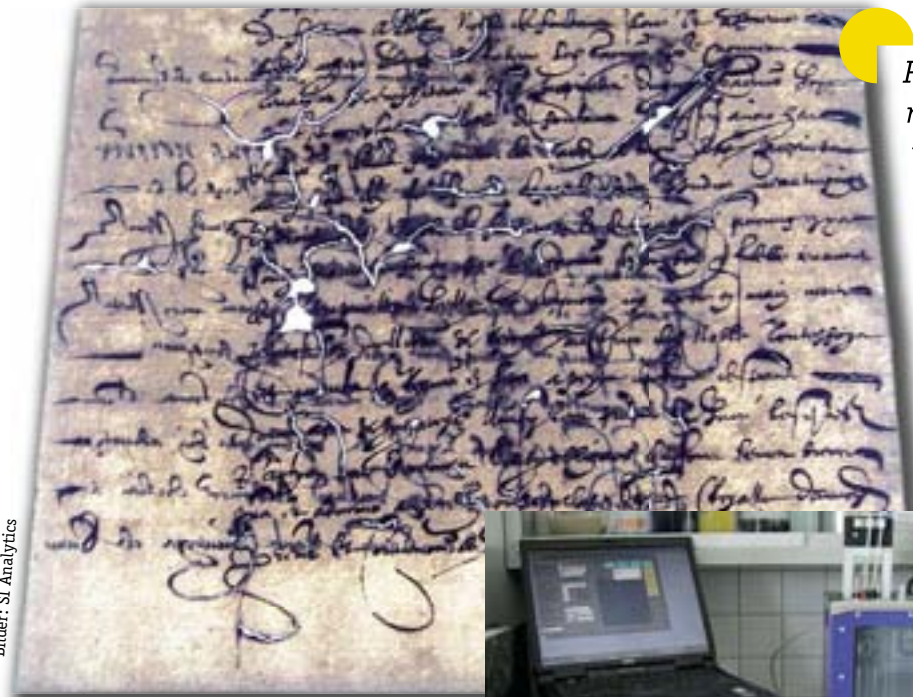


Damit die Vergangenheit eine Zukunft hat – Tintenfraß analysieren

Bilder: SI Analytics



1 Tintenfraß am Beispiel eines Originalschriftstückes aus dem 18. Jahrhundert.

RALPH WITKE*, MANFRED ANDERS* UND OTTMAR HOFBECK**

Es ist eine Tatsache, dass sich Papier ohne weitere Erhaltungsmaßnahmen im Laufe seines Lebens in seine Bestandteile auflöst. Hierbei können endogene und exogene Ursachen unterschieden werden. Doch gerade bei alten Schriften ist nicht nur die Papierbeschaffenheit ein Problem, auch die eingesetzte Tinte kann zum Zerfall beitragen. Von der Antike bis zum Ende des 19. Jahrhunderts wurde mit Eisengallustinte geschrieben – einem Gemisch aus Eisensalzen (Eisen(II)sulfat) und Galläpfelextrakten. Mit der Bildung von Eisengallustinte ist bereits die Erzeugung von Schwefelsäure verbunden. Bei der Herstellung ist die Eisengallustinte farblos. Die charakteristische dunkle Farbe und Pigmentierung entstehen bei der Umwandlung von Eisen(II)- in Eisen(III)-Salze durch Luftoxidation. Zudem wurden die Eisen-



2 Messplatz am Zentrum für Bucherhaltung mit einem Viskositätsmessgerät AVS 370 und Durchsicht-Thermostat CT 53.

salze im Überschuss eingesetzt, da sie bei der Tintenherstellung ein billiger Rohstoff waren. Neben Eisensalzen wurden weitere Substanzen wie Kupfer- oder Zinksalze, Stabilisatoren aber auch heute noch unbekannte Stoffe in die Tinten eingebracht [4–6]. Die Inhaltsstoffe der Tinten können durch katalytische Oxidation das Papier im Laufe der Zeit zersetzen. Es verliert seine Festigkeit und wird brüchig. Die Tinte frisst sich regelrecht durch das Papier und hinterlässt als Tintenfraß durchlöchernte Blätter (s. Abb. 1). Um die notwendigen Gegenmaßnahmen zu ergreifen, muss der Prozess des Tintenfraßes künstlich erzeugt werden. Hiermit kann dann die Wirksamkeit verschiedener Tintenfraßbehandlungen chemisch untersucht und verglichen werden.

