamalгам näher untersucht. Die Dokumentation des Korrosionsprozesses half sowohl bei der Entwicklung und Optimierung eines Versuchsaufbaus zur Messung von Quecksilberemission in Luft als auch bei der Auswahl von Materialien zur Minderung der Quecksilberemission aus Spiegeln. Für die Bestimmung von Quecksilber in Luft eignen sich die Kaldampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Potentielle Absorbentmaterialien wurden auf deren Fähigkeit zur Quecksilberaufnahme untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Proben zusammen mit Quecksilberspiegeln im Klimaschrank bewittert. Die Menge des aufgenommenen Quecksilbers im





2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zinnamalgalg eines nach historischer Technik neu angefertigten Spiegels. Der Querschnitt eines Zinnamalgalgpartikels zeigt dessen intakte Oberfläche.

3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zinnamalgalg an der Oberfläche eines historischen Spiegels mit Schäden infolge von Zinnoxid-Ausscheidungen.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung historischer Spiegelgläser (EDX-Analyse in Masse-%).

Probe	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Cl
MS	3,6–4,7	18,3–22,8	7,9–11,2	0,9–1,4	1,9–2,1	62,3–62,6	–	0,2–0,3
GG	1,1–4,6	18,1–23,6	4,9–10,1	0,4–1,3	0,9–1,5	62,6–66,0	0–0,9	0,2–0,4

Absorber ermittelte man mit dem Environmental Scanning Electron Microscope XL 30 ESEM (FEI) und dem Advanced Mercury Analyser AMA 254 (LECO Instrumente GmbH, Mönchengladbach/Germany).

### Analytische Untersuchungen an Quecksilber spiegeln

Als Probematerial standen originale Quecksilber spiegeln unterschiedlicher Herkunft und »neue« Zinnamalgalgspiegel zur Verfügung, die nach historischem Vorbild hergestellt worden sind.<sup>8</sup>

Abbildung 2 zeigt ein intaktes Zinnamalgalg mit der festen Phase aus Zinn und Quecksilber (grauer Bereich – Phase 1) und der flüssigen quecksilberreichen Phase (weißer Bereich – Phase 2), welche die Zwischenräume ausfüllt. Der historische Spiegel in Abbildung 3 weist Korrosionsschäden auf. Die Breite der flüssigen Phase hat sich verringert, Zinnoxidkristalle haben sich gebildet. Mit dieser Phasenumwandlung geht auch eine deutliche Änderung der Morphologie einher. Die Umwandlung der Phase 1 in Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>) beginnt an der Oberfläche und setzt sich unter Zerstörung der Zinnamalgalgphase bis an die Grenzfläche Quecksilber/Glas fort. Die Untersuchungen zeigen, dass Phase 2 zunächst abgebaut wird, dann Quecksilber aus der festen Phase 1 entweicht, wobei Zinnamalgalgpartikel in Zinnoxid umgewandelt werden. Aus der Zinnamalgalgschicht wird eine wenig strukturierte Zinnoxidschicht, die zahlreiche Risse und Löcher enthält. Die Oberfläche wird dadurch bereits visuell geschädigt. Die röntgendiffraktometrische Phasenanalysebestimmung an korrodierten Oberflächenschichten erlaubt eine genauere Beschreibung der gebildeten Phasen.<sup>11</sup> Neben einem amorphen Anteil aus Resten des flüssigen



