

A. Shahin,

Chemiker und Subdirektor am Chemical Laboratory, Antiquities Department, Kairo

O. Wächter und F. Röckel,

Institut für Restaurierung, Österreichische Nationalbibliothek, Wien

DESINFEKTION, BLEICHUNG UND LIGNINABBAU

MITTELS CHLORDIOXID

Untersuchungen über das Verhalten des Holzschliffes im Papier während der verschiedenen Bleichvorgänge

Folgende Ausführungen basieren auf der Publikation von R.J. Gettens (Museum Vol. V. 1952. Seite 116 ff.), diese wurde als Übersetzung im Heft Nr. 38 der Mitteilungen der IADA veröffentlicht. Die Methode Gettens erscheint perfekt und ist relativ leicht zu handhaben für den Chemiker, für den Restaurator aber ist sie in dieser Form zu kompliziert und gefährlich; einige Fälle von Vergiftungen und Explosionsunfällen sind bekannt. Ferner ist die Anlage Gettens gut für den Labor- und Experimentierbetrieb, für einen rationellen Werkstättenbetrieb ist sie zu langsam und schwerfällig. Folgende Entwicklungsarbeiten wurden nun im Wiener Institut für Restaurierung an der Österreichischen Nationalbibliothek in dreifacher Absicht durchgeführt:

1. Vereinfachung der Chlordioxidanlage und des Bleichvorganges.
2. Bleichen der Blätter eines gesamten Buchblockes ohne Trennen in einzelne Blätter.
3. Untersuchungen über das Verhalten des Holzschliffes in Papieren mit Ligningehalt.

Die Probleme 1 und 2 können zum augenblicklichen Zeitpunkt als gelöst betrachtet werden, Punkt 3 kann im Hinblick auf die nicht völlig geklärte Struktur des Lignin als Studie gewertet werden. Die Bleichvorgänge mittels Chlorkalk, Natriumhypochlorit, Kaliumpermanganat, Natriumhydrosulfit, Wasserstoffperoxid, wie sie derzeit von den Restauratoren in Anwendung gebracht werden, zeigen verschiedene Vor- und Nachteile. - Bei der Durchsicht der Rezepturen fällt beispielsweise der oft übersehene Hinweis auf, daß beim Bleichen mit Natriumhypochlorit, einem stark alkalischen Prozeß, zum Schutz der Papierfaser Salzsäure zugesetzt werden sollte. Sheldon Keck empfiehlt eine 5prozentige Natriumhypochloritlösung und ein Zusatz von 0,5 Prozent HCL, Plenderleith

eine Natriumhypochloritlösung bis 10 Prozent und einen Teelöffel HCl pro Bleichwanne.

Plenderleith bereicherte die Bleichmethoden für die Restauratoren und empfahl das Chloramin-T ohne Nachwässerung. Tribolet wies später darauf hin, daß auch nach der Chloraminanwendung eine Nachbehandlung (Natriumthiosulfat) oder zumindest eine Wässerung folgen müßte. Die Russen wiesen in Experimenten nach, daß die Verwendung des Chloramin in einer bestimmten Verfahrensweise für die Papierfaser unschädlich sei.

Die Entwicklung der Bleichvorgänge ging weiter, es fehlte aber neben den erwähnten wässerigen Bleichmethoden eine brauchbare gasförmige für wasserempfindliche graphische Blätter. Der manchmal aus dem Wasserstoffperoxid freigemachte Sauerstoff als Bleichmittel erwies sich im "statu nascendi" als zu aggressiv gegenüber der Papierfaser, ferner waren Bleichungen dieser Art nicht sehr dauerhaft. Andererseits war ja in der Papiererzeugung zu Beginn der Bleicherei mit elementarem Chlor als Gas gebleicht worden. Die älteste Chlorgasbleiche wurde auf Grund der Veröffentlichungen Berthollets im Jahre 1785 an Madern und Stroh in Kammern angewendet. Trotz der Erfindung des Hypochlorits stand die Gasbleiche mit elementarem Chlor in Sandsteingruben oder Kammern bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts noch im Vordergrund.

Für Restaurierungsarbeiten an Papier empfahl Gettens 1951 die Anwendung des Natriumchlorits bzw. des Chlordioxids als Gas und wies damit den Weg zu einer in der Wirkung dauerhaften Gasbleiche. Unter den drei von ihm vorgeschlagenen Methoden ist die dritte für uns die interessanteste, wegen ihrer umständlichen Anwendung aber wurde sie mit der Methode Gettens 1. chemisch kombiniert und die Apparatur dazu neu entworfen.

