

接触引起的奇怪腐蚀化合物: 博物馆展品上玻璃引起的金属腐蚀综述 (GIMME)

格哈德·艾格特

德国斯图加特国家艺术与与设计学院保护科学研究所 70191

摘要: 许多文物是由玻璃与金属接触而成的。通过与吸收的水进行离子交换,在玻璃表面形成碱性水膜。它们含有钠和/或钾、氢氧化物和碳酸盐(吸收二氧化碳)离子。这些电解质在与金属接触时会引起腐蚀。令人惊讶的是,这一现象只有在过去二十年中,斯图加特的研究才得以实现。同时,在一些遗产收藏中检测到大约350个受影响的对象。由于特殊的电解质,通常会形成不寻常的腐蚀产物。通过现代X射线粉末衍射数据评估,可以确定其中三种未知的结构和公式。一个例子是在玻璃罐的白铅盖上检测到的碱性碳酸钾铅, $\text{KOH} \cdot 2\text{PbCO}_3$ 。已知结构的钠类似物在空心玻璃球中被发现,空心玻璃球内有熔化的铅。铜镍钴酸盐 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是铜合金与苏打溶液接触后的腐蚀产物(此处:玻璃降解)。暴露于醋酸排放物(例如木材)中,它会转化为迄今尚未确定结构的醋酸铜碳酸钠。无处不在的污染物甲醛在玻璃降解提供的碱性介质中直接与甲酸盐反应。因此,在与玻璃接触的铜合金上,甲酸盐很常见:50%的情况下为 $\text{Na}_4\text{Cu}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 33%的情况下是 $\text{Cu}_2(\text{HCOO})(\text{OH}-x\text{Cu}_x)_6(\text{HCOO})_8(\text{OH})_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。还有许多其他腐蚀产物,例如,含有锌和羧酸盐,有待进一步表征。预防性养护需要通过干储存(不低于35%rH)来减缓腐蚀。需要通过仔细选择用于储存、展示和保护的材料来避免污染物。

关键词: 碳酸铜; 甲酸盐; 玻璃引起的金属腐蚀; GIMME公司; 遗产对象; 碳酸铅; 甲酸锌

Curious Corrosion Compounds Caused by Contact: A Review of Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits (GIMME)

Gerhard Eggert

Institute of Conservation Sciences, State Academy of Art and Design, 70191 Stuttgart, Germany

Abstract: Many heritage objects consist of glass in contact with metals. By ion exchange with absorbed water, alkaline aqueous films are formed on the glass surface. They contain sodium and/or potassium, hydroxide, and carbonate (uptake of carbon dioxide) ions. These electrolytes induce corrosion while in contact with metal. Surprisingly, this phenomenon has only been realised by research in Stuttgart in the last two decades. About 350 affected objects were detected in the meantime in a number of heritage collections. Because of the special electrolytes, unusual corrosion products are often formed. The unknown structure and formula of three of them could be determined by modern X-ray powder diffraction data evaluation. One example is the basic potassium lead carbonate, $\text{KOH} \cdot 2\text{PbCO}_3$, detected on a pewter lid of a glass jug. The sodium analogon of already known structure was found in hollow glass balls mirrored on the inside with molten lead. Chalconatronite, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, is known as a corrosion product of copper alloys in contact with soda solutions (here: from glass degradation). Exposed to acetic acid emissions (e.g., from wood), it transforms to a sodium copper acetate carbonate of hitherto undetermined structure. The ubiquitous pollutant formaldehyde reacts directly to formate in the alkaline medium provided by glass degradation. On copper alloys in contact with glass, formates are, therefore, frequent: $\text{Na}_4\text{Cu}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50% of all cases and in 33% $\text{Cu}_2(\text{HCOO})(\text{OH})_3$. Zinc (from brass) forms $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{Cu}_3(\text{Zn}1-$

$x\text{Cu}_x)_6(\text{HCOO})_8(\text{OH})_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. There are a number of other corrosion products, e.g., containing zinc and carboxylates awaiting further characterisation. Preventive conservation needs to slow down corrosion by dry storage (not lower than 35% rH). Pollutants need to be avoided by careful selection of materials for storage, display, and conservation.

Keywords: Copper carbonates; Copper formates; Glass-induced metal corrosion; GIMME; Heritage objects; Lead carbonates; Zinc formates

1. 简介

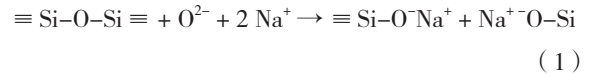
传统的腐蚀科学对腐蚀速率感兴趣。事情不同了在遗产科学中: 遗产物品的腐蚀速度很慢(几乎没有例外), 并且在大气、土壤或水中发生了数千年或数百年的时间。博物馆环境中的腐蚀通常需要几十年或至少几年的时间。因此, 遗产科学很少研究速率(动力学), 而是研究腐蚀产物(热力学)。作为对象“传记”的一部分, 它们可以提供发生在它们身上的事情的线索。此外, 即使对历史材料的腐蚀进行了250年的研究, 仍有新的产品和机制有待发现。本文回顾了斯图加特国家艺术与科学学院保护科学研究所(Institute of Conservation Sciences of Stuttgart State Academy of Art and Design)研究的博物馆展品(GIMME)上的玻璃诱发金属腐蚀产物。GIMME的典型情况是与玻璃接触区的金属腐蚀, 通常金属上没有其他地方。从2006年到2012年, 仅发现了13个相关天体^[1-2]。在安德烈·费舍尔(Andrea Fischer)的深入博士研究期间, 人数大幅增加^[3]。个别化合物的案例发表在一系列论文《当玻璃和金属腐蚀在一起时I-VII》(见参考文献)中。现在, 对40多个收集的350个物体中的大约500个样品进行了分析, 提供了GIMME现象的一般概述。最近, 其他研究人员也发布了GIMME腐蚀产品标识^[4-6]。