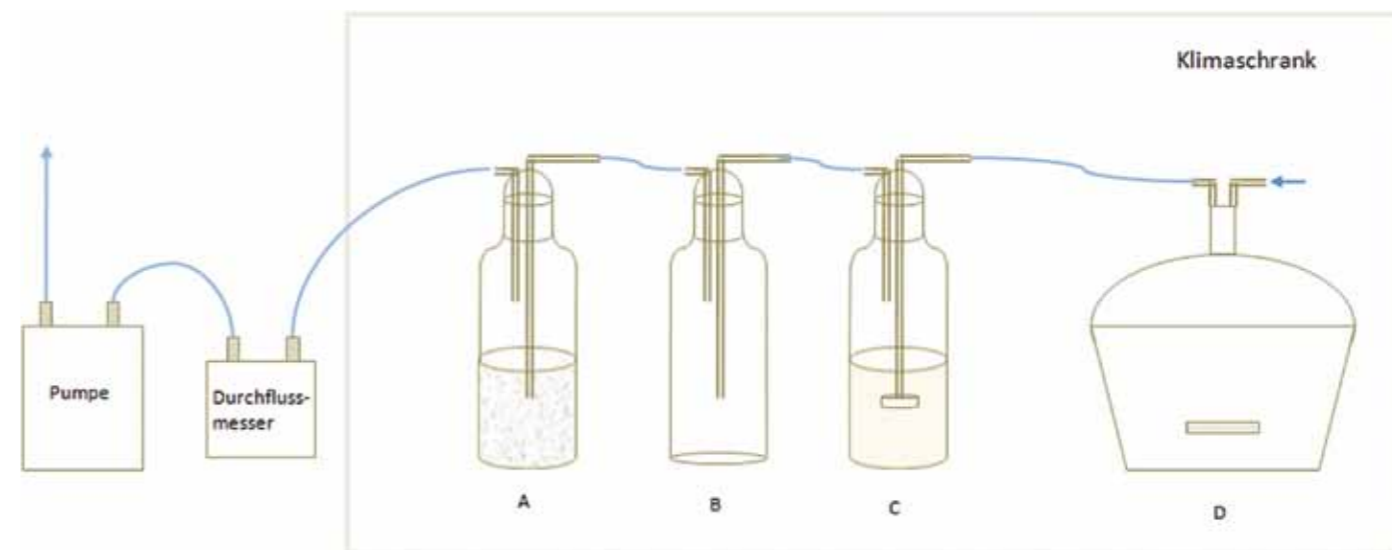
Quecksilbers wurde eindeutig Kassiterit (SnO<sub>2</sub>) nachgewiesen, Romarazit (SnO) ist nicht signifikant enthalten. Analytische Untersuchungen von Herrera<sup>12</sup> an historischen Quecksilberspiegeln spanischer Herkunft weisen ähnliche Schädigungsmechanismen unter Bildung derselben Korrosionsprodukte nach.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Zinnamalgame der historischen und neu hergestellten Spiegel eine ähnliche Morphologie und Zusammensetzung aufweisen. Bemerkenswert ist, dass die Glasoberfläche unter der geschädigten Zinnamalgalgschicht nicht korrodiert ist. Auch an historischen Spiegelgläsern wurden keine Schäden infolge von Veränderungen in der Zinnamalgalgschicht beobachtet. Zum Vergleich dienten jeweils drei Proben aus dem Merseburger Spiegelkabinett (MS) und dem Grünen Gewölbe (GG) in Dresden. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung könnten die Gläser ins 18. Jahrhundert datiert werden. Sie weisen einen relativ hohen K<sub>2</sub>O-Gehalt und im Vergleich zu heutigen, modernen Gläsern einen noch relativ geringen SiO<sub>2</sub>-Gehalt auf. Die Analysen der Glaszusammensetzungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Nicht korrodierte Gläser können mit Zinnamalgalg belegt werden, nach unseren Untersuchungen trifft dies demnach auch auf Fehlstellen an historischen Spiegeln zu. In jedem Fall ist jedoch eine Glaskorrosion vor der Belegung auszuschließen, da sonst Schäden von vornherein implementiert wird.

### Emissionsmessungen des Quecksilbers

Die Messungen der Quecksilberemission aus Zinnamalgalgspiegeln erfolgten in Anlehnung an die DIN 51865-3: »Prüfung von gasförmigen



### Brennstoffen und sonstigen Gasen, Bestimmung des Quecksilbergehaltes, Teil 3: Absorption in Lösungen

Als Probematerial wurden historische und neue Zinnamalgalgspiegel mit den Abmessungen 10 x 10 cm<sup>2</sup> verwendet. Die Versuche erfolgten unter zeittraffenden Bedingungen in einem Exsikkator im Klimaschrank bei 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 50 %. Da das vom Spiegel emittierte Quecksilber nicht direkt, sondern nur in Lösung analysiert werden kann, wurde es in einer 33%-igen Salpetersäurelösung angereichert (Abb. 4): Die im geschlossenen Exsikkator gelagerte Spiegelprobe emittiert Quecksilber in die Luft. Für 24 Stunden wird diese Luft folglich mit Quecksilber angereichert. Im Anschluss daran wird auf der einen Seite diese Luft aus dem Exsikkator abgepumpt und durch die Salpetersäurelösung geführt. In dieser reichert sich das Quecksilber nun erneut an und kann analysiert werden.

Die Bestimmung der Quecksilber-Konzentrationen in der Absorptionslösung erfolgte mittels Kalt-dampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS). Dabei wird das in der Lösung ionogen vorliegende Quecksilber durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in elementares Quecksilber (Hg<sup>0</sup>) überführt und mit Argon aus der Lösung gasförmig ausgetrieben. Der Gasstrom wird kontinuierlich getrocknet und – ggf. nach Anreicherung des Hg<sup>0</sup> an einem Goldkolektor und anschließender thermischer Desorption – in die Messzelle (Fluoreszenzküvette) des Spektrometers transportiert. Dort erfolgt die Anregung der elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung durch eine energiereiche Quecksilber-Niederdrucklampe und die Messung der Intensität der auf der Resonanzwellenlänge 253,7 nm emittierten Strahlung, die proportional zu der Quecksilber-Konzentration in der Analysenprobe ist.