Wo liegen nun die eigentlichen Schwierigkeiten im ursprünglichen System? Daß das ClO_2 giftig und unter bestimmten Bedingungen explosiv ist, hat uns Kollege Mager-Maag genau expliziert und uns die nötigen Sicherheitsvorschriften zukommen lassen. Der explosive Zentralpunkt ist der Gasgenerator selbst, in dem das Gas durch Eintröpfeln von Schwefelsäure erzeugt wird, im statu nascendi ist das Gas am explosionsfreudigsten. Das Gas ist ferner schwer (es sinkt zu Boden) und träge (es bewegt sich langsam im Schlauchsystem) und muß durch ein Pumpsystem bewegt werden, ein weiteres Gefahrenmoment. Über Hinweise aus der Literatur und durch Kollegen Hiltbrunner anläßlich der letzten Tagung in Freiburg können Stickstoff oder Kohlendioxid als inerte Gase die Explosivität des ClO_2 bremsen.

Wenn Chlordioxyd mit einem inerten Gas gemischt und auf eine Konzentration von 10 o/o oder darunter gebracht wird, ist die Explosionsgefahr ausgeschaltet. Auch

in Wasser geleitet ist es ungefährlich.

Im Wiener System wird nun die Luft in der Bleichkammer reduziert, Stickstoff oder Kohlendioxid eingelassen und dann erst das ClO_2 in der Bleichkammer erzeugt. Um die komplizierte Gaserzeugung im Generator mittels Schwefelsäure zu vermeiden, wurde wie in der Methode Gettens 1. das Formalin als Reduktionsmittel verwendet, gleichzeitig konnte dabei vermieden werden, das Gas durch die linke Waschflasche leiten zu müssen. Kollege Mager-Maag sieht im Durchleiten durch die Waschflasche eine ungünstige Phase und befürchtet die Bildung von Wasserstoffperoxid und Knallgas. Kollege Röckel entwarf die Pläne zum Umbau der Apparatur, so daß die Gaserzeugung in der Bleichkammer jetzt leicht und gefahrlos von außen gesteuert werden kann. Mittels einer Wasserstrahlpumpe kann vor der Gaserzeugung die Luft aus der Gaskammer gepumpt werden und nach Abschluß des Bleichprozesses das Gas rasch durch die neutralisierende Natriumthiosulfatlösung gesaugt werden.

Um das ClO_2 -Verfahren weiter zu rationalisieren und nicht nur graphische Blätter, sondern auch Buchblätter ökonomisch behandeln zu können, wurde eine Bleichkammer im Hochformat gebaut, um den mittels Kartonstreifen aufgefächerten Buchblock (lediglich Leder- und Pergamentdecken müssen vorher abgetrennt werden) in einem Arbeitsgang bleichen zu können.

Das ClO_2 hat nach den Erfahrungen der Industrie gegenüber allen eingangs zitierten Bleichverfahren den Vorteil, daß hier die Papierfaser in keiner Weise geschädigt werden kann.

Bei der Behandlung der kolorierten Graphik ist allerdings noch eine gewisse Vorsicht geboten. So ungefährdet, wie sie Kollege Hiltbrunner in seiner Broschüre "Die moderne Papierkonservierung und -restauration im Sinne angewandter Chemie und Physik" 1971, beschreibt, sind die Pigmente nicht alle; der natürliche Wurzelkrapplack und die Gelbpigmente Indischgelb und Safran müssen auf jeden Fall vor der Bleichung fixiert werden, so wie alle Eisengallustinten. Das Papierfestigungsmittel "Regnal 7", welches anlässlich dieses Kongresses vorgestellt wird, scheint sich gleichzeitig als Schutzfilm zu eignen. Der aufgebrauchte Schutzfilm ist so weit porös, daß er das ClO_2 durchläßt und umschließt Pigmente und metallische Tinten doch so, daß er gegen Ausbleichen schützt. Die Versuche in dieser Richtung sind allerdings noch nicht abgeschlossen.

Und nun zur Bleichanlage und -methode selbst, wie sie in Wien mit Hilfe von Prof. Dr. Mairinger entwickelt werden konnte.

Bedienung der Chlordioxid-Anlage

Die in folgender Darstellung beschriebenen Quantitäten von Chemikalien sind für eine Bleichkammer mit den Abmessungen 15:60:80 cm berechnet.