2. 腐蚀因素及其调查

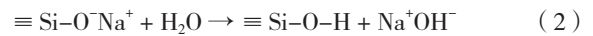
大气金属腐蚀需要氧气和湿度, 两者都由空气提供, 还有电解质。因此, 纯水的自解离和电导率非常低。与空气中的二氧化碳(目前为420 ppm)相平衡, 生成一些碳酸, 生成碳酸氢和氢离子(pH约5.6); 电导率增加了, 但仍然很低。酸性污染气体, 如 SO_2 和 NO_x , 形成硫酸盐和硝酸盐离子, 可增加离子强度。直到2010年^[1], 金属展品腐蚀中离子的另一个重要来源才得以实现: 降解历史玻璃与其碱性表面膜的接触。

2.1 玻璃作为电解液来源

石英(SiO_2)作为玻璃网络的形成者, 由牢固的Si-O键, 因此其熔点超过了历史上燃煤或木材燃烧炉的熔点。玻璃生产必须添加网络改良剂, 如助熔剂苏打(Na_2CO_3)或钾盐(K_2CO_3)或稳定剂, 如石灰(CaCO_3)。它们在加热时释放 CO_2 和 O^{2-} 来自剩余氧化物的阴离子攻击网络中的路易斯酸硅(+IV)和剪刀式氧桥。如果是苏打水, 可以写为:



在正常湿度下, 玻璃被大约三层水覆盖[7]。当与地表水发生离子交换时, 玻璃表面趋于碱性:



玻璃表面膜提供 Na^+ 和/或 K^+ 和 OH^- 用于进一步反应的离子。

在金属腐蚀化合物中, 氧化物(O^{2-})当氧化物热力学上比氢氧化物更稳定时, 就会形成离子, 例如^[8]:



玻璃上的碱性膜吸收大气中的二氧化碳

形成碳酸盐离子(CO_3^{2-})。由于镁和碳酸钙在 $\text{pH}>7$ 时非常不溶, 碱性膜中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (来自稳定剂)浓度很低, 因此不会进入金属腐蚀产物。这种情况对于暴露在酸雨(pH 4.6)中的教堂窗户来说是不同的, 在那里, 石膏和其他硫酸盐出现在风化壳中, 碱化合物被冲走。尽管在铜合金的室外腐蚀中, 硫酸盐(如褐铁矿)占主导地位, 但在GIMME室内腐蚀产品中未检测到硫酸盐。硝酸盐也是如此。硝酸盐, 如碱性硝酸铜rouaite和gerhardtite, 通常在非人工老化金属的大气腐蚀中很少发现。

羰基污染物在博物馆物品的腐蚀反应中起着重要作用^[9]。它们包括 C_1 和 C_2 烷酸和醛类: 甲酸(IUPAC: 甲酸)和乙酸(IUPAC: 乙酸)以及甲醛(IUPAC: 甲醛, H_2CO)和乙醛(IUPAS: 乙醛, CH_3CHO)。木材和木制品是这些污染物的主要来源^[10]。它们以甲酸盐(甲酸盐, HCOO^-)和乙酸盐(乙酸盐, CH_3COO^-)的形式并入腐蚀产物中)。碱性玻璃膜能够吸收醛类, 并通过碱催化的Cannizzaro反应将其直接转化为相应的酸(无中间吸附和氧化步骤):



挥发性甲醇(CH_3OH)是在该歧化反应中共同产生的, 最近已被检测到^[11]。由于甲醛是一种无处不在的空气污染物, 来源于多种来源^[12], 而且博物馆的物品在几十年或数百年中都会接触到甲醛, 所以甲醛会被收集在电影中。因此, 甲酸盐通常作为阴离子在玻璃表面上占主导地位^[13], 并进入金属腐蚀产物也就不足为奇了。

当金属试片(浸泡在碳酸碱溶液中, 然后干燥)暴

露于甲醛溶液的蒸汽中时, 在干燥器实验中可以成功地再现玻璃引起的金属腐蚀^[14]。

从橡木中释放出的醋酸的腐蚀作用早已为博物馆所知。自然历史收藏中发现的以碳酸钙(方解石或文石)为基础的材料(贝壳、鸡蛋、珍珠等)容易发生含醋酸盐的风化(“拜恩病”), 许多化合物的特征已经确定^[15]。乙酸作为甲酸被玻璃膜吸收并中和, 为进一步反应提供乙酸离子。

2.2 倾向于GIMME的金属

古代和中世纪欧洲已知七种金属, 它们与一周中的日子和可移动的天体相一致: 金(Au)、银(Ag)、铁(Fe)、汞(Hg)、锡(Sn)、铜(Cu)和铅(Pb)。汞(存在于火焰镀金层中)、金和银对于GIMME腐蚀来说太贵了。然而, 历史上的银总是含有至少百分之几的生产铜或有意合金化以增加硬度。铜在此类合金中优先腐蚀; 因此, 在银上只发现了铜化合物。锡和铁在腐蚀过程中形成非常稳定的氧化物/氢氧化物; GIMME研究期间未发现含有其他离子的特定化合物。众所周知, 铅有利于碱性碳酸盐的腐蚀, 但在碱性碳酸盐中, 含有Na⁺或K⁺的化合物+