Gase, Wasserdampf oder Aerosole können zum Quenching (teilweise Absorption und damit Schwächung der emittierten Fluoreszenzstrahlung) des

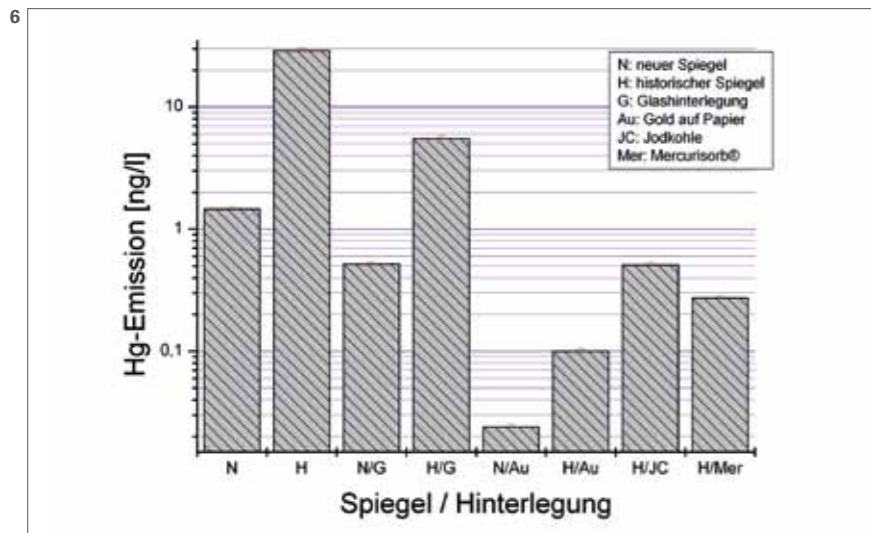
Atom-Fluoreszenzsignals führen. Bei dem für die Analyse der Absorptionslösungen verwendeten Atomfluoreszenzspektrometer »mercur« der Fa. Analytik Jena AG (Abb. 5) werden Wasserdampf und Aerosole durch einen Schlauchmembran-Trockner aus dem Trägergas entfernt und Störungen durch gasförmige Spezies durch Abscheiden des Hg<sup>0</sup> auf einem Goldkolektor vermieden.

Die Analysen erfolgten gemäß der Norm der Environmental Protection Agency (EPA) Method 1631, Rev. E vom August 2002 (*Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*). Zur Herstellung der Kalibrierproben kam eine Monoelementlösung mit zertifizierter Quecksilber-Konzentration (CertiPur-Qualität, Fa. Merck/Darmstadt) zum Einsatz. Vor jeder Messreihe wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierung durchgeführt, wobei der Kalibrierbereich (bis maximal 100 ng/l) jeweils an die Quecksilber-Konzentrationen in den Analysenproben angepasst wurde. Um das Risiko von Interferenzen durch hohe Salpetersäure-Konzentrationen zu minimieren, erfolgten alle Messungen an verdünnten Absorptionslösungen sowie unter Verwendung eines Goldkolektors. Zur Qualitätssicherung (Bewertung der Richtigkeit der erhaltenen Analyseergebnisse) wurden in jeder Messreihe Kontrollproben analysiert, zu deren Herstellung andere zertifizierte

In einer Versuchsreihe erfolgten Messungen zur Quecksilberemission. Hier der schematische Versuchsaufbau: Im Klimaschrank befindet sich der Exsikkator mit Spiegelprobe (D). Nachdem sich die Luft darin 24 Stunden lang mit Quecksilber angereichert hat, wird der Exsikkator auf der einen Seite über ein Ventil geöffnet. An ihn ist eine mit 100 ml Salpetersäure (33%) gefüllte Gaswaschflasche mit Fritte (C) angeschlossen. Das Quecksilber der Luft reichert sich nun in dieser Lösung an. Anschließend strömt die Luft durch zwei Gaswaschflaschen, eine leere als Überlaufschutz (B) und eine mit Natriumhydroxid und Aktivkohlefilter gefüllte (A). Von der Gaswaschflasche (A) wird die Luft über den Durchflussregler und die Gasuhr zur Pumpe und letztendlich zur Abluft geführt. Die Leistung der Pumpe beträgt ca. 6 l/min. Der Gasdurchfluss wurde auf 0,45 l/min (27 l/h) eingestellt. Die Schlauchverbindungen bestehen aus Polyethylen (PE).

Für die Analysen der Absorptionslösungen kam ein Atomfluoreszenzspektrometer (AFS) zum Einsatz.