Will man den Tintenfraßprozess erzeugen und die Wirksamkeit von entsprechenden Behandlungen untersuchen, sollten möglichst konstante Randbedingungen vorhanden sein, um vergleichende Aussagen treffen zu können. Als Untersuchungsmaterial wurden zwei typische homogene

Hadernpapiere ausgewählt und in Tinte getaucht. Diese Papiere waren entweder mit Behandlungsagenzien vorgealtert und/oder entsäuert und schließlich künstlich gealtert. Bewertet wurde schließlich der Abbau der Hadernpapiere anhand ihres Polymerisationsgrades (Degree of Polymerisation, DP) und zwar im behandelten und unbehandelten Zustand. Hierbei wurde die Kapillarkviskosimetrie als Untersuchungsmethode eingesetzt (Weitere Analysemethoden s. [7]). Tabelle 1 beschreibt die Methodenentwicklung der Tintenfraßbehandlung in ihren einzelnen Phasen.

Kapillarkviskosimetrie als Untersuchungsmethode

Da die (abgebaute) Kettenlänge der Cellulose und damit der DP ein wichtiges Charakteristikum für den Papierzustand bzw. dessen Schädigung ist, ist die Bestimmung dieser Kenngröße enorm wichtig. Von den möglichen Verfahren zur DP-Bestimmung für Papier kommt derzeit nur die viskosimetrische Methode (mittels Glas-Kapillar-

*Dr. R. Wittke, Dr. M. Anders, Zentrum für Bucherhaltung, 04329 Leipzig

**O. Hofbeck, SI Analytics GmbH, 55122 Mainz, Tel. +49 (0) 61 31 / 66-51 21

Tabelle 1: Ablauf der Methodenentwicklung für den Tintenfraßprozess und seine Behandlung bzw. Analytik

Phasen	Beschreibung
1	Auswahl typischer, nicht entsäuerter Hadernpapiere (gelatinegeleimt bzw. nichtgeleimt)
2	Herstellung einer typischen, schwarzen Eisen-Kupfer-Gallustinte
3	Tintung der Hadernpapiere mit Eisen-Kupfer-Gallustinte mit konstanten Tränkungszeiten (anschließend ggf. Voralterungen)
4	Ausrüstung der Hadernpapiere mit verschiedenen Tintenfraßagenzien (wässrig oder nicht-wässrig) mit konstanten Tränkungszeiten
5	Wässrige bzw. nicht-wässrige Entsäuerung der Hadernpapiere
6	Dynamische Alterung der Hadernpapiere über mehrere Tage
7	Kapillarviskosimetrische Bestimmung der Kettenlängen bzw. des DP der Hadernpapiere
8	Vergleich der Wirksamkeiten der Tintenfraßbehandlungen

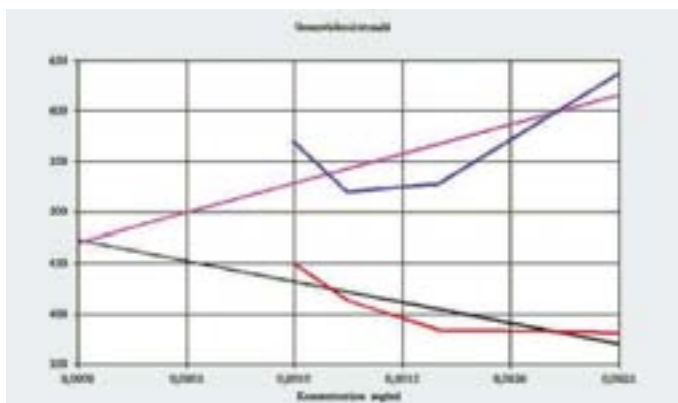
Verfahren) in Frage: Die Methode erfordert mit Abstand den geringsten Aufwand und ist am schnellsten durchzuführen. Die Analytik nach dieser Methode dient zur Bestimmung der Grenzviskositätszahl η in Kupfer(II)-ethylendiamin-Lösung (CUEN) [8–11].

