

Die Verwendung von Chloramin B
als Desinfektions- und Bleichmittel an Papieren

Von Otto Wächter, Akademischer Restaurator,
Österreichische Nationalbibliothek, Wien

Zu dem umstrittenen Problem der Chlorierung von Papieren während der Restaurierung wurden am "Institut für Restaurierung und Konservierung von Dokumenten" an der Akademie der Wissenschaften in Leningrad Versuchsreihen angelegt, welche die Gefährlichkeit bzw. Harmlosigkeit solcher Oxydationsprozesse nachweisen. Die jüngeren Restauratoren werden öfter von den älteren Kollegen, entsprechend ihrer Praxis, darauf aufmerksam gemacht, daß solche Methoden "gefährlich" oder "sehr gefährlich" oder gar "verantwortungslos" sein können. Solche Klassifizierungen bleiben aber doch immer recht allgemeiner Art, solange der Grad einer solchen Gefährlichkeit nicht demonstrierbar ist; der jüngere Kollege kann vor solchen Definitionen schließlich hilflos werden. Auch der manchmal gebrauchte Slogan "Hände weg vom Chlor!" klingt sehr gut, vor allem in den Ohren der Nichtpraktiker, und der Kollege, der mit Chlor arbeiten möchte, hat dann womöglich seine liebe Not mit ahnungslosen Vorgesetzten. Gefährlich ist am Chlor nicht, "daß" man es verwendet, sondern "wie" man es anwendet. In diesem Sinne werden uns die folgenden Diagramme sehr nützliche Dienste erweisen, sie zeigen uns die allfällige Aggressivität des Chloramin B gegenüber der Papierfaser. Es wäre zu wünschen, daß auch mit den anderen Chlorverbindungen, die in der Restaurierung Anwendung finden (Chlorkalk, Natriumhypochlorit, Chlordioxyd etc.) solche Versuche durchgeführt werden könnten.

Das Chloramin B, das Natriumsalz des Benzolsulfonsäurechloramids, ist als Desinfektionsmittel und Bleichmittel von Wasserrändern, Schimmel-, Stock-, Tintenflecken, bräunlichen Rückständen von Flecken aller Art und von Vergilbungen an Papier gut zu verwenden. Es können damit Blätter mit typographischem Druck, Druckgraphiken, Graphitzzeichnungen behandelt werden; Blätter mit Tintenschrift,

Federzeichnungen, Aquarelle und kolorierte Stiche können gefährdet sein, trotzdem können sie oftmals in lokaler Manier behandelt werden. Die Bleichwirkung ist nicht sehr stark, dafür dosierbar durch mehrmaliges Betupfen. Holzhaltige Papiere sollen nach den neueren Erkenntnissen einstweilen nicht mit Chlorverbindungen behandelt werden. Nach der Chlorbehandlung müssen die Blätter gut ausgewässert, Aquarelle und kolorierte Stiche nach Möglichkeit auf der Wasseroberfläche schwimmen gelassen werden. Die schwächere Bleichwirkung wird von manchen Kollegen durch Zugabe von Essigsäure oder essigsaurem Ammonium forciert. In folgender Abhandlung wird allerdings bewiesen, daß diese Behandlung den Blättern gegenüber zu radikal erscheint.

Die Empfehlungen an die Restauratoren sind unter dem Kapitel "Resultate", Punkt 4, zusammengefaßt.

Die Chemiker, die folgende Tests durchführten, versuchten ferner, ihre Ergebnisse in die Formel "Santucci" einzusetzen. Die Formel, als das "Integral der zerstörenden Funktion" bezeichnet, wägt die Lebenserwartung eines Objekts bei natürlicher Alterung gegen die Lebenserwartung des gleichen Objekts nach einer chemischen Behandlung ab, vor allem dann, wenn durch den chemischen Prozeß eine vorübergehende Schwächung der Substanz eingetreten ist. (Beispiel: stark verschimmeltes Papier - geringe Lebenserwartung; bei Chlorbehandlung im Augenblick geringe Schwächung der Konsistenz des Papiers - dafür nach der Desinfektion und Bleichung hohe Lebenserwartung.)

N. G. Gerasimova: Bewertung des Einflusses von drei verschiedenen Bleichmethoden mit Chloramin auf das Papier

Im vorhergehenden Aufsatz, der sich mit verschiedenen Methoden der Bleichung von Gravüren und Zeichnungen befaßte, haben wir festgestellt, daß Chloramin eines der weichsten Bleichmittel für Papier darstellt. Daher wird es auch in unserer Restaurierungspraxis bevorzugt verwendet. Die Schlußfolgerungen, die in der angegebenen Abhandlung erzielt wurden, stützen sich hauptsächlich auf die Gegenüberstellung der Druckfestigkeit, der Zähigkeit (der 1%igen Kupfer-ammoniakalischen Lösung) und des pH Wasserausuges

an den Beispielen bearbeiteten und nichtbearbeiteten Papiers nach einer dreitägigen Ofenalterung bei 100°C . Dennoch beschränkt man sich in letzter Zeit bei Arbeiten zur Erforschung von Papier und bei verschiedenen Methoden seiner Bearbeitung nicht auf einen Zeitraum von drei Tagen der Alterung, sondern, da man einige Bedeutungen der oder jener Charakteristik im Alterungsprozeß erhalten hat (zum Beispiel nach 3, 6, 12 oder mehr Tagen), analysiert man diese Gegebenheiten und konstruiert Kurven der Zerstörung. (1 - 3). Diese Kurven geben die Möglichkeit, den Einfluß der Bearbeitung auf das Papier tiefer und genauer zu bewerten, oder charakteristische Eigenschaften der Zerstörung verschiedener Papiersorten bei der Alterung zu enthüllen.

In einigen Fällen kann als Resultat mathematischer Bearbeitung der Gegebenheiten für die Abhängigkeit dieser oder jener Eigenschaft von der Zeit der Alterung ein bestimmter analytischer Ausdruck erzielt werden.

Auf diese Weise wird die Dauerhaftigkeit des Papiers unter Bedingungen der beschleunigten Alterung getestet. Diese Dauerhaftigkeit bringt Barrow in Verbindung mit der Dauerhaftigkeit von Papier unter normalen atmosphärischen Bedingungen, indem er annimmt, daß eine dreitägige Ofenalterung bei 100°C die Bruchfestigkeit in dem Ausmaße verändert wie 25 Jahre natürlicher Alterung. Diese letzte Annahme basiert hauptsächlich auf den Beobachtungen des amerikanischen Standard-Büros über den Vergleich von künstlicher und natürlicher Alterung verschiedener Papiersorten, welche K. Wilson und seine Mitarbeiter anführen.

Experimenteller Teil

Papier: Wie bei der vorhergehenden Arbeit wurde für die Versuche chromatographisches Papier der Marke "M" aus gebleichten Baumwollfasern ohne Klebemittel und Füllmaterial verwendet (Erzeugnis der Leningrader Volodarskij-Papierfabrik, GOST* 10395-63). Es wurden Blätter mit gleicher Bruchfestigkeit verwendet, was durch vorherige Überprüfung festgestellt worden war. Alterung: 21 x 12 cm große Musterblätter wurden im Thermostat mit der Temperatur $100 \pm 2^{\circ}$

*GOST = gosudarstvennij standart = staatliche Norm

aufgehängt. Vor der Bearbeitung wurden alle Muster (außer den Kontrollmustern) 12 x 24 Stunden ununterbrochen unter Ofenalterung gehalten, wobei ein Teil der Muster des unbearbeiteten Papiers nach sechs Tagen der Ofenalterung entzogen wurde. Nach der Bearbeitung wurde die Alterung der Muster unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und einzelne Partien wurden nach 3, 6 und 12 Tagen herausgenommen.

Bearbeitung des Papiers: Die Muster mit 12tägiger Ofenalterung wurden in folgenden Lösungen gebleicht:

1. in einer 10%igen Chloramin B - Lösung,
2. in einer Lösung von 5 % Chloramin B und 0,5 % Essigsäure,
3. in einer Lösung von 5 % Chloramin B und 0,2 % essigsäurem Ammonium.

Die Muster wurden in emaillierte Schalen mit den verschiedenen Lösungen gegeben, wo sie am ersten Tag 4 Stunden und 30 Minuten belassen wurden. Nachher wurden sie sorgfältig mit Wasserleitungs- und destilliertem Wasser gewaschen (ungefähr 2 Stunden hindurch), bis das freie Chlor entfernt war (Probe mit jodgestärktem Papier). Nach dem Bleichen in den Lösungen 2 und 3 folgte nach einer halbstündigen Wäsche eine Neutralisierung in einer 1%igen Ammoniaklösung (Eintauchen für 5 bis 10 Minuten), dann weiteres Waschen, bis zur vollkommenen Entfernung von Chlor. Am zweiten Tag wurde diese Bearbeitung wiederholt. Dabei ließ man die Muster 2 Stunden länger in den bleichenden Lösungen. Um aber die Wirksamkeit einer solchen Behandlung richtig auszuwerten, wurden parallel unter den gleichen Bedingungen, aber in getrennten Gefäßen, Stückchen von 9 verschiedenen Papiersorten mit verschiedenen Schimmelflecken gebleicht. Alle Beispiele wurden an der Luft getrocknet. Die allgemeine Dauer des Aufenthaltes der Muster in den Bleichlösungen stellte 6,5 Stunden dar. Das angenommene System ist genügend hart, jedoch ist in der Praxis von Verwendung von Chloramin ohne Übersäuerung eine so langwierige Bleicharbeit keine Seltenheit (1), besonders in "schweren Fällen" der Entfärbung von himbeerfarbenen oder schwarzen Schimmelflecken. Das Bleichen mit Chloramin und Säuren erfordert keine so lange Dauer, aber zum Vergleich wurde die Zeit der Bearbeitung in allen Fällen gleich bemessen.

Was das Hinzufügen von Ammonium-Azetat zur Chloramin-Lösung betrifft, ist der Gedanke, zu dieser Methode zu greifen, um den Bleichungsprozeß zu beschleunigen, schon vor einigen Jahren entstanden, als uns literarische Angaben über die aktivierende Tätigkeit der Ammoniumsalze auf das Chloramin bekannt wurden. Im Aufsatz von V. E. Rostovcev (8) wurde mitgeteilt, daß bei Hinzufügen von kleinen Mengen von Ammoniumsalzen Chloramin rasch zerfällt: Nach 10 Minuten bereits zerfällt es in $2/3$ aktives Chlor, wobei reichlich Stickstoff entsteht; es bildet sich ein Niederschlag von Sulfamid, und die Reaktion des Mediums wird sauer. Unsere Versuche mit Ammonium-Azetat zeigten, daß seine Hinzufügung zu Chloramin den Effekt des Bleichens merklich erhöht. Befriedigende Resultate erhielt man schon, wenn die Lösung 0,1 % Ammonium-Azetat enthielt. Dabei wurde tatsächlich das Entstehen von Gasbläschen beobachtet und das Auftreten einer leichten weißen Trübung des fein zerstreuten Niederschlags, sowie eine Änderung des pH in das Gebiet der sauren Reaktion. Darauf haben wir auch die ersten Versuche des Einflusses dieser Bleichmethode auf das Papier gemacht, deren Resultate weiter unten beschrieben werden.

Während des Bleichvorganges wurde von Zeit zu Zeit die Größe des pH-Faktors in getrennten Wannen bestimmt mit Hilfe eines Potentiometers LP 58 mit gläserner Elektrode sowie der Inhalt des aktiven Chlors mit Hilfe jodometrischen Titrierens.

Die geprüften Papiere

Für alle Muster bearbeiteten und nichtbearbeiteten Papiers wurden bestimmt:

- die Bruchfestigkeit (GOST 7497-55),
- die Zerreißprobe (GOST 7497-55),
- die Zähigkeit der 1%igen Kupfer-Ammoniak-Lösung (GOST 6844-54),
- die mittlere Stufe der Polymerisation der Zellulose (GOST 9105-59),
- pH des Wasserauszugs 2 g Papier auf 100 g destilliertes Wasser (kalte Extraktion während einer Stunde).