可以形成(见下文)。与玻璃接触的铜及其合金(黄铜、青铜)经常出现接触腐蚀; 最常见的是形成甲酸盐。这也适用于黄铜中的锌。GIMME尚未调查纯锌(自18世纪以来在欧洲得到认可)和其他锌合金。镍或镉等现代金属也是如此。

2.3 玻璃与金属接触的历史文物

许多类型的文物都是由与金属接触的玻璃组成的。

2.3.1 熔断触点

当玻璃(如搪瓷)直接熔融到金属上时, 可实现最紧密的接触。早期不稳定的利木赞涂漆瓷漆特别容易受到玻璃诱导金属腐蚀的影响, 但也发现了瓷釉室和瓷釉盖层上的腐蚀实例。玻璃图形通常熔合在金属丝支架上, 显示金属外露时裂纹中的腐蚀。

2.3.2 紧密机械接触

其他物体通过机械压力实现紧密接触: 金属镶嵌玻璃器皿、镶嵌在玻璃框中的玻璃宝石(通常见于民间珠宝)、金属盖眼镜(带金属零件的玻璃框微缩模型或匕首模型、手表)、金属镜片(眼镜、光学仪器)、黄铜玻璃水准仪、矿灯和电灯泡。

2.3.3 接触不良

触点也可能松动, 如金属线上的玻璃元件(如珠子)。经常玻璃元件的损失是由于传统婚冠、圣骨匣和圣诞树饰品上的细丝完全腐蚀造成的。只有在这些物体中,

才能通过使用涂层(Paraloid B-72适用于两种材料)或塑料分离层来禁止金属和玻璃之间的接触。

2.3.4 无直接接触

玻璃引起的金属腐蚀是由以下原因引起的液体电解质介导的玻璃降解。此类电解质具有一定的流动性。因此, 当水滴从金属支架上的容器上滴下或从下面金属上的盖玻片滴下时, 也可以在直接接触区外观察到腐蚀。

2.4 分析鉴定方法

在斯图加特, 化合物的鉴定主要使用拉曼显微镜, 但也使用了扫描电子显微镜(EDX-SEM)中的能量色散x射线光谱和x射线粉末衍射(XRPD)(实验细节见^[16])。衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)也可用于化合物^[5]的鉴定。Marchetti等人^[6]展示了新型光学光热红外(O-PTIR)光谱的实用性, 该光谱允许在亚微米尺度上无创地获得高空间分辨率的化学信息, 而不需要样品制备。光谱结果与传统FTIR相当。

现代高精度XRPD技术在表征未知化合物方面取得了突破。马克斯·普朗克固体研究所的精密数据评估方法甚至可以从粉末^[17]中确定对称性较低的复杂晶体结构; 单晶不再是强制性的。化合物的化学公式是根据这种结构确定而自动得出的。

3. GIMME 腐蚀化合物

根据金属和阴离子的可用性, 玻璃诱发的金属腐蚀可形成许多腐蚀复合物。这些与存在的阴离子一起被系统化(碳酸盐或甲酸盐, 表1)。

表1 GIMME 化合物

Compounds	Formula	Ref.
Carbonates		
① Sodium lead carbonate hydroxide	NaPb ₂ (CO ₃) ₂ (OH)	[18]
② Potassium lead carbonate hydroxide	KPb ₂ (CO ₃) ₂ (OH)	[19]
③ Sodium dicarbonato cuprate(II) trihydrate	Na ₂ [Cu(CO ₃) ₂]·3H ₂ O	[20]
④ Sodium copper acetate carbonate hydrate	NaCu(CH ₃ COO)(CO ₃)·nH ₂ O	[3]
Formates		
⑤ Sodium copper formate hydroxide oxide tetrahydrate	Cu ₄ Na ₄ O(HCOO) ₈ (OH) ₂ ·4H ₂ O	[16]
⑥ Copper formate trihydroxide	Cu ₂ (HCOO)(OH) ₃	[3]
⑦ Zinc formate dihydrate	Zn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	[21]
⑧ Zinc copper formate hydroxide hydrate	Zn _{1-x} Cu _x (Zn _{1-x} Cu _x) ₂ (HCOO) _{2x} (OH) _{2(1-x)}} ·6H ₂ O 0 ≤ x ≤ 1	[22]
Uncharacterised Compounds		
Compounds containing Na, K, Cu, and/or Zn, often carboxylates		
		[3]

3.1 碳酸盐 ①-④

在一级近似中, 玻璃引起的金属腐蚀可以理解为碱碳酸盐溶液中的金属腐蚀。

3.1.1 NaPb₂(CO₃)₂(OH) ①

Kutzke等人^[23]在Oberwesel教堂铁晶格的白色底层中检测到①种而不是预期的碳酸铅(“铅白色”)作为颜料。他们引用了Auerbach和Pick^[24]的一份旧出版物, 该出版物表明, 在存在苏打溶液的情况下, 常见的腐蚀产物白钨矿和水镁石会转化为①。①确实可以作为铅箔上的腐蚀产物产生(图1)。



图1 在 Na_2CO_3 溶液中铝箔上生长的六角 $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ 晶体的FE-SEM BSE图像(照片: Dirk Kirchner)。