6 Analysenergebnisse in logarithmischer Darstellung zur Emission von Quecksilber aus neuen (N) und historischen (H) Zinnamalgalmspiegeln, ohne und mit Glashinterlegung (G) und den Absorbermaterialien Gold besputtertes Papier (Au), Jodkohle (JC) und Mercurisorb® (Mer).

Quecksilber-Monoelementlösungen als im Falle der Kalibrierproben verwendet wurden. Auf Grundlage dieser Vergleichsanalysen kann von einer Unsicherheit der Messergebnisse von weniger als 5% ausgegangen werden.

#### Optimierung der Versuchsreihen

Zunächst erfolgten zahlreiche Versuchsreihen zur Optimierung des Versuchsaufbaus, der Versuchsdauer und der analytischen Auswertung. Dabei wurden die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse durch Zusätze von KBr/KBrO<sub>3</sub>-Lösungen zur Stabilisierung des in der Salpetersäure gelösten Quecksilbers verbessert. Auch wurde die Verdünnung der Messlösungen für die Analyse optimiert. Die Bestimmung der Quecksilberemission aus neuen und historischen Zinnamalgalmspiegeln erfolgte unter reproduzierbaren Bedingungen sowohl durch Wiederholungsmessungen an einem Spiegel als auch durch Messung an unterschiedlichen Spiegeln gleicher Abmessungen. Die Analysenergebnisse wurden auf den tatsächlich durch die Salpetersäurelösung gepumpten, mit Quecksilber angereicherten Luftstrom normiert.

#### Ergebnisse der Versuchsreihen

In Tabelle 2 sind beispielhaft einige Ergebnisse der Emission von Quecksilber aus neuen (N) und historischen (H) Spiegeln zusammengestellt. Generell zeigte sich, dass die Emission von Quecksilber

aus neuen Zinnamalgalmspiegeln etwa um den Faktor 10 geringer ist als die Emissionswerte aus historischen Spiegeln. Schäden durch Alterungsprozesse und die damit verbundene Korrosion der Zinnamalgalmschicht führen zu einer Freisetzung und damit erhöhten Abgabe von Quecksilber aus dem Spiegel. Bei den gemessenen Werten handelt es sich um relativ hohe Quecksilberkonzentrationen, allerdings muss man berücksichtigen, dass diese unter Versuchsbedingungen im Klimaschrank bei 40°C im Exsikkator und damit unter zeitraffenden Bedingungen gemessen wurden.

#### Möglichkeiten der Emissionsminderung von Quecksilberspiegeln

Eine Quecksilberemission in die Umgebung sollte ganz oder zumindest deutlich verringert werden. Dafür gibt es unterschiedliche Konzepte. Zum einen ist eine »Kapselung« der Spiegellrückseite mit Hilfe einer für Quecksilberdampf undurchlässigen Schicht denkbar. Zum anderen können Quecksilberdämpfe mit Hilfe von Absorptionsmaterialien gebunden werden. Im Rahmen der Versuchsreihe wurde Glas zur Kapselung der Spiegellrückseiten ausgewählt und die Eignung bzw. Wirksamkeit unterschiedlicher Absorptionsmaterialien getestet. Grundsätzlich gibt es mehrere Materialgruppen, die Quecksilber binden. Im Hinblick auf die Quecksilberaufnahme Kapazität, das Alterungsverhalten des Absorbers, dem Aufnahmevermögen über längere Zeit, den Möglichkeiten zur Reversibilität und der praxisnahen Umsetzung wurden Jodkohle, Mercurisorb® und mit Gold bedampftes Papier ausgewählt. Zum Schutz des Spiegels wurde festgelegt, dass kein direkter Kontakt des Absorbermaterials mit dem Spiegelbelag hergestellt werden darf, denn sonst kann Quecksilber aus dem Zinnamalgalg direkt mit dem Absorber reagieren, was eine Zerstörung des Spiegels zur Folge hätte.

#### Verkapselung durch Glas

Die Rückseiten der Spiegelproben wurden mit 2 mm dünnen Flachglasscheiben in unterschiedlichen Verfahren und unterschiedlichen Klebmitteln verklebt. Aus konservatorischer Sicht kam eine Klebung über die gesamte Glasoberfläche nicht in Frage, weswegen nur die Kanten verbunden wur-

Tabelle 2 Ergebnisse der Versuche zur Quecksilberemission aus neuen und historischen Zinnamalgalmspiegeln mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS). Na, Nb, Nc bezeichnen neue Spiegel, Hb, Hd, He historischer Spiegel.