Die Akklimatisierung und die mechanischen Prüfungen der Muster wurden bei der entsprechenden Luftfeuchtigkeit $50 \pm 2\%$ und der Temperatur von $20 \pm 2^\circ$ durchgeführt, was von den Forderungen des

Standards abweicht (relative Feuchtigkeit $65 \pm 2 \%$), aber im Laboratorium für Konservierung und Restaurierung der Dokumente der Akademie der Wissenschaften der UdSSR üblich ist. Die Bruchfestigkeit wurde im Falzer von Schopper (hergestellt in der DDR) bestimmt, mit einer Spannung der Federn von 1 kg. Dabei wurden 20 Streifen in Querrichtung und 20 Streifen in der Längsrichtung geprüft. Bei der Messung der Zerreißfestigkeit wurden 5 - 10 Streifen in jeder Richtung geprüft. In der Kupfer-Ammoniak-Lösung wurden nicht speziell vorbereitete Abgüsse gelöst, sondern feingeschnittenes chromatographisches Papier. Die Dauer der Auflösung betrug nicht mehr als 40 Minuten. Die unten angeführten Daten für die Zähigkeit der Kupfer-Ammoniak-Lösung und deren wässerigen pH-Auszug stellen das Mittel von parallelen Bestimmungen dar.

Die Ergebnisse der Versuche

1. Der Effekt des Entfernens von Flecken unter den Bedingungen des Bleichens
 - a) 10%ige Chloramin B - Lösung. Allgemeine Vergilbung und hellbraune Flecken von Schimmel verschwanden von allen Beispielen von Papier schon nach dem ersten Tag des Bleichens. Himbeerfarbene und schwarze Flecken hinterließen sogar nach wiederholtem Bleichen Spuren, die bei Durchsicht besonders bemerkbar waren.
 - b) Eine Lösung aus 5 % Chloramin B und 0,5 % Essigsäure. Nach 4,5 Stunden Bleichens waren alle Arten von Flecken entfernt.
 - c) Eine Lösung von 5 % Chloramin B und 0,2 % Ammonium-Azetat. Alle Flecken wurden innerhalb des ersten Tages der Bearbeitung gebleicht. Himbeerfarbene Flecken hinterließen leicht gelbliche Mitten, die auch nach zweimaligem Bleichen blieben.

2. Veränderung des pH-Werts und Konzentration des aktiven Chlors in den Bleichwannen

Die Ergebnisse der Bestimmung von pH-Wert und der Konzentration des aktiven Chlors in den Bleichwannen am Anfang und am Ende des Bleichens an jedem der beiden Tage sind dargestellt auf Tabelle 4.

Bei der Arbeit mit einer Lösung, die Essigsäure enthielt, zeigte es sich als erschwerend, regelmäßig die Probe für das Titrieren zu entnehmen, da sich ein Niederschlag von Sulfondichloramid bildete. Daher haben wir ergänzend folgenden Versuch durchgeführt: Gleiche Teile einer 10%igen Chloramin B - Lösung mit dem Inhalt von 2,62 % aktivem Chlor und eine 1%ige Essigsäurelösung wurden vermischt. Dann stellte man die Konzentration des aktiven Chlors getrennt im Filtrat und im Niederschlag fest, in einigen Fällen gleich nach dem Zusammengießen Lösungen, in anderen zwei Stunden später.

Die Daten der Tabellen

- a) Das Bleichen mit 10%iger Chloramin B - Lösung geht in alkalischem Mittel vor sich (pH um 9), wobei das pH und der Inhalt des aktiven Chlors praktisch unverändert bleiben.
- b) In der Bleichlösung, die aus Chloramin und Essigsäure besteht, trägt einen Teil der Aktivität (um 40 %) der Sulfondichloramidniederschlag, den anderen Teil das Filtrat, wobei mit der Zeit die Aktivität des Niederschlages etwas vergrößert wird auf Kosten der Aktivität der Lösung, wahrscheinlich als Folge eines weiteren Ausfalls des Niederschlages, da in der Summe eine Konzentration des aktiven Chlors enthalten bleibt, die der Ausgangskonzentration des Chloramins entspricht; die saure Reaktion des Mittels (pH um 5) wird mit der Zeit weniger sauer.
- c) Das Hinzufügen des Ammonium-Azetat zum Chloramin verringert das pH (von 9,1 - 9,3 bis 6,4 - 6,5). Die Konzentration des aktiven Chlors verringert sich während des Bleichens, augenscheinlich auf Grund des Zerfalls von Chloramin mit Entstehung von Sulfonamid. Hinsichtlich der Veränderung des pH der 5%igen Chloramin-Lösung mit Beigabe von 0,2 % Azetat des Ammoniak haben wir noch ergänzende Daten. Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß schon in den ersten Minuten eine rasche Senkung des pH von 9,2 auf 6,5 beobachtet werden kann, daß aber schon nach einer halben Stunde der pH-Wert anfängt allmählich anzusteigen und nach 4 Stunden einen Wert von 6,9 erreicht. Auf diese Weise wäre bei der gegebenen Zusammensetzung des Bleichmittels das pH der Bleichlösung nahe

dem neutralen, wenn es nicht durch den sauren Bereich durchginge (pH des Wassers 6,5).

3. Resultate der mechanischen und chemischen Prüfungen des Papiers

- a) Die von uns durchgeführte Erforschung der drei Methoden hat gezeigt, daß keine der angewandten Bearbeitungen für das Papier ungefährlich erscheint. Die am meisten zerstörende Einwirkung von bleichenden Lösungen stellte sich heraus bei Veränderungen der mittleren Polymerisationsstufe und der Zähigkeit der 1%igen Kupfer-Ammoniak-Lösung der Zellulose. Diese Veränderungen sind augenscheinlich in Zusammenhang mit dem pH-Wert der bleichenden Lösung. So hat bei der selben Dauer des Bleichvorgangs (6,5 Stunden) die geringste Senkung der Polymerisationsstufe (auf 5 - 9 %) die 10%ige Chloramin B - Lösung (pH 9,2) hervorgerufen, eine bedeutendere (auf 25 %) - die 25%ige Chloramin B - Lösung unter Beigabe von 0,2 % Ammonium-Azetat (pH 6,5), die bedeutendste (auf 35 %) 5 % Chloramin zusammen mit 0,5 % Essigsäure (pH um 5). Die Bruchfestigkeit gibt diese Veränderungen in geringerem Maße wieder, da sie nicht nur von der Länge der Zellulose-Makromoleküle abhängt, sondern auch von der Struktur der Blätter. So hat das Bleichen mit 10%igem Chloramin keine merklichen Verringerungen der doppelten Faltungen hervorgerufen. In den beiden anderen Fällen wurde die Bruchfestigkeit verringert um 15 % (bei der Essigsäure) und um 7 % (bei Ammonium-Azetat). Auf die wässrigen pH-Auszüge erwies sich die Einwirkung des Bleichens als schwach.
- b) Indem wir Papiermuster der Ofenalterung für die Dauer von 3, 6 und 12 Tagen bei 100 ° C unterwarfen, erhielten wir Zerstörungskurven für die Bruchfestigkeit und die Zähigkeit der Kupfer-Ammoniak-Lösung, die wir mit den entsprechenden Kurven bei nichtbearbeitetem Papier vergleichen konnten. Die analytische Bearbeitung dieser Kurven erlaubte es uns, für die Bruchfestigkeit wie die lineare Abhängigkeit von der Zeit der Alterung so auch die Abhängigkeit des Typus $\lg y = \lg Y - kt$ anzunehmen. Die Kurven der Zähigkeit der Kupfer-Ammoniak-Lösung entsprachen meist der Funktion $\frac{1}{y} = \frac{1}{Y} + kt$.

Dennoch konnten wir infolge des ungenügenden Umfangs unserer Daten den Charakter der Zerstörungskurven nicht zuverlässig festlegen.

- c) Wir haben auch nicht damit gerechnet, die richtige Bedeutung des Index

$$F = \frac{\int_0^{t_2} y(t) dt}{\int_0^{t_1} y_0(t) dt}$$

(Santucci) als Kriterium des Einflusses auf das Papier der erprobten Bearbeitungen zu erhalten. Dennoch haben wir eine solche Wertung angenommen, obwohl sie in unserem Falle nur einen etwas bedingten Charakter hat. Dabei veränderten wir die Beziehung der wirklichen Grenzen des Integrierens im Ausdruck F, indem wir den Begriff des kritischen Niveaus einführten. Außerdem haben wir neben F auch die bedingte Langlebigkeit T berücksichtigt, die wir durch Extrapolieren der Kurven zum kritischen Niveau erhielten und ihre Beziehung zum nichtbearbeiteten Papier ($F = \frac{T}{T_0}$).

Wir glauben, daß, obwohl eine ähnliche Wertung des Einflusses der Bearbeitung angezeigt und erwünscht wäre, für ihre Verwirklichung zwei Bedingungen unerlässlich sind: erstens eine große Menge von experimentellen Gesichtspunkten, die man im Prozeß einer langwierigen Alterung erhalten hat; zweitens eine erfolgreiche Überwindung der Schwierigkeiten des analytischen Ausdrucks der Zerstörungsfunktion. Widrigenfalls ist es richtiger und einfacher, unsere Resultate mit Hilfe der allgemein üblichen Prozente der Erhaltung oder den Prozenten des Verlustes der oder jener Eigenschaft zu bewerten. Dabei ist es augenscheinlich, daß das Registrieren von einigen Gesichtspunkten im Alterungsprozeß sehr nützlich ist, da es uns hilft, den Gang der Zerstörung darzustellen und seine Stufe genauer zu bewerten.

- d) Als praktisches Resultat der vorliegenden Arbeit kann man den Restauratoren das Bleichen mit Chloramin B anraten,

wenn sie nicht zu einer Übersäuerung mit Essigsäure oder Ammoniak-Azetat Zuflucht nehmen, denn diese führt sowohl zu einer ernstlichen Zerstörung der Zellulose als auch zu einer Verringerung der mechanischen Festigkeit des Blattes, wodurch die Langlebigkeit des Papiers bedeutend verkürzt wird. Wenn man die Übersäuerung nicht vermeiden kann (im Fall von schwarzem oder himbeerfarbenem Schimmel), soll man die Übersäuerungsstufe und die Dauer einer solchen Behandlung auf ein Minimum reduzieren.

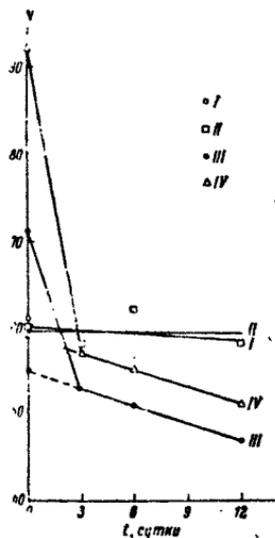
Der Autor bringt dem Direktor des Laboratoriums für Konservierung und Restaurierung von Dokumenten der Akademie der Wissenschaften in Leningrad, V. S. Ljublinskij, seinen tiefen Dank entgegen für die Möglichkeit, die Einrichtungen dieses Laboratoriums bei der Durchführung der mechanischen Prüfungen der Beispiele zu benützen.

L i t e r a t u r

1. N. G. GERASIMOVA und A. M. ANOSOVA: Bleichen von Gravüren und Zeichnungen. Mitteilungen des VCNILKR, 19. Ausg. - "Iskusstvo". Moskau 1967.
4. N. G. BELENKAJA, T. V. ISTRUBCINA, V. A. SMIRNOVA: Zur Frage der Alterung von Papier. Sammelband: Problem der Langlebigkeit von Dokumenten und Papier. "Nauka". - Moskva - Leningrad 1964.
8. V. E. ROSTOVCEV: Chloramin T. Tekstil'n. prom. 9 - 10. 1946.
9. B. N. AFANASEV: Über das oxydierend-restaurierende Potenzial von Chloramin und den Mechanismus der Oxydation. ZFCH 22, 4, 499, 1948.
10. A. P. ZAKOSCIKOV: Über das Altern von Papier. Bum. Prom. 5, 1949.