因此, 它被预测为GIMME腐蚀产物^[1]。虽然对铅摄像机玻璃窗玻璃的研究失败了, 但从五家博物馆收集到的16个样品中, 有来自新娘皇冠的空心玻璃球, 其内部有熔融的铅。

这些小饰物通常安装在铜线上, 铜线与玻璃接触时容易腐蚀。许多电线断裂, 导致玻璃饰品掉落并断裂。这允许对内部导线上的腐蚀产物进行取样(图2)。在19世纪东南亚漆佛雕像上的铅玻璃镜面元件上也发现了①^[25]。顺便说一句, 目前还发现了一种名为斜长石的表生矿物^[26]。



图2 新娘皇冠上破损的铅涂层玻璃球(照片: Stephanie Wümmers)。

3.1.2 $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ ②

用碳酸钾代替苏打作为溶剂生产的玻璃富含钾。在一种情况下, ②, ①的钾类似物可以与 SnO 和 PbCO_3 一起在啤酒罐的白钨(锡铅合金)支架上识别出来(图3)。在复制实验中, 将铅试样浸入② $\text{M K}_2\text{CO}_3$ 中也得到了②。水热合成制备的样品的XRPD数据允许解决晶体结构^[19]。

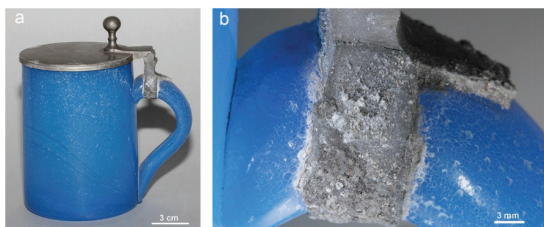


图3 (a) 钾玻璃啤酒壶, 约公元1800年, 库斯特桑姆隆根(Kunstsammlungen der Veste Coburg), (b) 铅锡合金的腐蚀。

3.1.3 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ③

二碳酸铜钠(II)三水合物③, 铜铜镍矿是一种称为铜镍镍矿的矿物, 当铜在苏打存在下腐蚀时形成, 例如在富含苏打的埃及土壤中或在用倍半碳酸钠进行保护处理时。因此, 它也作为GIMME腐蚀产物出现在约5%的玻璃降解作为碱源的所有情况下, 这并不奇怪^[20]。在巴洛克圣骨匣中的镶嵌宝石(图4)、金属上的珐琅、圣诞树装饰、玻璃纽扣、带铜线支架的玻璃人像、矿工灯和玻璃框的银币上发现了铜镍钴合金^[20]。在后一种情况下, 根据该化合物的原始出版物^[28], 腐蚀产物最初被鉴定为 $\text{Na}_3[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ICDD 00-28-1084^[27]。对其XRD峰列表、FTIR光谱和自身合成实验的评估证明, 该化合物仅为铜镍钴合金^[29]。因此, ICDD删除了该图表。



图4 1740年左右, 特格森修道院圣基里努斯教区圣基里诺和科尔比尼安圣骨匣玻璃圆形凸起造成的腐蚀, 编号83W17632。

3.1.4 $\text{NaCu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ④

Thickett和Odlyha^[30]在大英博物馆长期存放在橡木橱柜中的埃及青铜器上发现了④件。Paterakis^[31]的干燥器实验表明, 当暴露于乙酸时, 这很可能是③的转化产物。发现所有离子的量比相等; 热重分析指出一些结晶水和可能的氢氧化物^[30]。合成用于结构测定的纯粉末样品的实验迄今尚未成功。Fischer^[3]确定了四种GIMME案例, 其中化合物总是以混合物的形式出现, 例如, 在帽针上(图5)。

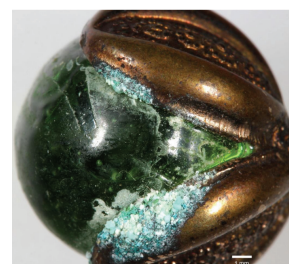


图5 带有GIMME腐蚀的帽销详图, Museumslandschaft-Hessen-Kassel, Inv.Nr.MHK-Sch58b, 包括④。

还有钾类似物的证据 (EDX-SEM: K, 无Na, 但拉曼光谱非常相似^[31])。

3.2 格式⑤ - ⑧

在没有玻璃接触的金属上很少发现甲酸盐作为腐蚀产物^[32]。然而, 由于甲醛污染和玻璃表面碱性膜中的Cannizzaro反应, 大多数分析的玻璃诱发金属腐蚀样品含有甲酸盐 (方程式 (4))。腐蚀可以在干燥器实验中进行模拟, 方法是浸泡在碱式碳酸盐溶液中的金属试样暴露, 然后干燥成甲醛蒸汽^[14]。

3.2.1 $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⑤

Trentelman等人^[33]首次描述并描述了一些古埃及、希腊、亚述和中国铜合金发现物 (无玻璃接触) 上的“新淡蓝色腐蚀产物”。根据他们的详细调查, 他们假设⑤是甲酸铜钠醋酸盐。我们可以通过XRPD测量确定晶体结构, 并得出公式 $\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}(\text{HCOO})_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[34], 这是一种碱性甲酸铜钠, 也含有氧化阴离子和水合水。在结构中, 不存在醋酸盐。离子排斥色谱法^[16]检测到的醋酸盐可能吸附在晶体表面。事实上, 通过将铜镍钴合金或金属试样浸入苏打溶液中, 使其与甲醛和甲酸蒸汽接触, 可以在不使用乙酸或乙酸的情况下生产该化合物^[34]。我们根据^[33]创造的异方镁石名称是甲酸铜钠醋酸盐^[35, 36]的缩写, 现已过时且不正确。