Versuch	Spiegel	Anreichern [h]	Pumpen [h]	Durchflussrate [l/h]	Hg-Konzentration in 100 ml HNO <sub>3</sub> [ng]	Hg-Konzentration pro gepumpten Liter Luft [ng/l]
Na	20	24,00	5,00	27,40	193	1,4
Nb	20	24,00	5,00	28,90	346,3	2,4
Nc	20	24,00	5,00	29,40	344,9	2,3
Ha	H1	24,00	5,00	31,10	4290,0	27,6
Hd	H1	24,00	5,00	30,60	3510,0	22,9
He	H1	24,00	5,00	32,10	3070,0	19,1



den. Diese Kanten weisen bei gealterten Spiegeln Gebrauchsspuren auf, wie beispielsweise Abplatzungen und Fehlstellen. Da also von glatten Schnittkanten nicht auszugehen ist, wurden auch Modellspiegel mit gekröselten Glaskanten untersucht. Für die Verklebung der Kanten kamen mit Araldit 2020 bzw. Paraloid B72 getränktes Japanpapier, das Acetatsilikon »saBesto« (Fa. Würth), die 2-Phasen-Acryl-Dispersion »Setta-cryl weiß« (VFG – Verbund Farbe und Gestaltung GmbH), das Alkydharz »Buntlack« (Fa. Faust) sowie ein brauner Acrylharz zum Einsatz.

#### Absorbermaterialien

Jodkohle und Mercurisorb® können über den Handel bezogen werden und liegen in feinkörniger Form vor. Die Körnungen wurden jeweils auf eine selbstklebende Papierfläche gestreut, so dass eine gleichmäßig belegte Absorberfläche in der Größe der Spiegelfläche 10 x 10 cm<sup>2</sup> entstand. Der Goldabsorber wurde durch sputtercoating (Scancoat 6, Fa. EDWARDS) von Gold auf säurefreies, alterungsbeständiges Museumspapier mit den Abmessungen 5 x 5 cm<sup>2</sup> hergestellt. Die Dicke der Goldschicht betrug ca. 180–200 nm. Die 10 x 10 cm<sup>2</sup> große Absorberfläche setzte sich aus jeweils vier Papierteilen zusammen. Diese wurden auf einem Glasrahmen in einem Abstand von ca. 1 cm über der Zinnamalgalmschicht des zu untersuchenden Spiegels positioniert.

#### Ergebnisse zum Emissionsschutz

Die Messungen der Quecksilberemission gekapselter Spiegel erfolgte analog zu dem oben beschriebenen Aufbau (Abb. 4). Auch hier untersuchte man neue und historische Quecksilberspiegel. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen sind in Abbildung 6 zusammengestellt. Wieder weisen historische Zinnamalgalmspiegel eine signifikant

höhere Quecksilberemission auf als neue Quecksilberspiegel (vgl. N und H). Die Emissionsraten lassen sich durch eine rückseitige Kapselung der Spiegel durch die Verklebung mit einer Glasscheibe reduzieren (vgl. NG und HG). Allerdings ist die Quecksilberemission des historischen Spiegels auch in diesem Fall noch deutlich höher als die des ungekapselten neuen Spiegels. Die Spiegellrückseite ist zwar durch die Glasscheibe luftdicht verschlossen, die Randverklebung ist jedoch für das Quecksilber durchlässig, so dass nur eine geringe Emissionsminderung mit diesem Verfahren erreicht werden kann. Eine deutliche Verringerung wird dagegen mit Gold besputtertem Papier, Jodkohle und Mercurisorb® als Absorbermaterialien erreicht (NAu, HAu, HJC, HMer). Die Wirksamkeit dieser Methode ist sowohl am neuen als auch am historischen Spiegel nachgewiesen worden (vgl. NAu und HAu). Die so erreichten Emissionswerte liegen im bzw. unter dem Bereich des Grenzwertes für Quecksilber in der Innenraumluft und sind somit als sehr gering zu bewerten.

Mit Gold besputtertes Papier ist im Vergleich zu den feinkörnigen Absorbermaterialien Jodkohle und Mercurisorb® besser anwendbar, insbesondere bei der Vermeidung eines direkten Kontaktes zwischen Zinnamalgalmschicht und Absorber. Durch das Sputtern von Gold auf Papier können zudem Absorptionsflächen entsprechend der Spiegelgröße hergestellt werden.

#### Überführung in die Restaurierungspraxis

Um die Tauglichkeit des Verfahrens für die Praxis zu testen, wurde ein Modellspiegel hergestellt. (Abb. 7) Im Rahmen einer Langzeitstudie werden die Stabilität des Absorbers und Wechselwirkungen mit der Amalgamschicht beobachtet. Ergebnisse dieser Langzeitstudie sind in fünf bis zehn Jahren zu erwarten.

7 Historischer Spiegel aus Zinnamalgalg mit Rahmen, an dem die Versuchsergebnisse zur Reduzierung der Quecksilberemission in die Praxis überführt wurden.