Abb. 1.

Die Veränderung der Bruchfestigkeit des Papiers im Prozeß der Ofenalterung (N = Zahl der doppelten Faltungen). Die Waagrechte bedeutet jeweils die Werte der Ofenalterung.



- I nichtbearbeitetes Papier
- II nach dem Bleichen mit 10%iger Chloramin B - Lösung
- III nach dem Bleichen mit 5%iger Chloramin B - Lösung unter Hinzugabe von 0,5 % Essigsäure
- IV nach dem Bleichen mit 5%iger Chloramin B - Lösung unter Hinzugabe von 0,2 % Ammonium-Azetat

Die experimentellen Daten werden durch Punkte mit den entsprechenden Bezeichnungen dargestellt. Die Lage der Linien I - IV wurde gefunden durch Ermittlung dieser Daten aus der Annahme der linearen Abhängigkeit ($y = Y - kt$).

Abb. 2.

Veränderung der Zähigkeit (Viskosität) der Zellulose von bearbeitetem und nichtbearbeitetem Papier in der 1%igen Kupfer-Ammoniak-Lösung. (Die Bezeichnungen sind dieselben wie bei Abb. 1)

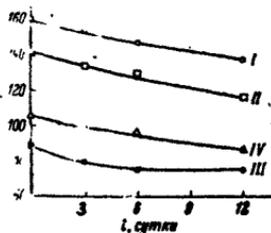


Abb. 3

Veränderungen der Polymerisationsstufe (SP) der Zellulose von bearbeitetem und nichtbearbeitetem Papier im Prozeß der Ofenalterung. (Die Bezeichnungen sind dieselben wie bei Abb. 1.)

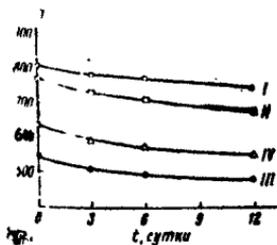


Tabelle 4

pH und die Konzentration des aktiven Chlors der bleichenden Lösungen

Zeit	Zusammensetzung der Lösungen					
	10 % Chloramin B		5 % Chloramin B + 0,5 % CH_3COOH		5 % Chloramin B + 0,2 % $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COO}$	
	pH	Konzentration des aktiven Chlors in %	pH	Konzentration des aktiven Chlors in %	pH	Konzentration des aktiven Chlors in %
	A m e r s t e n T a g d e s B l e i c h e n s					
Zu Beginn des Bleichens	9,3	2,68	4,9	1,36*	8,7	1,34
Nach 4,5 Stunden	9,1	2,68	5,4	1,30*	6,6	1,30
	A m z w e i t e n T a g d e s B l e i c h e n s					
Zu Beginn des Bleichens	9,1	2,33	4,6	0,64**	8,5	1,11
Nach 2 Stunden	9,1	2,23	4,8	0,59**	6,9	1,08

Anmerkung: pH des Wassers = 6,5 (Destillat). Zahlen mit * bedeuten, daß das aktive Chlor in einer Lösung mit Sulfodichloramid-Niederschlag bestimmt wurde. Bei ** wurde das aktive Chlor im Filtrat festgestellt.

Diskussion

WÄCHTER: Das ist zunächst ein wenig Theorie, soweit sie wichtig erscheint. Ich möchte noch eine Methode erwähnen, die etwas kompliziert ist. Sie sollen aber wissen, daß es diese Möglichkeit gibt. Der Chemiker Santucci am Istituto di Patologia del Libro hat eine Formel entwickelt, die sehr kompliziert aussieht; es ist erstmalig ein Versuch, eine Relation in die Verhältnisse natürlicher Alterung und künstlicher Behandlung zu bringen, in eine meßbare Relation, ob ihre Tätigkeit, ob ihre chemische Prozedur auch tatsächlich sinnvoll erscheint. Ich möchte an Hand eines Beispiels zunächst versuchen, dies klar zu machen. Es soll ein Extremfall sein. Angenommen, Sie haben eine Graphik, die im äußersten Maß verschimmelt war (sie befand sich sehr lang in feuchter Umgebung); der Schimmelpilz hat ein sehr starkes Wachstum entwickelt, sodaß das Fasergefüge des Papiers durch das Mycel schon völlig deformiert erscheint. Es liegt also "vermodertes" Papier vor. Wenn Sie jetzt gar nichts tun, ist es dem natürlichen Ablauf überlassen, wie lange es noch "existiert". Es steht zu erwarten, daß in einem, zehn, zwanzig oder dreißig Jahren das Papier in sich zerfällt, die Lebenserwartung ist gering. Wenn Sie nun versuchen wollen, diesem Schaden in Form eines Chlorammbades (zwecks Desinfektion und Aufhellung) trotzdem noch beizukommen, werden Sie zunächst fragen: Ist es überhaupt noch möglich, ein derart vermodertes Papier noch einer größeren Anzahl von Bädern auszusetzen? Es ist schon möglich. Mit verschiedenen Stützen und Hilfsmitteln kann man auch ganz üble Papiere waschen. In manchen Werkstätten hat man Schwemmgitter, wo die Maschenweite so klein ist, daß von einem derartigen Papier kein Teilchen verloren geht. Wir machen solche Waschungen auch mit dem großmaschigen Gitter, legen noch mittelschweres Japanpapier bei; es ist soweit durchlässig und bewahrt uns davor, daß kleine Partikel davonschwimmen. Wer sich aber solche Gitter nicht leisten kann, behilft sich mit engmaschigen steifen Nylon-Netzen, die in verschiedenen Stärken und Maschenweiten hergestellt werden. Auch gibt es noch verschiedene Plastiksiebe, die dafür geeignet sind. Sie machen also eine Bleichung und Desinfektion des mürben Papiers. Sie lösen in der

ersten Phase eine große Menge der bereits abgebauten Partikel heraus. Sie machen also in der ersten Phase eine weitere zerstörende Tätigkeit, weil Sie von dem morschen Papier quantitativ noch etwas reduzieren. Also ist die erste Behandlung des Restaurators hier "destruktiver" Art. Aber wenn es Ihnen jetzt gelingt, diesen Schimmel zu zerstören, und gleichzeitig eine Bleichung durchzuführen, nachher das Papier entsprechend verstärken, durch Regenerierung, meinetwegen auch durch Einbetten, so steigt die "Lebenserwartung" auf 100 bis 200 Jahre, vielfach auch drüber hinaus, an. In diesem Sinne ist die Formel von Santucci zu verstehen: Das "Integral der zerstörenden Funktion", ein Abwägen der natürlichen gegen die künstliche Destruktion während einer konservatorischen Behandlung. Dieser Begriff wird von Santucci etwa so definiert und in folgende Formel gekleidet: Es wird eine Methode zur Bestimmung desjenigen Effektes gesucht, den jegliche Art von Behandlung auf Papier hervorruft, sei es sofort oder auf lange Sicht. Dieser Effekt besteht aus Bestimmung der konventionellen Funktion (funzione convenzionale) (Auswahlindex) aus dem Maß der Veränderlichkeit des Papiers, konfrontiert mit dem Integral der zerstörenden Funktionen. Die Behandlung wird zu betrachten sein als nützlich, indifferent oder schädlich nach dem Schlüssel ($\phi \gtrless 1$ größer, gleich, oder kleiner als 1). Um nun allmählich zum Praktischen zu kommen - daran sind Sie sicher mehr interessiert als an allen theoretischen Erläuterungen! Zunächst möchte ich noch eine Frage anschnneiden, und zwar die oben besprochene UV-Folie als Lichtschutzfolie. Es gibt solche, die früher bei Schaufenstern in gelblicher Farbe verwendet wurden. Sie sehen, daß nun Gelbfilter, Blaufilter und glasklarer Filter gleich wirksam sind, daß die Filter, ähnlich wie der Lack einen gewissen Anteil der UV-Strahlen absorbieren. - Ferner stelle ich Ihnen hier vorgefertigte abgeschrägte Plastikecken aus Amerika zum Ergänzen von schadhafte Buchdeckeln vor. Auf Vorschlag von Kollege Desbarts haben wir Probeblätter mit Flecken angefertigt, damit soll im Praktikum exerziert werden. Wir haben für jeden Kollegen ein solches Muster fabriziert, in dem wir Leim-, Harz-, Schellack-, Wein-, Blutflecken usw. angebracht haben. Sie sind alle herzlich eingeladen, diese Flecken zu entfernen. Wir werden die Schäden zusammen besprechen, da kann dann jeder Kollege seine Meinung dazu

äußern; dann wollen wir sehen, was jeder in der Praxis daraus macht.

Noch einige Dinge sind kurz zu erwähnen. Einer der Kollegen Archivrestauratoren hat mich gebeten, darauf Rücksicht zu nehmen, daß auch Neulinge unserer "Zunft" anwesend sind. Bei Archivalien (vor allem bei solchen, die mit Eisengallustinten beschrieben sind) sind die Chlorverbindungen selten oder kaum zu gebrauchen. Eisengallustinte ist äußerst empfindlich. Gewiß wird der versierte Restaurator an Tintenzeichnungen auch Arbeiten durchführen können. Die gefährlichen Partien müßten Sie dann abdecken, behandeln und schließlich die Abdeckung wieder entfernen. Es liegt in der Natur der Sache, daß der Restaurator nach dem idealen Rezept fragt. Wir haben ja gestern den Leidensweg eines Kollegen gehört, wieviele Versuche er gemacht hat am Pergament, bis er endlich zu einem Resultat gekommen ist. Die Frage nach dem absoluten Rezept ist deshalb müßig, weil wir uns selber bemühen müssen, unter mehreren Rezepten das richtige herauszufinden. Irgendjemand hat gefragt, wegen der Neutralisierung von saurem Papier, wo die Möglichkeit zu einem Bade nicht gegeben ist. Barrow hat eine Veröffentlichung über die Entsäuerung von Papier ohne Bäder herausgebracht und zwar erklärt er darin das "Sprayverfahren". Praktisch eine Spritzanlage mit Magnesiumbikarbonat, also mit einem schwachen Salz. Zu diesem Zweck hat er sich über einem Tisch eine Berieselungsanlage gebaut. Das Buch wird nicht auseinandergenommen, es wird geblättert, wobei sich gleichzeitig ein leichter Nebel auf die Buchblätter senkt. In diesem Zusammenhang ist gestern auch die Frage des "Tintenfraßes" angeschnitten worden. Ob Wasserbad, ja oder nein? Der Tintenfraß ist eine saure Phase (Schwefelsäure), das Eisen oxydiert nicht, sondern ist nur der Katalysator, damit Schwefelsäure entsteht. Es ist ein saures Phänomen, insofern ist das Wasserbad gerechtfertigt, das kalte und das mäßig warme. Wenn Sie eine Neutralisierung machen, können Sie hier auch mit Magnesiumbikarbonat oder mit Natriumbikarbonat arbeiten. Aber Achtung! Das Neutralisierungsbad löst noch verschiedene braune Partikel heraus. Wenn Sie also einen Buchstaben, der schon ganz angefressen ist, mit einer Natriumbikarbonatlösung bestreichen, lösen sich Partikel und die Tinte kan-

braun ausfließen. Deswegen also nur mäßige Zufuhr von Neutralisierungsmitteln. (Natrium- oder Magnesiumbikarbonat eher aufsprühen!)

Kollege Fuchs, Karlsruhe, zeigt uns hier ein Blatt, perforiert und zusammengeklebt. Es ist eine Flüssigkeit darüber geschüttet worden. Wenn diese Flüssigkeit bewirkte, daß sich das Papier in dem Maße zersetzt hat, ist anzunehmen, daß es eine Flüssigkeit mit hohem Säuregehalt war. Der Kollege hat jetzt die Aufgabe, das zu lösen. Es erhebt sich nun die Frage, wieweit die Verklebungen im Wasserbad lösbar sind.

HOFFMANN, Bückeberg: Der Kleister ist offenbar mit Alaun angerührt worden. Ich habe bisher kein Wasserbad gefunden, das diese Verklebungen wieder löst. Ich bin fast bis zum Kochen gegangen, bis die Schrift tatsächlich leidet.