Zur Kalibrierung wird die spezifische dynamische Viskosität von Lösungen ver-

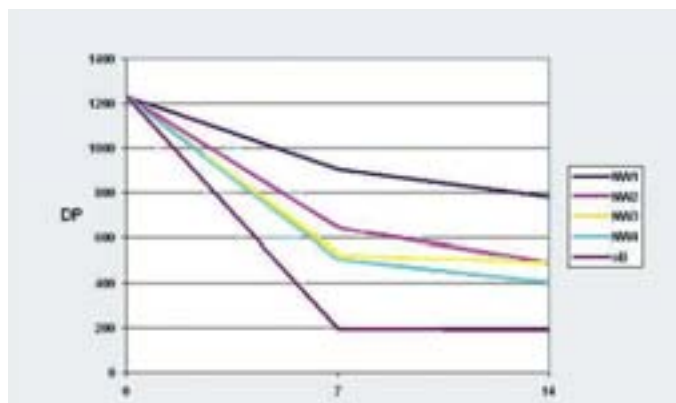
schiedener Konzentrationen bestimmt. Die Messergebnisse werden auf eine Lösung der Konzentration Null extrapoliert. Dies kann rechnerisch oder zeichnerisch nach den bereits bekannten und verwendeten Beziehungen (Martin, Schulz-Blaschke oder anderen) geschehen. Dabei wird als Ergebnis die Grenzviskositätszahl (GVZ), auch intrinsische Viskosität genannt, ermittelt,

woraus wiederum der Polymerisationsgrad bestimmt werden kann. Die Messung erfolgt in Glas-Kapillarviskosimetern (Ubbelohde, Canon-Fenske oder Ostwald) über die Bestimmung der relativen Viskosität (η_{rel}). Da die Steigung der Geraden stoffspezifisch und lösemittelabhängig ist, muss sie lediglich in einer vorangegangenen Messreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen einmal bestimmt werden. Somit kann auf die aufwändige Methode von Verdünnungsreihen verzichtet werden. Nun genügt eine einfache Einpunktmessung. Hierbei wird nur die Viskositätszahl für einen Punkt der Konzentrationsreihe bestimmt. Danach muss lediglich eine Gerade (mit bekannter Steigung) durch den ermittelten Messwert gelegt werden. Auf der Y-Achse kann man nun die Grenzviskositätszahl (GVZ) ablesen. Abbildung 3 zeigt ein Beispiel für eine derartige Auswertung.

Wichtig ist, dass der Lösevorgang der Cellulose unter striktem Ausschluss von Luftsauerstoff geschehen sollte, da CUEN schnell oxidiert. Mit zunehmender Oxidation driftet der Messwert nach oben ab und wird verfälscht. Die Praxis hat gezeigt, dass



3 Graphische Bestimmung der Grenzviskositätszahl (GVZ).



4 Alterung des getinteten und geleimten Hadernpapiers.

die Lösungs- und t_0 -Laufzeiten so kurz wie möglich gehalten werden sollten. Daher ist die Verwendung von Mikro-Ubbelohde-Viskosimetern, die bedingt durch ihr kleineres hängendes Kugelniveau, die Oxidation mit Luftsauerstoff minimieren.

Probenvorbereitung und Durchführung der Messung

Zur Herstellung der Tinten-Prüflinge wurden normklimatisierte, jeweils 100 Quadratzentimeter große Papierblätter (Bibel- bzw. Schreibpapier aus Hadern) für drei Sekunden in frisch hergestellte Eisen-Kupfer-Gallustinte getaucht. Das geleimte Schreibpapier wurde bei 70 °C und 65 Prozent relativer Luftfeuchtigkeit für drei Stunden vorgealtert. Angewandt wurden verschiedene Verfahren der nicht-wässrigen Entsäuerung bzw. Tintenfraßbehandlung mit jeweils konstanten Tränkungszeiten. Danach wurden alle Proben mehrere Tage bei 70 °C und zyklisch wechselnder Luftfeuchtigkeit zwischen 30 und 80 Prozent (Änderung alle drei Stunden) dynamisch gealtert.

Vor der viskosimetrischen Untersuchung wurden die Proben im Vakuum getrocknet und 24 Stunden unter Normbedingungen klimatisiert (23 °C, 50 Prozent relative Feuchte). Für die Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades wurden jeweils 200 mg Probenmaterial in klei-