我们发现, 碱性甲酸铜钠5是最常见的GIMME腐蚀产物 (占有样品的50%), 主要使用 μ -拉曼光谱^[3]。其出现的例子包括玻璃与铜合金接触的各种历史文物 (见上文), 例如带有金属支架的玻璃容器 (图6)。Fischer等人^[16]报告了物体和图形的更多细节。

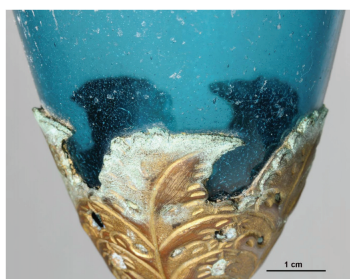


图6 19世纪中叶, Kunstsammlungen der Veste Coburg, 带有镀金铜底座的蓝色碗的腐蚀, 编号HA 557。

3.2.2 $\text{Cu}_2(\text{HCOO})(\text{OH})_3$ ⑥

甲酸铜三氢氧化物 (IUPAC名称; 俗称: 三羟基甲酸二铜) 是第二常见的GIMME腐蚀产物 (约占所有情况的33%^[31])。它经常与⑤ 这表明形成的条件必须相似。例如, 这两种甲酸铜都是在1954-1956年使用历史配方生产的一件珐琅祭坛画的复制品上发现的^[5]。在没有钠的钾盐玻璃上, ⑥ 当然是单独发生的。图7所示为镀金银

镶嵌的不稳定钾铜红宝石玻璃。

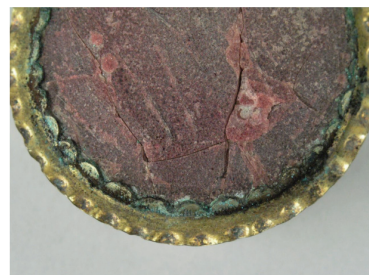


图7 6: 一个镀金的银色盒子, 上面镶着红宝石玻璃, 绿色拱顶德累斯顿IV169 (照片: R.Richter)。Eggert等人^[37]也在银质玻璃长笛上发现了⑥, 铜上有珐琅, 玻璃框的匕首上有黄铜磨砂。Veiga等人^[4]报道了埃沃拉博物馆的三个微缩模型, 它们都是用铜和玻璃盖画的。

已知沉淀需要 $\text{pH} > 8$, 这是由腐蚀玻璃提供的。偶然地, 用甲酸和氨进行的铜磷化实验产生了一种适合于结构测定的单晶^[38]。

3.2.3 $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⑦

据报道, 只有少数⑦处未与玻璃接触^[32], 例如在纸板抽屉中的锌币上。目前, 在瑞士和德国四家博物馆发现的12起GIMME案件数量超过了这些案件^[21]。它们都是在铜锌合金黄铜上发现的。例如, 怀表的表圈与不稳定的玻璃接触 (图8); 注意盖子内侧玻璃降解产生的吸湿盐形成的水滴。绿色-蓝色化合物⑤占主导地位, 但也有仅含锌而不含铜的白色颗粒 (SEM-EDX)。它们可以通过XRPD和 μ -拉曼光谱鉴定为⑦。甲醛的来源是Corros. Mater. Degrad. 显然, 用于储存超过30年的刨花板。

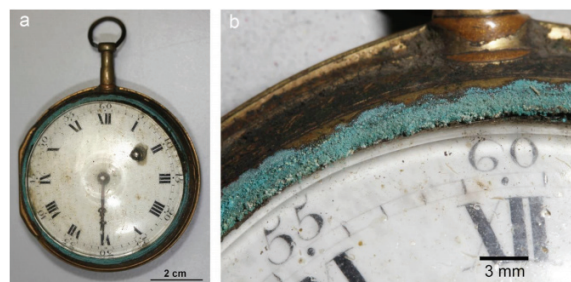


图8 (a) 汉堡博物馆怀表, 编号1899.101b, (b) 绿色⑤和白色⑦腐蚀。

3.2.4 $\text{Zn}_4\text{Cu}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)_6(\text{HCOO})_8(\text{OH})_{18} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ⑧

EDX-SEM分析表明, 锌和铜是标记为“锌C”的化合物中的主要阳离子; 拉曼光谱表明是一种碱性甲酸盐。腐蚀样品总是多相的。然而, 将黄铜 (CuZn_{10}) 试样浸入76%相对湿度的碳酸氢钾水溶液中, 用4%甲醛水溶液中的蒸汽腐蚀, 即可获得纯样品^[21]。该纯样品允许测定阳离子具有不同晶体学位置的晶体结构^[22]。八边形教

堂的位置可以被锌或铜占据,这使得化学计量有些灵活。在12个不同类型的物体上检测到该化合物。一个装有试剂管的金属夹子显示,GIMME也可以在20世纪的物体上找到(图9)。