WÄCHTER: Das ist eines der üblen Dinge. Kleister mit Alaun oder Formalin löst sich kaum. Man sieht aber, daß hier die Schrift stark ausgelaugt ist. Hat man es schon mit ultraviolettem Licht versucht?

FUCHS, Karlsruhe: Ja, nützt aber nicht viel.

WÄCHTER: Das ist ein Hinweis darauf, daß die Tinte schon weitgehend zersetzt ist. Dort, wo noch Eisenpartikel anzutreffen sind, ist meist mit Fluoreszenz zu rechnen. Andererseits muß es ja nicht der Kleister sein, dem Alaun oder Formalin beigelegt ist, der hier als Bindemittel verwendet wurde. Es kann ja auch irgendein anderer Kleister gewesen sein, ein synthetischer vielleicht. Wir haben hier ein neues organisches Lösungsmittel "Dimethylformamid", möglicherweise hilft dieses. Es ist absolut neutral. Wir können es ja einmal versuchen; vielleicht gelingt es uns zumindest die Klebung zu lockern.

Eine andere Frage ist, ob man die gebräunten Pergamente aufhellen kann. Ja, es gibt eine Möglichkeit, das Pergament etwas aufzuhellen, allerdings ist die Methode vornehmlich für Papier. Diese geringe Möglichkeit im Hinblick auf das Papier ist die Anwendung von naszierendem Sauerstoff, Chlorkomponenten sind bei der tierischen Substanz sinnlos. Sie erzeugen unter Umständen sogar eine tiefere Bräunung, eine Protein-Farbreaktion. Aber auch das tierische Produkt ist schon aufzuhellen, das geht manchmal sehr gut. (Haare sind in gleicher

Weise mit Wasserstoffsperoxyd zu bleichen - dasselbe Phänomen!) Sie müssen aus dem Wasserstoffsperoxyd den Sauerstoff als Gas freimachen. Wenn Sie bei einem Objekt den Ehrgeiz haben, einen Fleck aus dem Pergament herauszubleichen, so können Sie es in der Weise machen, daß Sie in ein Glas "Perhydrol" (etwa 30%iges Wasserstoffsperoxyd) eingleßen und dann einige Tröpfchen Ammoniak dazugeben, da wird der Sauerstoff intensiv frei. Es empfiehlt sich, den Vorgang zuerst an Übungsstücken zu probieren, denn die Zerstörung kann sehr schnell kommen und der Schaden sehr groß sein. Das Gemisch beginnt allmählich kräftig zu sprudeln, die Sauerstoffbläschen steigen intensiv auf. Wichtig ist, wie bei jeder Sauerstoffbleiche, dass der zu bleichende Fleck unbedingt gefeuchtet ist. Ohne Feuchtigkeit bleicht überhaupt nichts. Da erreicht man nur das Gegenteil. Sie müssen das Blatt in dem Moment wegnehmen, in dem das Perhydrol richtig aufbraust und zu sprudeln beginnt, denn in dem Augenblick, wo es direkt an das Objekt kommt, brennt es sofort ein Loch ein. Diesen Prozeß muß man dann ein- oder zweimal wiederholen.

Ein anderer Fall: Der Kollege interessiert sich hauptsächlich für das Pigment blau auf Pergament; ich glaube, es ist das das sog. mittelalterliche Bergblau oder Azurit, eine Kupferfarbe. An Gemälden ist es meistens nicht mehr zu finden, da Kupferblau in Verbindung mit dem Luftsauerstoff einem natürlichen Umbau unterworfen ist, es geht in das grünliche Malachit über. In unseren Codices ist es, bedingt durch den geringen Licht- und Luftzutritt, meist noch als blaues Pigment erhalten. Im Hinblick auf feuchte Behandlung sind die alten Farben ziemlich stabil. Die gute alte Faustregel gilt nach wie vor, nämlich, daß sich Aquarellfarben nach einem Zeitraum von 70 - 100 Jahren weitgehend stabilisiert haben. Das natürliche Fixativ, die umgebende Atmosphäre (Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit) bindet nicht in chemischem Sinn, sondern in einem physikalischen, die Farbkörnchen an die Papierfaser. Neue Aquarellfarben sind wasserlöslich, die Künstler waschen die Farben oft selber unter der Wasserleitung etwas ab, wenn ihnen die Tönung nicht zusagt. Hingegen ist es möglich, ein Aquarell nach 80 Jahren ruhig auf der Wasseroberfläche schwimmen zu lassen oder unter Umständen sogar unterzutauchen. Trotzdem Vorsicht! Erst probieren! Aber nicht nur bei Aquarellen, sondern auch bei den pastosen Farben (pastos nennen

wir alle, die in einer deckenden Manier aufgetragen werden), gilt das gleiche. Die Farbe stabilisiert sich weitgehend.

HOFFMANN: Eine ehemalige Pergamenturkunde wurde als Bucheinband verwendet. Von der Schrift ist nichts mehr vorhanden. Das Pergament war nicht direkt der Einband, sondern als Verstärkung des Deckelszusammengefaltet eingelegt. Mich interessiert nun, wie bekomme ich die schwarzen Schimmelpilzflecke weg?

WÄCHTER: Mit Alkohol und naszierendem Sauerstoff. Auswässern unter Alkoholzusatz. Der Alkoholzusatz bewirkt, daß die Feuchtigkeit rascher eindringt und anschließend wieder rasch entzogen wird. Der Alkohol, wie die anderen organischen Lösungsmittel, verflüchtigen schnell und reißen das Wasser mit heraus. In einem Wasserbad nimmt ein Pergament eine Unmenge Wasser auf, der leichtflüchtige Alkohol trocknet es rascher ab. Der Alkohol hat somit drei Aufgaben: er reinigt, er desinfiziert und er trocknet in chemischem Sinn. Ein weiteres Problem ist das Festigen von brüchigem Papier: Sehr viele Institute und Werkstätten neigen dazu, zu kaschieren, zu unterziehen, zu überziehen, zu laminieren usw. Ich glaube, es ist nicht überall in diesem Ausmaß notwendig. Ich habe die Feststellung gemacht, daß dort, wo Methylzellulose aufzustreichen (oder, wo das Material zu spröde ist) zu sprühen ist, einem solchen Blatt nicht die nötige Festigkeit gegeben werden kann. Das Überkleben können unsere Nachfahren noch tun; wir können uns das, solange wir mit einer Festigung im Material auskommen, sparen. Ähnlich ist es beim Festigen von Pergament. So, wie wir bei den meisten Papierpatienten versuchen, mit der Cellulose die Festigkeit zu geben, so machen wir es beim Pergament mit dem Pergamentleim. Es ist immer gut, nach der ähnlichen Substanz zu greifen. Natürlich wird es da Fälle geben, wo man anderes Material heranzieht, aber ich glaube, gerade bei Pergament mit seinen ewig beweglichen Komponenten sollte man die eigene Substanz zuführen. Man sollte die Eigenschaft des ständigen Bewegens nicht mit Gewalt unterdrücken, sagen wir: in eine Zwangsjacke pressen. Wenn Sie ein Pergament laminieren, wie man es im Britischen Museum jetzt auch macht, glaube ich, ist es nicht gut. Sie legen oberflächlich eine feste Stütze an, aber die Bewegung im Pergament selbst wird

weitergehen. Das führt über kurz oder lang zu einer Spaltung in Schichten. Ein Pergament sollte mindestens 40 % Luftfeuchtigkeit haben und luftig gelagert werden. Ich würde bei stark beschädigten Stücken eine Seite mit Goldschlägerhaut überziehen. Manche Kollegen klagen, daß der Pergamentleim auf großen Initialen schlecht haftet und man nachher auf der Goldschlägerhaut kleine weiße Punkte sieht. Die Goldschlägerhaut ist natürlich von Haus aus ziemlich fett (als Darmprodukt) und zumindest in dem Moment, wo aufgezogen wird, müßte die Haut entfettet sein, damit der Kleister besser haftet. (Also mit Meerschaum abreiben!)

Trennen von verkohlten, zusammengeklebten Papierblättern:

Bei einem ganz beschädigten, ausgekohlten Papier kann man sich durch statische Elektrizität helfen. Man nehme eine Gummiplatte, reibe sie stark und kann dann damit die Blätter voneinander abheben bzw. lösen. In Rußland hat man dafür eine entsprechende Apparatur gebaut und kann dann dort Aktenstücke durch den elektrischen Stromstoß entblättern. Beim Trennen von Papyrusrollen arbeitet man ähnlich.

GÄRTIG, Kopenhagen: Wir haben dies alles mit Lack gemacht und haben bis jetzt keine nachteiligen Folgen bemerkt.

WÄCHTER: Unser Kollege hat hier ein sehr schönes Beispiel für Bräunungen an bedruckten Blättern. Er sagt ganz richtig, wieso kommt gerade dort, wo das Schriftbild ist, auch die Bräunung? Der Rand ist relativ weiß, und wo die Schrift aufscheint, ist es dunkel. Das ist bei vielen Büchern zu merken und ist darauf zurückzuführen, daß hier die Druckfarbe ursprünglich einen relativ hohen Fettgehalt hatte; Sie wissen, die Druckfarbe wird angerührt aus irgendeinem Rußpigment und Leinölfirnis. Manchmal haben die Drucke eine zu magere Farbe erwischt, dann ist der Druck wenig haltbar. Hier hat er ein bißchen zuviel Leinölfirnis verwendet, er hatte eine zu "fette" Druckfarbe gehabt, die Druckfarbe hat sich etwas in die Umgebung gesaugt und eine bestimmte Bakterienart hat sich auf dem fetten Medium angesiedelt. Es gibt Bakterien, die bevorzugen das fette Medium. Durch ihre Absonderungen bräunt dann das Blatt. Auf dem vorliegenden Blatt ist der Prozeß wahrscheinlich schon zum Stillstand gekommen. Die Bakterien bilden Kolonien und wachsen meist radial, sternförmig an. Hier würde ich Ihnen etwa

eine Behandlung nach folgendem Rezept empfehlen: Eine 5%ige Chloraminlösung bereiten. Der erste Arbeitgang ist immer "ins Wasser hinein!" Warum, möchte ich kurz erläutern. Jede chemische Substanz, welche aus einer Lösung ins Papier hineinkommt, hat den Trend sich darin anzureichern, besonders, wenn es sich noch um gutes Hadernpapier mit langfaserigen Elementen handelt. Diese haben ungefähr die Wirkung wie Kapillarröhrchen, - Sie können sich vorstellen, wie dünne Röhrchen. Wenn sich zum Beispiel im ersten Bad diese Kapillare mit Chlor füllen, so haben Sie das Chlor im Material, und es ist mühsam, es wieder herauszulösen. Wenn der erste Arbeitgang aber eine Wässerung ist, füllen sich die Kapillare mit Wasser. Die Chemikalien, die nachkommen, können sich nur oberflächlich anreichern und lassen nachher leichter herausspülen. Wenn diese Röhrchen erst einmal mit Chemikalien gefüllt sind, ist es schwierig, diese zu neutralisieren. Also:

1. Arbeitgang: Wässern.
2. Arbeitgang: Die Blätter in einem Bad von 5%iger Chloraminlösung möglichst bewegen. Sie werden damit bessere Erfolge haben - wie bei einer Waschmaschine - wenn die Chemikalien rasch an die Fasern herangebracht werden. Das Ziel ist einerseits ein Aufhellen, zweitens ist das Chloramin ein ausgezeichnetes Desinfektionsmittel. Die Chlorsubstanz wird nicht ausschließlich als Bleichmittel verwendet. Bei den Florentiner "Wasserbleichen" verwenden wir das Chloramin mehr als Desinfecticum denn als Bleichmittel. Diese Bände sind bakteriell durch die Fäkalien aus den Kanälen verseucht, sodaß sie unbedingt desinfiziert werden müssen. Wir haben in einem Arbeitgang beides erreicht, Aufhellen und Desinfizieren. Wenn Sie die Blätter zwei Stunden in fließendem Wasser schwimmen, wird es reichen. Wird die Chlorlösung etwas konzentrierter genommen, muß man neutralisieren.