8 Hinterlegung von mit Gold besputtertem Papier als Quecksilberabsorber auf dem historischen Spiegel. Darüber liegt der originale Rückseitendeckel.



Für diesen Modellspiegel wurde als erste Lage auf das Amalgam eine Schutzschicht aus einem textilen Polyethylen-Vlies (Tyvek®) gelegt. Diese Schicht sollte Unebenheiten ausgleichen und den notwendigen Abstand zum Absorber gewährleisten. Darauf befindet sich der Absorber (das mit Gold besputterte Papier). Die mit Gold bedampfte Seite muss dabei der Zinnamalgschicht abgewandt sein, so dass kein direkter Kontakt zwischen Zinnamalgschicht und Gold entstehen kann. Falls kein anderer Rückseitenschutz vorhanden ist, ist zum Schutz vor mechanischen Einflüssen eine abschließende Schicht Tyvek® empfehlenswert. Der Modellspiegel wurde zusätzlich mit dem originalen Rückseitendeckel wieder verschlossen. (Abb. 8)

#### In situ Messungen im Museum

In vielen Museen gibt es Spiegelkabinette oder Säle mit reichhaltiger Ausstattung an historischen Spiegeln. Häufig sind diese Spiegel in kostbare vergoldete Rahmen gefasst. Da bisher keine Daten für solche Spiegelkabinette vorliegen, wurden Messungen zur Quecksilberemission mit der oben beschriebenen Methode in Räumen des Neuen Palais in Potsdam durchgeführt. Eine große Anzahl von historischen Quecksilberspiegeln befindet sich im Konzertzimmer von Friedrich dem Großen (Raum 211). Außerdem werden in einem Depotraum nicht eingebaute Spiegel und Reste gelagert. In diesen beiden Räumen wurden Luftproben zur Bestimmung der Quecksilberemission entnommen. Im Konzertzimmer befinden sich sieben Quecksilberspiegel mit einer Gesamtfläche von ca. 43 m<sup>2</sup> bei einer Raumgröße von ca. 600 m<sup>3</sup>. Der Raum war vor und während der Probenahme geschlossen und für Besucher nicht zugänglich. Im Depot befinden sich Spiegel mit einer Fläche von ca. 15 m<sup>2</sup> bei einer Raumgröße von ca. 15 m<sup>3</sup>.

Die Entnahme und Analyse der Proben erfolgte analog zu den oben beschriebenen Versuchen im Labor. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 zusammenfassend dargestellt. Die gemessene Emission von Quecksilber im Raum 211 ist mit 0,007 ng/l

als sehr gering einzuschätzen. Der von der WHO empfohlene Grenzwert ist um den Faktor 50 höher (0,35 ng/l)<sup>9</sup>. Selbst im Depotraum wird dieser Grenzwert nicht erreicht. Die Quecksilberkonzentration im Depot ist etwa um den Faktor 3 höher als im Konzertzimmer. Raumvolumen zu Spiegelfläche sind hierbei sicherlich ebenso zu berücksichtigen wie der Luftwechsel in den Räumen, zu dem keinerlei Messwerte vorliegen. Die Quecksilberwerte des historischen Spiegels (H/Au) mit Absorber sind deutlich höher als die Ergebnisse der Raumluftmessungen, liegen aber auch unter dem von der WHO empfohlenen Wert.

Es bleibt festzustellen, dass auch in einem Spiegelsaal des Neuen Palais in Potsdam eine (wenn auch sehr geringe) Quecksilberemission nachweisbar ist. Die vergoldeten Rahmenkonstruktionen sind möglicherweise auch ideale Absorber für elementares Quecksilber. Der analytische Nachweis von Quecksilber in der Goldschicht des Rahmens mit Hilfe einer zerstörungsfreien Analyse-methode wie z. B. dem mobilen Röntgenfluoreszenz Gerät Tracer II-SD ist bisher jedoch noch nicht gelungen.