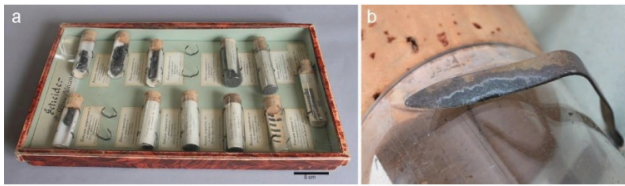


图9 (a) 苏黎世植物生物学研究所用金属夹具固定的试剂管,用于展示植物遗骸;(b) 金属夹上的腐蚀。(照片: HE Arc CR)。

3.3 非特征化合物

由于缺乏合适的纯净理想晶体材料样品,仍有许多GIMME化合物等待其完全表征^[3]。它们含有钠、钾、铜和/或锌(EDX-SEM),通常是羧酸盐(拉曼)。一个例子是大英博物馆游行十字架瓷釉的腐蚀产物(K、Cu和甲酸盐)。正如在模拟实验中也发现的那样^[14],可能会获得样本材料,用于未来的进一步研究。标记为锌A的晶体化合物含有锌和钠,可能还含有少量铜,很可能是一种醋酸盐^[21]。锌B'比锌含有更多的钾,通常与甲酸铜⑤和⑥一起出现^[21]。

4. 结论

了解腐蚀是合理保护的先决条件。需要对腐蚀产物进行鉴定,以进一步了解物体所处的环境条件。令人惊讶的是,我们发现仍然存在很大的知识差距。玻璃降解为金属腐蚀提供电解质的关键作用迄今尚不清楚。虽然甲酸盐在正常金属腐蚀产物中很少见^[32],但我们发现,由于碱催化的Cannizzaro反应,甲酸盐在与玻璃接触的铜合金中占主导地位。令人惊讶的是,GIMME发现直到最近才受到关注,尽管我们在瑞士国家博物馆^[39]和德国贝格鲍博物馆^[40]的调查发现,在所有组合玻璃/金属物体中,有1-2%的物体出现了“引人注目”的严重病例(如图中所示)。轻微案例(“难以识别”)的范围为10-20%。我们可以安全地预测,GIMME案例可以在每一个大型的复合玻璃金属物体集合中找到。

过去,由于缺乏化合物的参考数据,腐蚀研究常常受到阻碍。现代高精度粉末衍射晶体结构测定被证明是保护科学的一种新的宝贵工具^[17]。虽然单晶的倒数空间被缩减为粉末的一维间距,但仍有足够的信息可以确定复杂的结构及其附带的化学公式。为了进一步缩小知识差距,需要进行更多的取样和实验室繁殖实验。许多GIMME腐蚀产品仍在等待表征。

预防性保护必须尽可能防止进一步腐蚀。主要原因是玻璃对水解的敏感性及其与金属的接触,这对于大多数物体来说是无法改变的。降低相对湿度可以减缓玻璃和金属的材料降解。然而,为了避免玻璃降解形成的硅胶层出现干燥裂纹(“龟裂”),不得低于35%RH。适当选择展示、储存和保存材料可以避免甲醛。如果像木材这样的来源是物体本身的一部分,那么像活性炭这样的吸收剂应该放在陈列柜里。饱和盐溶液,有时用于控制陈列柜中的相对湿度,最近发现也是很好的甲醛吸收剂^[41]。放置在展示柜中的饱和碳酸钾溶液(pH=11.3)既能适应43%的相对湿度,又能吸收酸性气体和醛类。这可能为博物馆实践提供一个有价值的替代方案,这将在DBU资助的新研究项目中探索。

腐蚀是当今世界的一个大规模经济问题。对于不可替代的文化遗产而言,这不仅仅是如此。人类努力的物质文件,以及我们的身份和社会记忆,都受到威胁。以腐蚀研究为指导的预防性保护有望有助于在未来减少GIMME病例,并为子孙后代保护我们的文化遗产。

作者贡献: G.E.提出了研究思路,并从测量开始。A. F.在G.E.的监督下,对物体和腐蚀样品进行了系统检查,作为其博士论文的一部分。; G. E写了草稿。所有作者都已阅读并同意手稿的出版版本。

资助: GIMME研究由弗里德·施普林格基金会于2012年至2015年资助,2016年至2019年由DBU资助(Az.33255/01)。晶体结构测定是DFG资助的“寻找结构”项目(2017-2/2020)的一部分(EG 137/9-1拨款)。旅行补助金由ARCHLAB和DAAD提供。

机构审查委员会声明: 不适用。

知情同意声明: 不适用。

数据可用性声明: 不适用。

致谢: C.Krekel (ABK斯图加特)在其遗产科学实验室提供了EDX-SEM和拉曼显微镜。J.Stelzner (ABK斯图加特)在DBU项目内进行了测量。S. Bette和R.E.Dinnebier解决了DFG项目中的晶体结构。

利益冲突: 作者声明没有利益冲突。

参考文献:

1. Eggert, G. Corroding Glass, Corroding Metals: Survey of Joint Metal/Glass Corrosion Products on Historic Objects. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2010, 45, 414 - 419. [CrossRef]
2. Eggert, G.; Fischer, A. Gefährliche Nachbarschaft: Durch Glas induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten—Das GIMME-Projekt. *Restauro* 2012, 118, 38 - 43.
3. Fischer, A. Glasinduzierte Metallkorrosion an

Museums-Exponaten. Ph.D. Thesis, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, Germany, 19 December 2016. [CrossRef]

4. Veiga, A.; Teixeira, D.; Candeias, A.; Mirão, J.; Rodrigues, P.; Teixeira, J. On the chemical signature and origin of dicoppertrihydroxyformate $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$ formed on copper miniatures of 17th and 18th centuries. *Microsc. Microanal.* 2016, 22, 1007 - 1017. [CrossRef] [PubMed]