Die nächste Frage ist: Was ist ein Stockfleck? Herr Mager, Sie können das wahrscheinlich präzisieren; Sie haben das Thema in den letzten Mitteilungen gestreift.

MAGER, Basel: Ein Stockfleck besteht aus Pilzsporen. Es ist aber so, daß sich ohne vorherige Anwesenheit von Bakterien keine Pilzsporen festsetzen und entwickeln können, das ist eine gesetzmäßige Entwicklung. Der sichtbare Stockfleck ist bereits eine größere Kolonie von Pilzsporen, die sich auswächst und verbreitert. Erst

ist es ein Punkt, zu dem durch Ausbreitung neue hinzuwachsen, die dann den sogenannten Hof um die dunklere Mitte bilden. Die Weiterverbreitung auf unbefallene Stellen kann durch Luftzug usw. erfolgen.

WÄCHTER: Bakterien wie Pilzsporen sind immer anwesend.

Das Problem des Kupfergrün ist den meisten bekannt. Sie sehen hier andeutungsweise bereits den Durchschlag, wo sich das Grün bis zur Gegenseite durchfrißt. Das ist "Kupferfraß", ein ähnliches Phänomen wie der Tintenfraß, eine Zersetzung mit der unangenehmen Eigenschaft, daß im chemischen Sinn im Moment dagegen nichts unternommen werden kann. Es handelt sich um ein Gemisch von Kupfersalzen, wobei wir konservatorisch gar nichts unternehmen können, als nach einem Auswässern das befallene Blatt auf der Rückseite mit Methylzellulose zu bestreichen und brüchige Stellen zu hinterkleben. Kupfergrün auf Papier könnte man (theoretisch) mit verdünnter Salzsäure herauslösen. Es wird allerdings der gesamte Farbkomplex zerstört. Nach entsprechender Neutralisierung könnte man diese entfärbte Stelle mit einem anderen Grünpigment nachkolorieren.

Sie fragen, was noch weiter an dem Blatt zu tun ist. Es weist eine unangenehme inkrustierte Verschmutzung auf. Ich würde in diesem Fall eine Reinigung mit dem Radierapparat versuchen. Einen derartigen Schmutz kann man mit einem gewöhnlichen Radiergummit nicht wegbekommen. Zu diesem Radierapparat gibt es Minen in 4 verschiedenen Härten. Vor allem für die Archivrestauratoren ist es vorteilhaft, das Pergament mit diesem Apparat zu behandeln. Bei einiger Vorsicht kann man sogar auch über die Schrift gehen. Die Trockenreinigung ist die angenehmste Art.

Zum Fixieren wasserempfindlicher Farben bei feuchter Reinigung: Wir stellen uns ein Fixativ aus Gelatinelösung her, schneiden uns eine Maske, mit der wir die Umgebung genau abdecken und sprühen die Gelatine mit dem Luftpinsel auf. Das Sprühen der Gelatine mit dem Luftpinsel ist gleichmäßiger als mit dem Sprührohr. Sprühen Sie also zwei- bis dreimal die Gelatine auf und lassen Sie diese einige Tage trocknen. Man glaubt, Leim sei nach 24 Stunden trocken; er ist es aber nicht. Gelatine ist in diesem Sinne Leimsubstanz. Wenn Sie die Möglichkeit haben, eine ganze Woche abzutrocknen, ist es noch besser. Nicht zu viel sprühen, daß es nur einzieht und nicht

wie lackiert aussieht. Der Charakter des Papiers muß erhalten bleiben. Die Farbpartikel sollen am Ort gebunden sein. Es ist das nicht ein Fixativ in dem Sinn, dass es absolut an die Papierfasern gebunden ist, sondern wir wollen damit ein Ausfließen der Farben im Bad verhindern. Wenn sich ein Farbpartikel ein wenig löst, am Ort sozusagen, steigt es und sinkt nachher wieder ab, und trocknet an. Da passiert Ihnen nichts. Zur Härtung der Gelatine kann man einige Tropfen Formalin beisetzen. Sie werden fragen, warum ein so kompliziertes Fixativ von Gelatine nehmen? Dazu ist zu sagen: Die käuflichen Fixative, die einen Wasserschutz darstellen sollen, sind alle wasserunempfindliche Substanzen. Das ursprüngliche Fixativ war Schellack in Alkohol oder, wie man ihn im vorigen Jahrhundert gern verwendet hat, der "Aquarellfirnis". Die jetzigen Fixative sind meist synthetische Produkte, in Aceton und in anderen organischen Solvenzien gelöst. Was die Künstler betrifft, so sind sie für diese gut zu verwenden; aber was passiert bei uns, wenn Sie damit Farbpartien fixieren würden? Sie erzeugen eine starre Kruste. Wenn Sie das Blatt jetzt in eine Lösung bringen, dehnt sich das Papier, aber die fixierte Farbschicht nicht. Es kann Ihnen passieren, daß, wenn Sie pastose, dicke Farben haben, die Pigmentschicht in Gefahr ist abzuplatzen. Die Gelatineschicht hingegen als Fixativ quillt wohl im kalten Wasser auf, ist aber so elastisch und macht die Dehnbewegung des Papiers mit, löst sich im kalten Wasser aber nicht; daß sie sich dabei ein wenig reduziert, ist uns angenehm. Wenn Sie das Blatt mit dieser Gelatinefixierung in 2 - 3 Bäder gebracht haben wird die Gelatine reduziert sein. Sie tritt dann nicht mehr in Erscheinung, sie hat Ihnen geholfen, die 2 - 3 Bäder zu überbrücken. Sie ist ein flüchtiges Fixierungsmittel; wir haben damit eine recht gute Erfahrung gemacht, sowohl bei der Aquarelltönung als auch bei den pastosen Farbschichten. Es ist allerdings zu empfehlen, gerade diese Stellen vorher sehr gut zu reinigen, denn mit der Gelatine würden wir gleichzeitig auch den ganzen Schmutz fixieren. In welcher Stärke sollen wir die Gelatinelösung nehmen? Es gibt Fläschchen mit Rauminhalt von 100 ccm. In ein solches geben wir 2 Tafeln Speisegelatine, lassen sie in kaltem Wasser quellen, wie wir es mit jeder Leimsubstanz machen. Im anschließenden warmen Wasserbad löst sich die Gelatine dann auf. Wenn Sie das Fläschchen ins Wasserbad stellen

legen Sie bitte einen Karton unter den Boden des Fläschchens, denn das Gefäß mit der Gelatine soll nicht unmittelbar auf dem Boden des Heiztopfes stehen. Über 52 ° erhitzt, verliert die Gelatine ihre Bindekraft, sie soll unter 50 ° bleiben. Jede Leimsubstanz muß im kalten Wasser vorgequollen sein. Das ist überhaupt das Geheimnis der Lebensdauer der Leime. Je mehr Wasser molekular gebunden ist, umso länger bleibt der Leim elastisch. Das betrifft jeden Leim, ob Hasen-, Haut- oder Knochenleim. Der Unterschied in der Qualität der Leime liegt eigentlich mehr in ihrer Provenienz. Das Extrakt aus Knochen wird zu hartem Leim, das Extrakt aus Haut ergibt weichen Leim. Das Extrakt vom Hasen ist weich aus dessen knorpeligen Teilen. Die elastischen Leime kommen von den Fischen, der ideale Leim ist der Hausenblasenleim. Und zwar wird vom Hausen (Stör) die Fischblase dazu verwendet. Dazu müssen Sie bedenken, daß diese immer in Bewegung ist, folglich aus lauter elastischen Elementen besteht. Es ist daher verständlich, daß das Extrakt daraus ein sehr elastisches Produkt ist.

Zum Pergamentleim: Er hat genau die gleichen Eigenschaften wie das Pergament.

Es ist ein großes Glück für den Restaurator, daß speziell bei Lithographien und solchen Graphiken, die mit Farben durchwegs bedruckt sind, die Druckfarbe also einen geschlossenen Film bildet, weniger Stockflecke entstehen, als in den unbedruckten Teilen (Randpartien). In den bedruckten Teilen wird weniger Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen. In Landschaftsdarstellungen zeigen die Himmelspartien oft weniger Farbauftrag und sind deshalb anfälliger für Stockflecke. Sie fragen: "Aquarelle schwimmen lassen?" Es ist ein gewisser Trick dabei, wenn ich das Blatt auf die Wasseroberfläche aufbringe. Es klingt theoretisch so einfach. Das Wasser kommt von hinten heran. Was passiert im gleichen Moment? Das Blatt beginnt sich zu wölben, nach innen einzurollen, dabei entsteht ein Kanal durch die Mitte der Rolle, und die ganze Schwimmerei ist umsonst. Es gibt einen ganz einfachen Trick, um dies zu vermeiden: Bevor Sie das Blatt auf die Wasseroberfläche legen, blasen Sie es mit dem Sprührohr mit Wasser von vorne an, das halten die Farben bestimmt aus. Warten Sie dann ein bißchen, bis das Blatt beginnt, sich nach rückwärts zu rollen und bringen Sie es so auf die Wasseroberfläche auf. Neben einer

Reinigung im Wasserbad werden gleichzeitig die oxydierten, abgestoßenen und braunen Partikel aus dem Blatt geschwemmt.

MAGER-MAAG, Basel: Bei diesem Blatt sehe ich noch eine andere Möglichkeit: Man kann es an der prallen Sonne mit Formaldehyd besprühen oder benetzen. Das Formaldehyd festigt die Farbe und, mit der Sonnenbestrahlung verbunden, erreichen wir eine praktisch unschädliche Ausbleichung der Stockflecken. Die Besprühung oder Benetzung kann mehrmals vorgenommen werden. Dazu wird unverdünntes Formaldehyd von 38 - 44 % verwendet, es wird eine saubere, fleckenfreie Bleichung erreicht, die dem Colorit nicht schadet.

HENRICHs, Münster: Herr Mager, ich komme nochmals darauf zurück. Wir haben ein Aquarell von Christian Hort, ein Stilleben auf langfaserigem Japanpapier gemalt; es ist durchsetzt mit dunkelbraunen Stockflecken. Es hat großen Wert. Eine heikle Sache, daranzugehen.

MAGER-MAAG: Übermäßig starke Stockflecken kann man bei heiklen Blättern keinesfalls restlos entfernen; man müßte dazu entweder die Papiere übermäßig stark oder übermäßig lang behandeln, das wäre wirklich gefährlich. Vor ungefähr 22 Jahren behandelte ich eine aquarellierte Skizze von Géricault nach dieser Methode, das bewährte sich bis heute, der Erhaltungszustand ist sehr gut.

WÄCHTER: Herr Mager, kennt man die Theorie dieser Bleichung? Sie ist mir nämlich nicht ganz klar. "Formalin und die Sonnenbleiche zusätzlich?"

MAGER-MAAG: Vorausgesetzt, es handelt sich um gutes Hadernpapier, nicht um Cellulose oder Holzschliff, ist zu sagen: Formaldehyd hat auf Papier eine sehr leicht bleichende Wirkung, vermag aber mit Hilfe der Sonneneinwirkung die Farbkörper der Pilzsporen (Stockflecken) zu löschen. Eine mehrmalige Besprühung oder Benetzung schadet nicht. Hadernpapiere gewinnen ohnehin durch die Sonne an gutem Aussehen. Die Sonnenbleiche ist die idealste, die man sich denken kann.

WÄCHTER: Herr Mager, haben Sie das Gefühl, daß die Blätter nach der Formalinbehandlung härter werden?

MAGER-MAAG: Man muß annehmen, daß das Papier etwas gehärtet wird, genauso, wie auch die Farben etwas gehärtet werden und dadurch an Wasserfestigkeit gewinnen. Das Papier wird bei dieser Behandlung etwas aufgehellt.