#### Präventive Maßnahmen

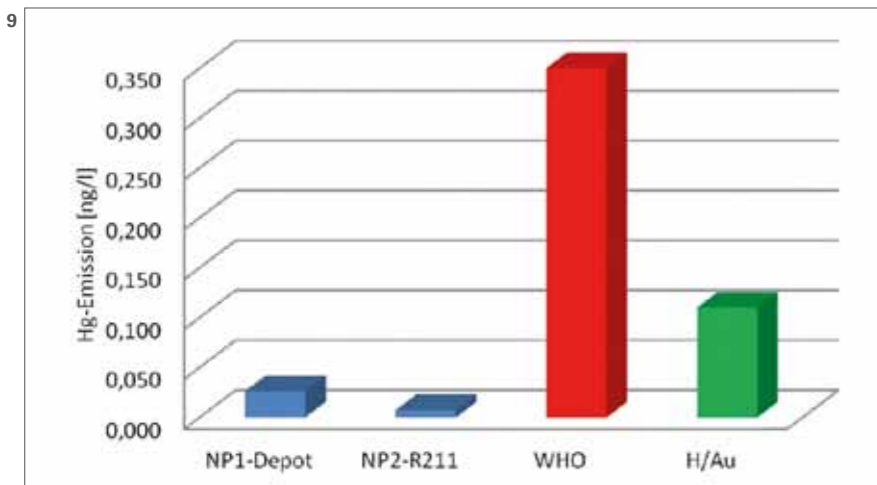
Die Korrosion des Zinnamalgs führt im Zusammenhang mit der Quecksilberemission zu einer nichtreversiblen Schädigung der Zinnamalgschicht, in deren Verlauf sich die Spiegelfläche verfärbt und Quecksilberkügelchen sich im Rahmen anreichern. Um bei schon sehr stark geschädigten Spiegeln ein Herausfallen dieser Ablagerungen und damit eine Quecksilberkontamination des Raumes zu verhindern, können Absorbermaterialien wie Mercurisorb® und/oder Stäbe aus Zinn oder Zink in die gefährdeten Bereiche der Rahmenkonstruktion integriert werden. Freies Quecksilber wird von diesen Materialien gebunden und könnte so langfristig fachgerecht entsorgt werden. Im Fall von wandfesten Einbauten wird ein Auffangschutz für Quecksilber im Boden- bzw. Rahmenbereich empfohlen. Als Absorber sind auch hier Jodkohle, Zink und Mercurisorb® geeignet. Dabei ist ausdrücklich der Kontakt zwischen Absorbermaterial und Spiegel zu vermeiden, es könnten sonst irreversible Schäden verursacht werden! Diese Schutzkonzepte wurden in der Restaurierungspraxis bisher noch nicht umgesetzt, daher kann man auch auf keine Erfahrungen zurückgreifen. Anfragen aus Museen zeigen jedoch, dass gerade die Kontamination von Räumen durch herausfallendes Quecksilber ein nicht zu unterschätzendes Problem sein kann.

#### Danksagung

Für die finanzielle Förderung des Projektes danken wir der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen »Otto von Guericke e.V.« (AiF),

9

Quecksilber-Emissionsmessungen in den beiden Räumen im Neuen Palais in Potsdam. NP1-Depot bezeichnet den Depotraum, NP2-Raum 211 das Konzertzimmer. Die Ergebnisse wurden bei Raumtemperatur ermittelt. Zum Vergleich ist hier ein historischer Spiegel mit Goldabsorber (H/Au, Analyse unter Laborbedingungen bei 40°C/50% r.F.) und der von der WHO empfohlene Grenzwert für Quecksilber in der Innenraumluft (WHO) daneben gestellt.



#### Zu den Autoren

##### Manfred Torge

ist promovierter Werkstoffwissenschaftler und arbeitet seit 1991 in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) als Projektleiter zahlreicher Vorhaben zur Konservierung und Restaurierung von historischen Glasmalereien und anderen Projekten im Bereich der Kulturguterhaltung.

##### Sonja Krug

ist Diplom-Restauratorin. Sie studierte Konservierung und Restaurierung an der TU München und arbeitet seit 2007 in der BAM im Fachbereich Naturwissenschaftliche Methoden der Kunst- und Kulturgutanalyse. Sie bearbeitet Projekte zur Innenraumbelastung und Kontamination in Museen, Archiven und Depots.

##### Michael Bucker

ist promovierter Werkstoffwissenschaftler. Er leitet und bearbeitet seit 2000 in der BAM Projekte, in denen sowohl neue Materialschutzkonzepte für Glas, Holz und Metall getestet als auch Materialentwicklungen in Zusammenarbeit mit mittelständischen Unternehmen im Rahmen von AiF-Projekten durchgeführt werden.

##### Ines Feldmann

ist Dipl.-Ing. (FH) für Laboratoriumstechnik und seit 2000 an der BAM für mikroskopische Untersuchungen von Materialien sowohl mit Lichtmikroskop als auch im Elektronenmikroskop XL 30 ESEM (FEI) zuständig.

##### Holger Scharf

ist promovierte Chemiker. Er arbeitet seit 1992 in der BAM. Seine Arbeitsschwerpunkte liegen in der Herstellung von Referenzmaterialien und der Validierung von Prüfverfahren für die Bestimmung von anorganischen Schadstoffen in umweltrelevanten Materialien.

##### Heike Witthuhn

ist Chemielaborantin und seit 1991 in der BAM tätig. Sie besitzt langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Elementanalytik umweltrelevanter Materialien mit Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrometrie.