5. Holzleitner, M.; Hietz, M.; Lenhart, E.; Anghelone, M.; Krist, G. Glass-Induced Metal Corrosion: Study and Conservation of an Enamelled Altarpiece (1954 - 1956) of the Collection of the University of Applied Arts Vienna. In *Proceedings of the Metals 2019—Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Neuchâtel, Switzerland, 2 - 6 September 2019; Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

6. Marchetti, A.; Beltran, V.; Nuyts, G.; Borondics, F.; De Meyer, S.; Van Bos, M.; Jaroszewicz, J.; Otten, E.; Debulpaep, M.; De Wael, K. Novel optical photothermal infrared (O-PTIR) spectroscopy for the noninvasive characterization of heritage glass-metal objects. *Sci. Adv.* 2022, 8, eabl6769. [CrossRef]

7. Saliba, N.A.; Yang, H.; Finlayson-Pitts, B.J. Reaction of gaseous nitric oxide with nitric acid on silica surfaces in the presence of water at room temperature. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 10339 - 10346. [CrossRef]

8. Schmutzler, B.; Eggert, G.; Kuhn-Wawrzinek, C.F. Copper(II) hydroxide on artefacts: Corrosion, conservation, colourants. *Stud. Conserv.* 2017, 62, 61 - 67. [CrossRef]

9. Hatchfield, P. *Pollutants in the Museum Environment*, 1st ed.; Archetype: London, UK, 2002.

10. Gibson, L.T.; Watt, C.M. Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. *Corros. Sci.* 2010, 52, 172 - 178. [CrossRef]

11. Thickett, D.; Ling, D. Investigation of Weeping Glass Deterioration Under Controlled Relative Humidity Conditions. *Stud. Conserv.* 2022, 67, 366 - 372. [CrossRef]

12. Salthammer, T. Data on formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings. *Data Brief* 2019, 22, 400 - 435. [CrossRef]

13. Verhaar, G. *Glass Sickness: Detection and Prevention*. Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands, 18 October 2018. Available online: https://pure.uva.nl/ws/files/29086476/Thesis_complete_.pdf (accessed on 30 July 2022).

14. Eggert, G. Abschlussbericht zum DBU-Projekt AZ 33255/01. *Korrosion von National Wertvollen Kulturgütern aus Glas und Metall Durch Anthropogene Carbonyl-Schadgase im Innenraum: Modellhafte Schadensdiagnose und Maßnahmen zur Prävention*; Staatliche Akademie der Bildenden Künste: Stuttgart, Germany, 2019. [CrossRef]

15. Eggert, G.; Bette, S.; Dinnebier, R.E. Curious compounds—Investigating the Variety and Structure of Calcium Acetate Efflorescence on Calcareous Objects by XRPD. In *Proceedings of the ICOM-CC 19th Triennial Conference*, Beijing, China, 17 - 21 May 2021; Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

16. Fischer, A.; Eggert, G.; Dinnebier, R.; Runčevski, T. When glass and metal corrode together, V: Sodium copper formate. *Stud. Conserv.* 2018, 63, 342 - 355. [CrossRef]

17. Dinnebier, R.E.; Fischer, A.; Eggert, G.; Runčevski, T.; Wahlberg, N. X-ray Powder Diffraction in Conservation Science: Towards Routine Crystal Structure Determination of Corrosion Products on Heritage Art Objects. *J. Vis. Exp.* 2016, 112, e54109. [CrossRef] [PubMed]

18. Fischer, A.; Eggert, G.; Kirchner, D.; Euler, H.; Barbier, B. When Glass and Metal Corrode Together. IV, Sodium Lead Carbonate Hydroxide. In *Proceedings of the Metal 2013—Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group*, Edinburgh, UK, 16 - 20 September 2013; Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

19. Bette, S.; Eggert, G.; Fischer, A.; Dinnebier, R.E. Glass-induced Lead Corrosion of Heritage Objects: Structural Characterization of $\text{K}(\text{OH}) \cdot 2\text{PbCO}_3$. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 5762 - 5770. [CrossRef] [PubMed]

20. Fischer, A.; Eggert, G.; Stelzner, J. When Glass and Metal Corrode Together, VI: Chalconatronite. *Stud. Conserv.* 2020, 65, 152 - 159. [CrossRef]

21. Fischer, A.; Eggert, G.; Stelzner, J.; Bette, S.; Dinnebier, R.E. When Glass and Metal Corrode Together, VII: Zinc Formates and Further Unknown Zinc Compounds. In *Proceedings of the Metals 2019—Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Neuchâtel, Switzerland, 2 - 6 September 2019; Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

22. Fischer, A.; Eggert, G.; Stelzner, J.; Bette, S.; Dinnebier, R.E. When Glass and Metal Corrode Together, VIII: Zinc Oxide and Zinc Hydroxide. In *Proceedings of the Metals 2019—Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Neuchâtel, Switzerland, 2 - 6 September 2019; Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

publications-online.org (accessed on 30 July 2022).