WÄCHTER: Ich bin der Meinung, daß das Papier weniger, hingegen mehr der Leim erhärtet. Wir haben folgenden Versuch gemacht: Wenn man ein Hasenohr mehrmals in Formalin taucht und trocknen läßt, so kann man es nachher zwischen den Fingern zerbröckeln. Die Leimsubstanz dürfte dabei völlig erhärten. Irgendwie hat es eine Auswirkung auf die Eiweißkörper, sie werden über die Maßen versteift.

MAGER-MAAG: Wir haben eine Guache mit Formaldehyd (als erste Behandlung) eingesprüht, die Nachbehandlung erfolgte durch Einsprühen mit Fungitex B und Fungizid G. Die Festigung war so gut, daß man das Blatt ohne Gefahr nass behandeln konnte. Man konnte Löschpapier auflegen, um die Nässe abziehen, ohne daß eine Spur der Farbe abgezogen wurde.

WÄCHTER: Als Fixativ ist es ganz bestimmt wirksam. Meistens ist das wasserempfindliche Gummi arabicum das Bindemittel. Aber die Leimung verhornt. Sollte man nicht die Leimung im Papier erneuern?

MAGER-MAAG: Eine Nachleimung wäre hier gar nicht am Platz, das Formaldehyd entzieht keinen Leim. Eine Nachleimung ohne Zusatz von Bacteriociden und Fungiciden würde den günstigsten Nährboden für neuen Befall durch Pilzsporen schaffen.

WÄCHTER: In dem Sinne verwenden wir gerne die Methylcellulose, weil sie von Haus aus fungistatisch und bakteristatisch ist. Sie können Cellulose in einem Topf anrühren und zwei Jahre stehen lassen, sie wird nicht schimmelig.

SIEVERS, Köln: Ich habe versucht, Hasenleim mit Formaldehyd zu stabilisieren. Ich habe den Hasenleim kalt werden lassen. Am anderen Tag wollte ich weiterarbeiten - da war der Hasenleim zu Pudding geworden und durch kein Erwärmen mehr aus der Gelierung herauszubekommen.

MAGER-MAAG: Das erleben Sie bei Ausnahme des Kleisters mit allen herkömmlichen Klebstoffen. Wienerpapp, den man für gewisse Zwecke noch immer benötigt, verdirbt innert weniger Stunden, wenn diesem Formaldehyd zugesetzt wird, zu einer unlösbaren kautschukartigen Masse.

WÄCHTER: Andererseits ist der Zusatz von Formalin genau das gleiche, worüber man sich ärgern muß, wenn der Buchbinder dem Kleister Alaun beigemischt hat. Er forciert eine Härtung der Eiweißkörper, sie

werden nicht mehr quellbar; natürlich wächst kein Schimmel darauf. Aber wehe dem, der solche Kaschierungen lösen muß!

MAGER-MAAG: Ich hatte einen Fall eines großen Blattes, dreischichtig verklebt, vermutlich vom Künstler selbst. Mit ziemlicher Sicherheit handelte es sich beim Klebstoff um Alaunkleister. Ich habe diese drei Schichten nur mit großer Mühe auseinandergebracht, indem ich einen warmen Wasserstrahl zwischen die Schichten leitete. Dauer 10 Tage.

STADER, Düsseldorf: Wie sind die Erfahrungen mit den Nipagin T - Combinationen?

WÄCHTER: Das wollte ich schon fragen. Wer verwendet "Nipagin" 10 Jahre, 20 Jahre oder länger? Mein Professor in Österreich, bei dem ich die Gemälderestaurierung gelernt habe, hat es mir empfohlen. Er selbst hat es als Konservierungsmittel bei verschiedenen Emulsionen und wässrigen Lösungen verwendet. Es wurde ursprünglich bei IG-Farben hergestellt. Das Rezept wurde 1945 "erbeutet", derzeit wird es in Berlin wieder hergestellt. Es ist eines der wenigen Konservierungsmittel, welche auch im aufgetrockneten Zustand ihre Wirksamkeit behalten und nicht bräunen. Vielleicht hat jemand andere Erfahrungen gemacht? Es genügt eine 1%ige Lösung. Die meisten unter den Fungiziden, Bakteriziden, Desinfektionsmitteln aller Art sind nur solange wirksam, als sie in flüssiger Form vorliegen. Wenn Sie Alkohol einer wässrigen Lösung begeben, wird kein Schimmel oder Bakterienwachstum festzustellen sein. In dem Moment, in dem die wässrige Lösung aufgetrocknet ist, ist meistens auch die Wirkung vorbei. Wenn Sie z. B. dem Kleister Alkohol zusetzen, wird er während der Verarbeitung nicht sauer. Wenn Sie eingekleistert haben und die Kaschierung getrocknet ist, so ist er schimmelfähig. Das "Nipagin" ist eines von den Mitteln, die ihre desinfizierende Wirkung beibehalten, in flüssigem und auch in trockenem Zustand. Aber in der Schweiz gibt es bereits neue Dinge.

MAGER-MAAG: Außer dem längstbekanntesten Fungitex B (Bactericid) und dem Fungicid G (Fungicid) der CIBA haben wir seit einiger Zeit das "Irgasan P 7" (Bacteriofungistaticum) der Firma J.R. Geigy, Basel, in Anwendung. Die von uns angelegten Versuche zeigen sehr gute Ergebnisse. Irgasan P7 flüssig wird seit längerer Zeit in der

Papierfabrikation dem Papierbrei zugesetzt. Im Gegensatz zu den bisherigen Fungiciden ist es für Mensch und Tier ungiftig und von den Lebensmittelinspektoren zugelassen. Dieses Mittel hat keine toxische Wirkung. In der Papierindustrie wird es auf zwei Arten angewendet: 1. direkte Beimischung in den Papierbrei, 2. durch Vernebelung auf die Fließbahn in der Papierfabrikation. Auch wir verwenden es in unterschiedlicher Anwendung. Die Lösung immer 1%ig, also 10 ccm per Liter Wasser, handwarm 40 - 42 ° C. Im Normalfall wird das Papier minimal 5 Minuten darin gebadet, herausgenommen und 30 Minuten in Ruhe gelassen, damit das Bacteriofungistaticum auf die Faser aufziehen kann. Nachfolgend 20 Minuten auswässern und anschließend trocknen. Bei sehr empfindlichen Materialien begnügen wir uns mit Einsprühen oder Einnebeln. Die Handhabung dieses Mittels ist also sehr einfach. Durch die große NÄB-kraft der Irgasanlösung stellt sich zugleich eine verblüffende Reinigungswirkung ein. Unsere Proben haben wir seit etwa 1/2 Jahr den natürlichen Einflüssen ausgesetzt, folglich können wir zur Zeit noch keine definitiven Schlüsse ziehen. Dazu brauchen wir ca. acht Jahre.

WÄCHTER: Die Industrie bietet ja fast jeden Tag neue Produkte an. Genau genommen, müßte man eine eigene Forschungsstelle haben, die die Entwicklung verfolgt und ununterbrochen Proben macht. Was wir so herausfinden, geschieht meist zufällig. Trifft man gelegentlich einen Chemiker und kommt mit ihm in ein Fachgespräch, wobei er Neues zu berichten weiß, so sollte man dies "mal ausprobieren". Man soll sich von allen neuen Erkenntnissen Proben und Probestreifen machen und diese datieren. Nach längerer Zeit kann man dann die herrlichsten Entdeckungen machen.

HOFFMANN, Bückeburg: Stimmt es, daß Formaldehyd nach einiger Zeit seine giftige Wirkung verliert?

MAGER-MAAG: Ganz bestimmt verflüchtigen und verdunsten Desinfektionsmittel wie Alkohol und Formaldehyd in einem gewissen Zeitraum. Wir haben nur eine Sofort-, jedoch keine Dauerwirkung.

WÄCHTER: Die desinfizierende Wirkung des Formalin ist nicht eine giftige, sondern eine wasserabstoßende durch Härtung.

HOFFMANN: Wollen wir auf die Härtung nicht lieber verzichten, wenn

es doch nicht auf Dauer ist und einen Eingriff in die Struktur des Papiers darstellt?

MAGER-MAAG: Wir sprachen von Formaldehyd als leichtes Bleich- und Desinfektionsmittel. Als Konservierungsmittel für Klebstoffe kann dies nicht verwendet werden, es käme auf dasselbe heraus, wie wenn Sie Alaunkleister verwenden. Solche Klebstoffe sind kaum mehr löslich und sollten daher in jeder Werkstatt verboten sein.

SIEVERS, Köln: Was das Nipagin angeht, Herr Hoffmann, so können Sie von mir welches geschenkt bekommen: Ich will es nicht mehr. Wir haben mit dem Nipagin - T versucht, und zwar wird es von der Firma, die es herstellt, als Stabilisator für organische Kleber gebraucht. Also, die Damen und Herren, die noch weiter Weizenstärkekleister benutzen - ich gehöre auch dazu - für die war es zunächst einmal verlockend. Ich habe es versucht, wie jetzt Herr Wächter sagt, auch die Konzentration ein wenig zu überziehen, ca. 2 %, dabei ist mir folgendes passiert: Im geschlossenen Plastikeimer wurde der Kleister nach etwa 6 - 7 Wochen wasserdünn, und als ich den Deckel abhob, kam ein Karbolgeruch heraus. Also scheint es sich doch um eine Phenolverbindung zu handeln. Diese netten Leute sagen ja nie, was es eigentlich ist, es sind ja "Betriebsgeheimnisse". Seien Sie vorsichtig mit Phenol (Karbolsäure)!

HOFFMANN: Ich kann es nicht genau definieren, aber ich weiß, daß eine Phenolgruppe dabei ist, zwar eine Phenolgruppe, die für die übrigen Komponenten praktisch stabil gemacht wird. Herr Butz ist Chemiker, von ihm haben wir alle, die wir in München waren, den Gebrauch von Nipagin mitgebracht. Ich habe bis jetzt keine Schwierigkeiten gehabt. Sie erklären, daß es in einem geschlossenen Behälter passiert ist. Wir verarbeiten Klebstoffe, die dann auch trocknen. Wo soll denn noch eine Wirkung zustande kommen, wenn die Fäulnis offenbar nur durch den geschlossenen Behälter entstanden ist?

WÄCHTER: Sie sagten, Sie hätten absichtlich das Quantum überzogen. Wenn man unter dem 1 % bleibt, dürfte das eigentlich nicht passieren. Hätten Sie Lust, nochmals eine Versuchsreihe zu starten von 0,1 % bis 10 %? Vielleicht kommen wir dabei weiter. Ob das Phänomen des Wässrigwerdens unterschiedlich ist, wäre gut zu wissen! Bei der

Versuchsserie machen Sie es doch bitte im geschlossenen und im offenen Zustand. Wenn man sich die Mühe macht, eine Versuchsreihe zu beginnen, dann soll man möglichst alle Chancen ausnützen, denn irgendwo kommt man sicher zu einem Vergleichsmoment. Vielleicht war es der Verschuß, der schlecht war. Ich würde 20 Fläschchen im offenen und im geschlossenen Zustand aufbauen. Man müßte prüfen, ob das Gleiche, was hier im Eimer passiert ist, auch in einem Glas geschieht. Bitte, machen Sie die Serie und berichten Sie dann in den "Mitteilungen" ganz genau, welche Variationen sich ergeben. Wenn Sie zu einem Chemiker gehen und ihm nur ganz allgemein sagen, das "Nipagin" wäre nichts wert, so ist ihm damit nichts gedient. Sie müssen ihm schon ein paar Unterlagen liefern. Sie erleichtern ihm die Arbeit, und er wird Ihnen die Proben daraufhin eher machen, als wenn Sie nur mit allgemeinen Definitionen kommen.

SIEVERS: Das Nipagin habe ich als Trockensubstanz bezogen. Ich löse es nach der Vorschrift der Firma in Wasser, in einer kleinen Stammlösung, die ich dann beigebe. Nipagin darf nicht auf Vorrat gelöst werden, das hat keinen Sinn. Es gibt dann in der Flasche ein glasartiges Sediment, es sieht so spitzkristallisch aus, das kriegen Sie nie wieder in Lösung.