#### Kontakt:

Dr.-Ing. Manfred Torge, Dr.-Ing. Michael Bucker, Dipl.-Ing. Ines Feldmann: Fachbereich 4.2 »Materialien und Luftschadstoffe«;  
Dr. rer. nat. Holger Scharf, Fachbereich 1.6 »Anorganische Referenzmaterialien«;  
Heike Witthuhn, Fachbereich 1.1 »Anorganische Spurenanalytik«, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin.  
Dipl.-Rest. Sonja Krug, Fachbereich 4.5 »Naturwissenschaftliche Methoden der Kunst- und Kulturgutanalyse«, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 44–48, 12203 Berlin.

##### Christoph Sander

ist Glasmalermalermeister und arbeitet seit 1985 im Bereich Glasrestaurierung. Sein Spezialfachgebiet ist die Neuanfertigung und Restaurierung von Spiegeln. Darüber hinaus nahm er u.a. an Forschungsprojekten zum korrosiven Verhalten von Quecksilberspiegeln teil.

Kontakt: Spiegelmanufaktur Paderborn; Glasmalerei Peters Paderborn, Am Hilligenbusch 25, 33098 Paderborn.

Berlin (Förderkennzeichen: KF0133713 PK 6 und KF 0396301 PK6).

Dank der freundlichen Unterstützung von Kustodin Dr. Käthe Klappenbach und der Restauratorin Uta Scholz waren die Messungen im Neuen Palais in Potsdam möglich.

#### Anmerkungen

<sup>1</sup> Ferdinand Cremer, »Die Fabrikation der Silber- und Quecksilber-Spiegel oder Das Belegen der Spiegel auf chemischem und mechanischem Wege«, Wien – Leipzig: Hartlebens Verlag, 1922.

<sup>2</sup> Per Hadsund, »The tin-mercury mirror: its manufacturing technique and deterioration processes« in: Studies in conservation, v.38, Nr. 1, 1993, S. 3–16.

<sup>3</sup> Heike Bronk et al., »Das Merseburger Spiegelkabinett«, in: RestauRO, Nr. 7, 1999, S. 506–509.

<sup>4</sup> Ingeborg Krüger, »Die Glasspiegel im Mittelalter: Fakten, Funde und Fragen«, Bonner Jahrbücher, v. 190, 1990, S. 233–319.

<sup>5</sup> Mark Spoerer, Adalbert Busl, Heinz W. Krewinkel, »500 Jahre Flachglas, 1487–1987. Von der Waldhütte zum Konzern«, Detmold 1997, S. 76.

<sup>6</sup> E. Chr. Vaupel, »Justus von Liebig und die Glasversilberung«, Praxis der Naturwissenschaften. Chemie Bd. 15, Heft 5, 1991, S. 22–29.

<sup>7</sup> Gerhard Glaser, »Das Grüne Gewölbe im Schloss zu Dresden« Dresden: E.A. Seemann Verlag, 2006, S. 144–149.

<sup>8</sup> Steffen Noack, SPIEGELART, www.spiegelart.de.

<sup>9</sup> B. Link, »Richtwerte für die Innenraumluft – Quecksilber«, Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz, Nr. 2, 1999, S. 168–174.

<sup>10</sup> Boaz Paz, »Die simultane Bestimmung von Quecksilber-, Arsen- und Selenpezies mit der ICP-AES nach deren Abtrennung aus der Luft mit der Chromatomembran-Methode«, Dissertation Freie Universität-Berlin, 2003.

<sup>11</sup> Kerstin Fränkler-Balhorn, Christoph Sander; DBU-Abschlussbericht »Modellhafte Untersuchungen an national wertvollen historischen Quecksilberspiegeln am Beispiel des Grünen Gewölbes/Dresden und des Merseburger Spiegelkabinetts/Berlin«, 2002 AZ 15499.

<sup>12</sup> Herrera L. K., Duran A., Franquelo M. L., Jimenez de Haro M. C., Justo Erbez, A. Perez-Rodriguez, J. L., »Studies of deterioration of the tin-mercury alloy within ancient Spanish mirrors«, Journal of Cultural Heritage, Nr. 9, 2008, e41–e46.

#### Abstract

##### Volatile Mercury

##### Mercury Emissions from Historical Amalgam of Tin Mirrors

The invention of the cast-glass rolling process in the second half of the 17th century in France made it possible to produce larger mirror surfaces than had previously been possible. These so-called mercury mirrors were coated with amalgam of tin. Although such mirrors have been preserved, they are to in many cases damaged. When restorers handle amalgam of tin mirrors, they have to follow strict safety precautions. Often there are little balls of mercury in the frames of the mirrors, which fall out when the frames are opened and may release hazardous mercury. As part of a research and development project, the mercury emissions from amalgam of tin were measured and ways to reduce these emissions were developed. **Keywords:** mercury mirrors, mercury emissions, air pollutants, room pollution, composition of glass