22. Bette, S.; Fischer, A.; Stelzner, J.; Eggert, G.; Dinnebier, R.E. Brass and Glass: Crystal Structure Solution and Phase Characterisation of the Corrosion Product $Zn_4Cu_3(Zn_{1-x}Cu_x)_6(HCOO)_8(OH)_{18} \cdot 6(H_2O)$. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019, 2019, 920 – 927. [CrossRef]

23. Kutzke, H.; Heym, S.; Schönemann, A. Natriumbleihydroxidcarbonat, $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$, als Weißpigment auf einem Eisengitter in der Pfarrkirche St. Martin, Oberwesel (Rheinland). In *Archäometrie und Denkmalpflege 2009; Metalla Sonderheft 2; Deutsches Bergbau-Museum: Bochum, Germany, 2009; pp. 252 – 253.*

24. Auerbach, F.; Pick, H. Umsetzungen schwerlöslicher Bleisalze. *Z. Elektrochem.* 1913, 19, 827 – 830.

25. Frade, J.C.; Oliveira, M.J. Uncovering the Decoration Techniques of a Southeast Asian Lacquered Buddha Sculpture. *e-Conserv. J.* 2014, 2, 79 – 93. [CrossRef]

26. Ibáñez-Insa, J.; Elvira, J.J.; Llovet, X.; Pérez-Cano, J.; Oriols, N.; Busquets-Masó, M.; Hernández, S. Abellaite, $NaPb_2(CO_3)_2(OH)$, a new supergene mineral from the Eureka mine, Lleida province, Catalonia, Spain. *Eur. J. Mineral.* 2017, 29, 915 – 922. [CrossRef]

27. Barger, S.; White, W.B. *The Daguerreotype: 19th Century Technology and Modern Science*; Johns Hopkins Press: London, UK, 2000; p. 167.

28. Sengupta, A.K.; Nandi, A.K. Complex Carbonates of Copper (II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974, 36, 2479 – 2484. [CrossRef]

29. Eggert, G.; Fischer, A.; Dinnebier, R.E. One Heritage Corrosion Product Less: Basic Sodium Copper Carbonate. *Herit. Sci.* 2016, 4, 27. [CrossRef]

30. Thickett, D.; Odlyha, M. Note on the Identification of an Unusual Pale Blue Corrosion Product from Egyptian Copper Alloy Artifacts. *Stud. Conserv.* 2000, 45, 63 – 67. [CrossRef]

31. Paterakis, A.B. The Formation of Acetate Corrosion on Bronze Antiquities: Characterisation and Conservation. Ph.D. Thesis, University College of London, London, UK, 1 June 2011. Available online: <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/1318069> (accessed on 30 July 2022).

32. Eggert, G.; Fischer, A. The formation of formates: A review of metal formates on heritage objects. *Herit. Sci.* 2021, 9, 26. [CrossRef]

33. Trentelman, K.; Stodulski, L.; Scott, D.; Back, M.;

Stock, S.; Strahan, D.; Drews, A.R.; O' Neill, A.; Weber, W.H.; Chen, A.E.; et al. The Characterization of a New Pale Blue Corrosion Product Found on Copper Alloy Artifacts. *Stud. Conserv.* 2002, 47, 217 – 227. [CrossRef]

34. Dinnebier, R.E.; Runčevski, T.; Fischer, A.; Eggert, G. Solid-state Structure of a Degradation Product Frequently Observed on Historic Metal Objects. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 2638 – 2642. [CrossRef] [PubMed]

35. Eggert, G.; Wollman, A.; Schwahn, B.; Hustedt-Martens, E.; Barbier, B.; Euler, H. When glass and metal corrode together. In *Proceedings of the ICOM Committee for Conservation 15th Triennial Meeting, New Delhi, India, 22 – 26 September 2008*; Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

36. Eggert, G.; Bühner, A.; Barbier, B.; Euler, H. When Glass and metal corrode together, II: A Black Forest Schäppel and Further Occurrences of Socoformacite. In *Glass and Ceramics Conservation 2010*; Roemich, H., Ed.; Corning Museum of Glass: Corning, NY, USA, 2010; pp. 174 – 180.

37. Eggert, G.; Haseloff, S.; Euler, H.; Barbier, B. When Glass and Metal Corrode Together, III: The Formation of Dicopper TrihydroxyFormate. In *Proceedings of the ICOM-CC 16th Triennial Conference, Lisbon, Portugal, 19 – 23 September 2011*; *Critério-Produção Grafica*: Lisbon, Portugal, 2011; pp. 1 – 9. Available online: <https://icom-cc-publications-online.org> (accessed on 30 July 2022).

38. Euler, H.; Barbier, B.; Kirfel, A.; Haseloff, S.; Eggert, G. Crystal Structure of Trihydroxydicopper Formate, $Cu_2(OH)_3(HCOO)$. *Z. Krist. New Cryst. Struct.* 2009, 224, 609 – 610. [CrossRef]

39. Keller, I.; Fischer, A. How Rare Is It? A Survey in the Swiss National Museum. In *Glass Deterioration Colloquium—Extended Abstracts*; Staatliche Akademie der Bildenden Künste: Stuttgart, Germany, 2015; pp. 41 – 44.

40. Schorpp, A.; Braun, M.; Fischer, A.; Eggert, G. In Search of Frequency: Glass-induced Metal Corrosion in the Deutsches BergbauMuseum Bochum. *METALLA* 2019, 25, 33 – 41. Available online: <https://metalla.org/index.php/METALLA/article/view/9269/8810> (accessed on 30 July 2022). [CrossRef]

41. Eggert, G. Saturated salt solutions in showcases: Humidity control and pollutant absorption. *Herit. Sci.* 2022, 10, 54. [CrossRef]