HOFFMANN: Ich habe einen kleinen Vorrat von Nipagin schwach löslich (1 %), der hält sich bis auf einen minimalen Bodenbelag. Man kann es nicht stärker als 10 % aufbewahren.

WACHTER: Ich glaube, wir können das Kapitel vorläufig beenden. Wir sind für alle Beobachtungen dieser Art sehr dankbar, denn nur aus der Summe der Erfahrungen können wir profitieren. Ein weiteres Thema in unserer Diskussion wäre die Besprechung einer Restaurierung dieser arg verschimmelten Graphik. Es ist die Ansicht einer Befestigungsanlage, ein Plan. Das Blatt hat keinen sehr hohen künstlerischen Wert, aber es muß auf jeden Fall erhalten bleiben. Kollege Mager-Magg sagt, es wäre direkte Fäulnis, also schon das letzte Stadium der Schimmel- und Bakterientätigkeit. Wenn man es nur berührt, wird man wahrscheinlich schon etwas daran zerstören. Das Mindeste, was hier zu tun wäre, müßte eine Desinfektion sein. Desinfektionsmöglichkeiten haben Sie mehrere, ohne daß eine Bleichung ins Auge gefaßt wird.

MAGER-MAAG: So etwas sollte man nicht bleichen wollen. Es ist alles noch gut zu sehen. Jede massive Behandlung müßte zu Verlusten führen. Das einzig Richtige wäre, im Sprühverfahren zu desinfizieren und hernach zu festigen, damit nichts mehr verloren geht.

WÄCHTER: Richtig! Aber angenommen, das Stück gehört einem Privatsammler, dem das Blatt so nicht gefällt, er will es nicht nur "konserviert" sondern auch "restauriert" haben.

MAGER-MAAG: Ein Papier, ein Pergament, oder was immer es sei, darf Spuren des Alters zeigen. Wollen Sie etwa einem alten Weiblein die Runzeln nehmen?

WÄCHTER: Herr Mager-Maag hat natürlich recht. Es soll primär eine "Konservierung" durchgeführt werden, also eine "museale Restaurierung", ohne inhaltliche Ergänzungen.

MAGER-MAAG: Desinfektionsmöglichkeiten gibt es verschiedene. Nipagin kenne ich nur dem Namen nach. Über Irgasan sind unsere Versuche noch nicht abgeschlossen. Irgasan eignet sich nicht für Klebstoffe, die stehen bleiben. Irgasan ist als angesetzte Lösung sehr lichtempfindlich, es zerfällt unter Lichteinfluß, daher sollte nur soviel aufbereitet werden, als gerade benötigt wird.

WÄCHTER: Die Restaurierung von Graphiken hat natürlich nicht nur eine technologische, eine chemische Seite, sondern auch eine ästhetische. Primär müssen wir auch den musealen Standpunkt vertreten, und da ist es ganz recht, alle Alterungsmerkmale zu berücksichtigen und alles zu erhalten, was noch vorhanden ist. Der Kunsthistoriker wünscht es so, man sieht auch nach längerer Zeit, was restauriert wurde. Wenn Sie zu "schön" restaurieren, kann die nächste Generation von Kunsthistorikern schon in Nöten sein und kann den Schaden nicht mehr datieren. Kollege Mager-Maag wird mir vielleicht recht geben: Viele unserer jungen Kollegen, deren Gehalt noch gering ist, müssen für den Handel arbeiten. Es ist eine große Gewissensfrage. Ist einer schon ein "großer Mann" geworden, oder im Beruf arrivierte, braucht er bestimmt keinen Kompromiß mehr zu machen. Aber der junge Kollege, der jeden Groschen braucht, muß vielleicht für einen Antiquar arbeiten. Für diesen wird das Blatt "ausrestauriert" sein müssen, sonst kann er es nicht verkaufen. Es ergibt sich hier nun

die bange Frage: Wo ist hier die Grenze und wo darf ich als staatlicher Restaurator auch für den Handel "restaurieren"? Darf ich hier vielleicht einen Kompromiß machen und die Dinge für das Auge geschlossener herausstellen? Der Antiquar und oft auch der Sammler will keine abgesicherte "Ruine", er will ein "Bild". In diesem Fall, Kollege Mager-Maag, können Sie mir vielleicht recht geben, daß man doch versuchen kann, über die reine Konservierung und Desinfektion hinaus etwas mehr zu tun - oder können Sie das nicht?

MAGER-MAAG: Nein, das mache ich nicht. Retouchen, die sich nicht mehr sehen lassen, sind Fälschungen, da können Sie mir sagen, was Sie wollen. Wir arbeiten für unsere Institute. Unsere Kunsthistoriker, die gegenwärtige und kommende Generation, legen Wert darauf, daß nicht rekonstruiert wird, wie um die Jahrhundertwende. Es soll zu jeder Zeit feststellbar sein, was ist Original und was ist zugesetzt worden. Gewiß, auch ich arbeite in meiner Freizeit für Private, nebenbei gesagt finanziere ich mir mit dem Erlös dieser Arbeit dies oder jenes Berufliche. Die privaten Arbeiten sind unsere Versuchsarbeiten, das wissen die Auftraggeber, denn die gegebenen Möglichkeiten werden mit dem Auftraggeber besprochen. Will er dies nicht, so sind wir zur Arbeitsübernahme nicht verpflichtet. Gewiß, es gibt Arbeiten, die ich ablehne, oder etwas anderes empfehle. So hatte ich einen Fall, bei dem ich in Temperamalerei eine leichte Retouche, ausführbar durch Restaurator X. empfahl, alles andere sei abzulehnen. Sechs Monate später liegt das demolierte Blatt vor mir, im Papier haben sich ganze Schuppenhügel gebildet. Diese Schichten blättern weg. Ist das der Erfolg der Restaurierung nach Wunsch, nach dem Prinzip: "Alles neu macht der Mai"? Ein halbes Jahr darauf fängt das Papier überall an, sich zu wellen, es bildet ganze Berge, die Farbe blättert ab. Das ist der Erfolg der Privatrestaurierung nach Wunsch. Nicht alles neu macht der Mai.

WÄCHTER: Das kann man aber nicht generell sagen. Vernünftige Wünsche eines Sammlers kann man schon berücksichtigen. Wir haben nicht ununterbrochen wirkliche Kunstobjekte vor uns. Wenn Sie an die Unzahl von Stahlstichen denken, die nie Kunstwerke waren, die aber nett sind, und vom Handel gesucht, die der Händler aber nur

anbringt, wenn sie halbwegs in Ordnung sind. Wenn Sie kleine Fehlstellen an einem Stahlstich, der einige Mark wert ist, mit Retusche schließen, dann ist das, glaube ich, noch vertretbar.

MAGER-MAAG: Solche Stiche sind die Arbeit nicht wert, sie werden mit 2 - 2,50 Franken gehandelt. Meine Arbeit 20 - 25 Franken. (Verhältnisblödsinn)

WÄCHTER: Noch eine Bemerkung zum Thema "Säuregehalt an Papieren".

GÄRTIG, Kopenhagen: Wir haben in Dänemark Papiere, die 30 Jahre bei uns gelegen haben. Dr. Hugo Ibscher hat diese Papiere restauriert mit Reiskleister und echtem Japanpapier, und diese sind heute noch genau so wie vor 30 Jahren. Aber bei einem Teil hat er es verkehrt gemacht, er hat nicht neutralisiert, das ist sehr schade. Bei alten kostbaren Handschriften kommt die Säure immer wieder vor, durch Seidentüll und Japanpapier.

TRUB, Freiburg: In welcher Verdünnung wird Cellulose verwendet?

WÄCHTER: Wir werden im Bericht über unsere Tagung auch die genauen Quantitäten aufführen: Methylcellulose für Klebzwecke 50 g auf 1 Liter Wasser, für Regenerierung (spritzfähig) 25 g auf 1 Liter Wasser. Im kalten oder warmen Wasser über Nacht quellen lassen. Im heißen Wasser "koaguliert" (gerinnt) sie.

Résumé (Wächter)

L'emploi du chloramine B comme desinfectant et remède du blanchissage

Par la suite je veux essayer d'expliquer quelques nouvelles trouvailles scientifiques concernant le problème "le traitement du papier avec chlore, oui ou non". On a examiné l'influence du chloramine B sur le papier à l'Institut de la restauration et conservation des documents à l'Académie des Sciences à Leningrad. On a fait de tests sur l'effet du chloramine seul et le chloramine combiné avec acide acétique et ammonium acétique; ce qui forcent l'efficacité du chlore. Les tests chimiques ont

été combinés avec un vieillissement artificiel, parce que "le temps" seul peut produire un effet destructif sur la fibre du papier aussi bien que les procédures chimiques. Pour le facteur "temps" on se servait d'un vieillissement artificiel du papier dans un four en conditions régulières (3 jour de chauffage dans le four = 25 années de vieillissement naturel). Le papier traité avec des produits chimiques et le papier sans traitement, même que le papier vieilli et le papier non vieilli est mis à l'épreuve de :

1. la flexibilité et élasticité
2. la viscosité de l'extrait liquide
3. la modification du degré intermédiaire de la polymérisation (changement de la structure de la chaîne linéaire des molécules de la cellulose)
4. les valeurs-pH.

Les résultats des recherches pratiques comme les résumés des diagrammes prouvent que l'usage du chloramine B est inoffensif quand il est rincé après le blanchissage et sans addition de l'acide acétique et de l'ammonium acétique. Ces résultats sont en outre posés dans la formule de "l'intégral de la fonction destructive" (Santucci, Istituto di Patologia del Libro, Rome), et les facteurs "destruction par le temps" et "destruction par traitement chimique" se trouvent face à face.

Le chloramine T, qui est utilisé souvent par des restaurateurs, est le premier de la série des chloramines et de qualité supérieure au chloramine B, cité ci-dessous.

Summary (Wächter)

Chloramine B as an agent of disinfection and bleaching

With the following I will try to interpret some new scientific perceptions on the much discussed subject "Treatment of paper with chlorine or not" following some corresponding experiments. The effect of Chloramine B on paper has been examined in the

Institute for restoration and conservation of documents in the Academy of Science in Leningrad.

Chloramine has been tested as well by itself as in connection with acetic acid and acetic ammonium, which forces the bleaching effect of chlorine. The chemical tests have been combined with ageing-tests, for unfavourable chemical procedures can destroy the fibres as well as "time" itself. For the fact "time" artificial ageing in a stove has been used under standard conditions (3 days of stove-heating = 25 years of natural ageing). Chemically treated as well as non treated paper and aged paper as well as not aged paper has been tested for:

1. flexibility, elasticity
2. viscosity of the liquid extract
3. change of the medium grade of polymerisation (variation of the longchain-structure of cellulose molecules)
4. pH-values.

The results of the practical series of test as well as the summary in diagramms show that Chloramine B can be used without risk when washed out after bleaching and without addition of acetic acid or acetic ammonium.

Those results have been put into the formula of the "Integral of destroying functions" (Santucci, Istituto di Patologie del Libro in Rome) and the facts "destruction by time" and "destruction by chemical treatment" have been put in comparison.

The much used Chloramine T is the first in the serie of Chloramines and of a better quality than the discussed Chloramine B.

Diskussion zur Verwendung von Chlordioxyd

HILTBRUNNER, Aarau, berichtet im Nachgang zu der gestrigen Chlordioxyd-Diskussion über seine außerordentlich interessanten Versuche und Arbeiten zur Verbesserung dieses Verfahrens. Er erläutert die Vorzüge dieser Gasbleiche besonders im Hinblick auf kolorierte Graphiken und Aquarelle. Das Verfahren soll zunächst zitiert werden, wie es Gettens für die Restauratoren ursprünglich entwickelt hat; es wurde aus dem industriellen Verfahren der Papierindustrie abgeleitet (Rutherford J. Gettens: The Bleaching of stained and discoloured pictures on paper with sodium chlorite and chlorine dioxide, in: Museum, Vol. 5. Nr. 1. 1952. p. 123 ff.)