ne Teile zerrissen und mit 10 ml Wasser (demin.) in verschleißbaren PE-Döschen aufgeschlämmt. Dazu wurde unter Argon-Atmosphäre 10 ml CUEN-Lösung gegeben, das Gefäß verschlossen und für 30 Minuten maschinell geschüttelt. Die tiefblaue Cellulose/CUEN-Lösung wurde dann in ein Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter mit bekannter Kapillarkonstante gefüllt und die Auslaufzeiten (in Sekunden) durch die Kapillare bestimmt. Der Quotient zwischen der jeweiligen Auslaufzeit der Proben und der t_0 -Laufzeit des CUENs bildet gemäß $t/t_0 = \eta_{rel}$ die relative Viskosität. Aus der relativen Viskosität wurde über die Martin-Gleichung die Grenzviskositätszahl (GVZ) ermittelt. Mit Berechnung der Mark-Houwling-Sakurada-Gleichung $(1,1 \times GVZ)^{1/0,85}$ wurde schließlich der durchschnittliche Polymerisationsgrad bzw. die Kettenlänge der jeweiligen Papiere bestimmt [12].

Alterungskurven machen Wirksamkeit der Entsäuerung deutlich

Der Tintenfraß bzw. seine Inhibierung wurde anhand zweier Hadernpapierarten modelliert. Die Ausrüstungs- und Alterungsbedingungen können als extrem bewertet werden. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen den Abbau der Kettenlängen bzw. Polymerisationsgrade während mehrere Tage Alterung. Der Verlauf der Alterungskurven macht die Wirksamkeit der Entsäuerung bzw. Tintenfraßbehandlungen unter definierten Randbedingungen vergleichbar. Theoretisch könnte man alle Proben so lange altern, bis der so genannte level-off-DP erreicht ist. Dabei ändern sich die DP-Werte in einem Bereich von etwa 30 bis

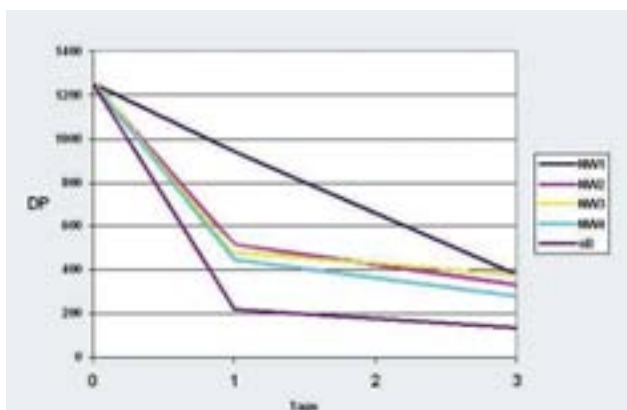
400 je nach Ausgangsmaterial nicht mehr. Im Vergleich zwischen beiden Hadernpapieren wird deutlich, dass die Proben des ungeleimten Bibelpapiers wesentlich schneller altern bzw. abgebaut werden. Dies kann für eine allgemeine schnellere Testmethode zur Messung der Wirksamkeit von Tintenfraßbehandlungen genutzt werden. Der relativ langsame Abbau der Cellulose des geleimten Hadernpapiers liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Anwesenheit von Gelatine.

Interessant ist, dass beide Hadernpapiere nach der Trängung in Tinte beim Start der Alterung ungefähr den gleichen

DP von ca. 1300 aufweisen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das geleimte Hadern zur Pigmentbildung der Tinte thermisch

vorgealtert wurde. Das Bibelpapier wurde nur an der Luft bei Raumtemperatur für 24 Stunden vorgealtert, da schon während einer thermischen Voralterung das Papier stark abgebaut würde. Für die reinen Hadernpapiere wurden viskosimetrisch DP von etwa 2200 (geleimtes Hadern) bzw. 2700 (Bibelpapier) ermittelt. Dies bedeutet, dass hier allein die gebildete Schwefelsäure der Eisengallustinte den DP der Papiere schon um ca. 40 bis 50 Prozent abbaut. Diese Situation spiegelt in etwa die konservatorische Praxis wieder, in der es darum geht, ein geeignetes Entsäuerungsverfahren anzuwenden und möglichst verträgliche Additive einzusetzen, um den Tintenfraß zu stoppen. Eine grundsätzliche Problematik in der Restaurierung/Konservierung sollte an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, die künstliche Alterung von Objekten bzw. in wie weit sie mit der realen Alterung korreliert. In Anbetracht der exogenen und endogenen Einflüsse auf die verschiedensten Papiersorten kann eine künstliche Alterung nur in erster Näherung die Wirklichkeit nachahmen. Wünschenswert wäre ein allgemeines Standardverfahren für Testpapiere und -tinten in Kombination mit definierten Alterungsbedingungen.

LP



5 Alterung des getinteten und ungeleimten Bibelpapiers.