Die Skizze auf der folgenden Seite zeigt den Aufbau und die Arbeitsgänge der Apparatur zur Chlordioxydbleiche (I - VI):

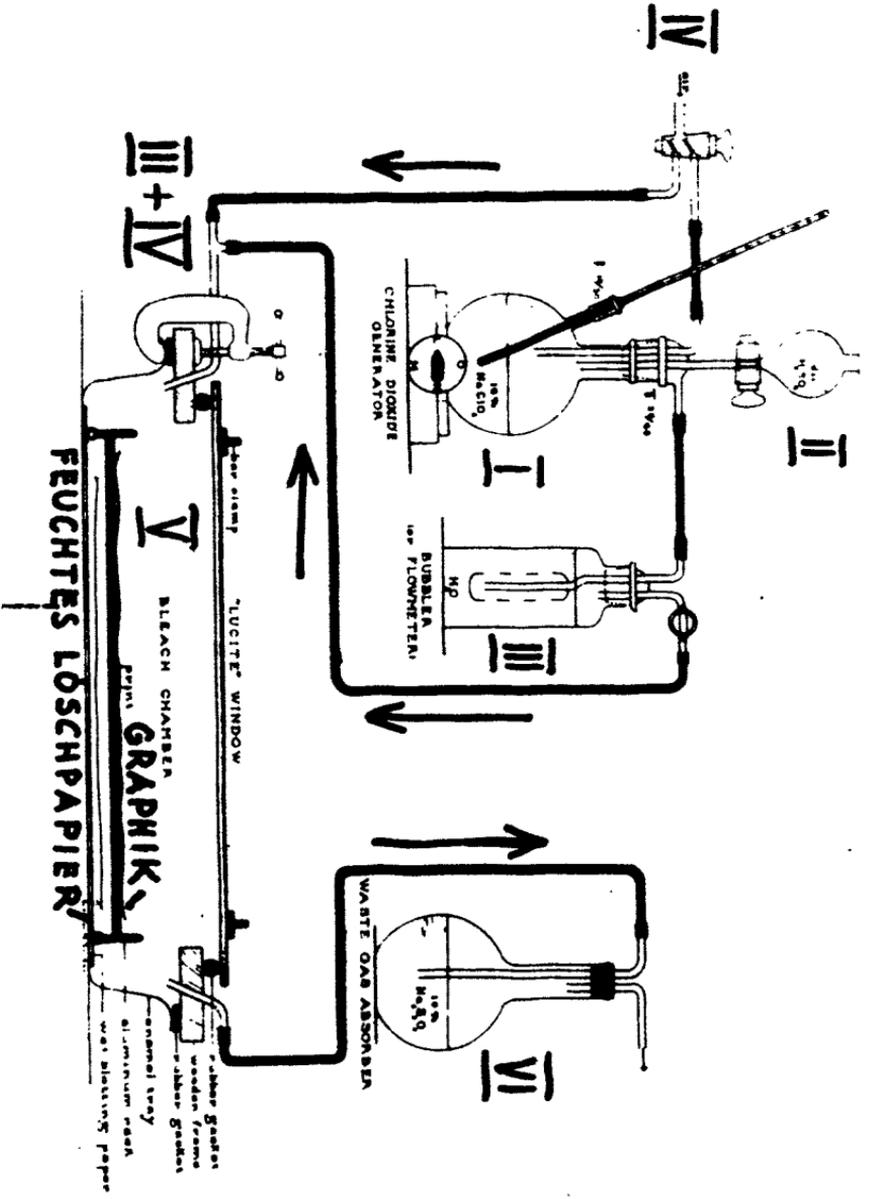
- I Generator zur Erzeugung von Chlordioxyd. Lösung von Natriumchlorit NaClO_2
- II Schwefelsäure tröpfelt von oben ein, das Gas entsteht
- III Das Gas wird in Waschflasche gereinigt
- IV Einströmen von Luft
- III und IV Mischen von Luft und Chlordioxyd
- V Bleichen in Gaskammer
- VI Neutralisierung des Gases in einer Lösung von Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

WÄCHTER, Wien, kommt auf seine Ausführungen im AAFB 3 / 1963 zurück:

Natriumchlorit: (Chlordioxyd)

Schonungsvoller für die Papierfaser als die Hypochlorite sind die Chlorite. Rutherford Gettens hat ein derartiges Verfahren für Restaurierungszwecke entwickelt, der Vorteil liegt neben der schonenden Arbeitsweise auch darin, daß die Blätter nicht

CHLORINE DIOXIDE GAS BLEACH CHAMBER



schneeweiß werden. Technisches Natriumchlorit ist gelb, flockig, fest, wasserlöslich, wird industriell zur Bleichung des Papierbreies, von Mehl usw. verwendet. (In der Papierindustrie werden bis knapp vor dem Abbau der Zellulose aus ökonomischen Gründen Hypochlorite verwendet, dann wird die Bleichung mit Chlorit fortgesetzt.) Die Chlorite greifen die Langkettenmoleküle der Zellulose weniger an, bilden keine Oxyzellulose, obwohl ihre Bleichwirkung 1,5mal so groß ist wie bei Chlor allein. Das daraus freigemachte Chlordioxyd ist in wäßriger Lösung leicht hydrolysiert und wenig mehr dissoziiert als Kohlensäure. Chlordioxyd wird aus Natriumchlorit freigemacht durch Säuren oder gewisse reduzierende Mittel wie Formaldehyd. Es scheint, daß eher dieses Gas als das Natriumchlorit die bleichende Komponente darstellt. Es gibt davon drei Anwendungsmöglichkeiten:

1. Natriumchlorit-Formaldehyd-Bleichbad

Sie ist unter diesen drei Möglichkeiten die einfachste Methode, ist für schwarz-weiß Graphiken und für Bleistiftzeichnungen geeignet. Die Bleichung wird in Plastik- oder emaillierten Photowannen unter einer Entlüftungsanlage oder bei guter Ventilation durchgeführt. 60 g technisches Natriumchlorit wird in drei Liter Wasser gelöst (2prozentige Lösung), diesem wird 75 ml 37prozentiges Formaldehyd zugesetzt. Beim Zusammengießen der beiden wird die Lösung gelb, es bildet sich das Chlordioxyd, das eigentliche Bleichmittel. Eventuell können 10 ml eines Netzmittels (zum Beispiel Lissapol) zugesetzt werden. Die Lösung kann nach Bedarf verstärkt oder abgeschwächt werden, die Graphik wird auf eine Glasplatte gelegt und eingetaucht, die bleichende Wirkung kann nach 15 Minuten, in hartnäckigen Fällen aber erst auch nach mehreren Stunden zufriedenstellend sein. Der Vorgang wird bei Zimmertemperatur durchgeführt, nachher 15 Minuten in fließendem Wasser spülen, Antichlor ist nicht nötig.

2. Chlordioxyd in Wasserbad

Diese Methode ist geeignet für Zeichnungen und Drucke, die nur ein kurzes Eintauchen vertragen, oder Blätter, bei denen chemische Rückstände unerwünscht sind, die nachher mit Wasser entfernt werden müßten. Die Methoden 2 und 3 sind allerdings an eine Apparatur gebunden, in der das Gas erzeugt wird, in ersterem Fall

wird es in Wasser geleitet, in dem dann das Bleichbad vorgenommen wird, im anderen Fall wird lediglich mit dem freierwerdenden Gas gebleicht.

3. Chlordioxyd-Gasbleiche

Das Gas wird in einen Behälter geleitet, nachdem die zu bleichende Graphik darinnen auf einen Gitterrost gelegt wurde, so daß das Gas von beiden Seiten Zutritt findet. Der Behälter ist gasdicht, oben mit einer Glasplatte versehen, damit der Bleichvorgang kontrolliert werden kann; das Gas wird nachher in weiteren Anlagen entgiftet und ins Freie abgesaugt. Dieses Verfahren ist vornehmlich für Kohle- und Pastellzeichnungen und für sehr brüchige Blätter, die keine Feuchtigkeit vertragen, anwendbar. Eine gewisse Vorsicht ist allerdings bei organischen Farbstoffen geboten. Falls Methode 1 oder 2 angewendet werden können, ist dies ratsamer, weil bei Punkt 3 die oxydierten Endprodukte im Papier bleiben, bei Punkt 1 und 2 die unerwünschten Ingredienzien durch das nachträgliche Spülen entfernt werden und damit eine größere Dauerhaftigkeit der Bleichung gewährleistet ist.

Während des Bleichens oder um das Einsetzen der Bleichung zu kontrollieren, werden Indigo-Indikatorpapiere verwendet. Sie werden folgendermaßen hergestellt: 5 g Indigo-Farbpulver anrühren zu Paste mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure, 2 Stunden stehen lassen, dann auf 800 ml mit Wasser auffüllen, filtern, dann auf 4 Liter Wasser verdünnen. Filterpapier wird darin eingetaucht und trocken gelassen.

Das Verfahren der Gasbleiche ist sehr schonend für Papier und Pigment, es ist aber gefährlich für den Restaurator, explosiv und giftig, es ist verschiedentlich zu Unfällen gekommen. Hiltbrunner, der sich seit 10 Jahren intensiv mit diesem Verfahren beschäftigt, weist darauf hin, daß Natriumchlorit, auf den Boden gestreut, unter der Drehbewegung eines Schuhabsatzes bereits zur Explosion gebracht werden kann; daß andererseits die Lösung des Natriumchlorits wesentlich beständiger ist, als die Chemiker im allgemeinen angeben, wenn reine Chemikalien verwendet werden. Die Explosionsgefahr wird verringert durch Verdünnung der Schwefelsäure und durch den Versuch, am Punkt III und IV obiger Darstel-

lung (beim Zusammentreffen von Chlordioxyd und Luft) als dritte Komponente ein inertes (träges) Gas einzuleiten (Edelgase oder Stickstoff). Für die Bespannung der Gitter als Auflage für die Graphik empfiehlt Hiltbrunner TEFLON (Polytetrafluoräthylen), welches gegen Chlorverbindungen sehr beständig sei. Hiltbrunner erläutert ferner, wie während dieser Gasbleiche der Bleichprozeß lokal gesteuert werden kann: Die Bleichung setzt nur dort ein, wo das Blatt vorher gefeuchtet wurde. Die trockenen Stellen im Papier bleichen nicht (Schutz bei Tintensignaturen etc.). Er verweist darauf, daß abschließendes Wässern nicht nötig wäre.

WÄCHTER meint, daß auch nach anderen Gasbleichverfahren (Perhydrol) ein nachträgliches Wässern von Vorteil ist (sofern das Blatt ein Wässern verträgt), weil die gebleichten braunen Partikel auch ausgeschwemmt werden sollten, die Bleichung ist dann dauerhafter.

MAGER-MAAG, Basel, sieht eine Möglichkeit zur Reduzierung der Explosionsgefahr in einer regulierten Sauerstoffzufuhr (III) statt der unkontrollierten Luftzufuhr und warnt im weiteren Verlauf der Diskussion vor einer Überchlorierung der Papiere.

WÄCHTER sieht eine gewisse Gefahr für den Restaurator, wenn Kollege Hiltbrunner meint, der Prozeß der Bleichung könnte jederzeit durch Heben des Deckels und Verflüchtigen des Gases unterbrochen werden.

Fräulein KOLMORGEN berichtet, daß man ihr im Deutschen Museum in Ost-Berlin Absaugevorrichtungen (Hauben) für die entweichenden Gase zeigte, daß man dort ferner mit PVC-Gittern und entsäuertem Wasser arbeitete.

MAGER-MAAG ist nicht einverstanden, daß beim System Hiltbrunner das Gas nach Ende der Bleichung einfach abgelassen wird.

WÄCHTER: Bei der Wiener Anlage wird das entgiftete Gas mittels Wasserstrahlpumpe in den Kanal befördert.

Die Arbeiten von Kollege Hiltbrunner sind außerordentlich verdienstvoll, es ist zu hoffen, daß seiner Arbeit Erfolg beschieden sei, damit dieses Verfahren schließlich von allen Kollegen auch in kleineren Werkstätten gefahrlos gehandhabt werden kann. Die Chlordioxydbleiche ist das Verfahren der Zukunft.