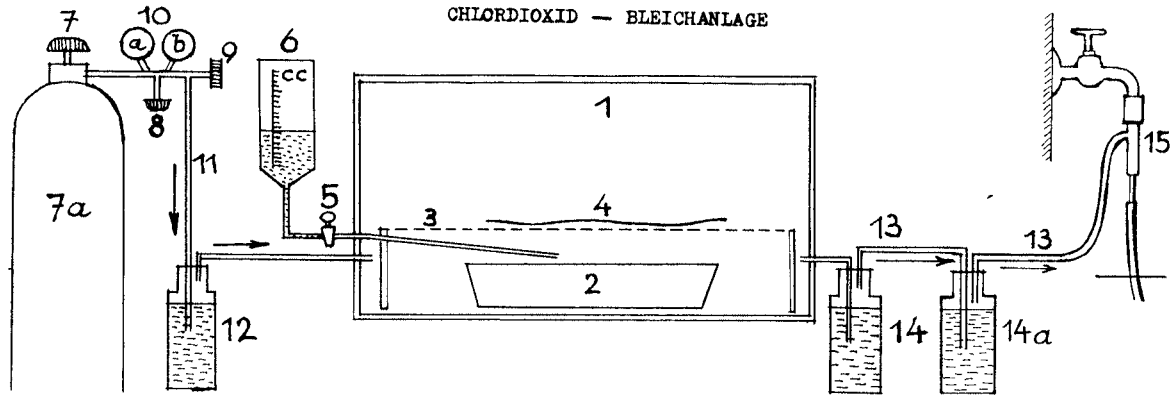
1. Glasscheibe auf der Innenseite befeuchten und mit einem Antibeschlagutuch abreiben (um Beschlagen der Glasscheibe von innen zu verhindern).
2. In die Waschflaschen 14 und 14a eine 10-prozentige Natriumthiosulfatlösung gießen.
3. Die zu bleichenden Blätter von der Rückseite her mit Wasser befeuchten, Buchblöcke auffächern und mit Sprührohr etwas zwischen die Blätter sprühen; wenn graphische Blätter nicht gefeuchtet werden können, feuchte Löschblätter einlegen.
4. Wasser zum Kochen bringen.
5. Natriumchlorit einwiegen und in Glasschale (2) schütten:
für konzentrierteres Bleichen 5 g NaClO_2
(+ 200 ml H_2O bei 60°C , + 60 ml Formaldehyd 37 o/o)

für schwächeres Bleichen 3 g NaClO_2
(+ 200 ml H_2O bei 60°C , + 40 ml Formaldehyd)
6. Das fast kochende Wasser auf das Natriumchlorit schütten - das fast kochende Wasser kühlt bei der folgenden Prozedur bis zur Zufuhr des Formalin und damit zur Gaserzeugung, auf etwa 60°C ab (200 ml H_2O).
7. Gefeuchtete Objekte einlegen (4).
8. Gaskammer schließen.
9. Linken Hahn schließen (5).
10. 3 Minuten Wasserstrahlpumpe einschalten (15) - partielles Vakuum.
11. Gleichzeitig 3 Minuten Stickstoff oder Kohlendioxid einblasen (8).
12. Formalin in Meßglas schütten (60 oder 40 ml).
13. Formalin in Glasbehälter schütten (6).
14. Stickstoff- oder Kohlendioxidzufuhr sperren (7 und 8 schließen).
15. Wasserstrahlpumpe(15) abstellen.
16. Kontrolle, ob in der Gaskammer Überdruck herrscht durch kurzes Öffnen von Hahn 5 (bei Überdruck in der Kammer könnte das Formalin nicht einfließen, bzw. könnte das Chlordioxid durch Glas 6 entweichen).
17. Formaldehyd in Behälter 6 gießen.
18. " in kleinster Hahnstellung eintropfen lassen (Gasentwicklung).
19. Durch 6 und 5 einige Tropfen warmes Wasser nachgießen, um Verkrusten des Glashahnes durch das Formalin zu verhindern.
20. Hahn 5 schließen.

Bleichzeit 1/2 bis 3 Stunden, falls Unterbrechung des Bleichprozesses nötig (Entfärben von Pigmenten) Bleichkammer nur mit Gasmaske öffnen und Raum gut lüften. Wenn Gasmasken länger im Gebrauch, prüfen lassen oder Ammoniak-Test. Bei oftmaligem Betrieb Augen gegen Formalin mit Brillen schützen - Härtung der Netzhaut!

Nach dem Bleichen:

21. Wasserstrahlpumpe in Gang setzen, etwa 1 Minute, um in der Bleichkammer einen geringen Unterdruck zu erzeugen. Neutralisierung des Chlordioxid während des Durchlaufens der Natriumthiosulfatlösung in 14 und 14a.
22. Zusätzlich Hahn 5 öffnen.
23. Mindestens eine halbe Stunde neutralisieren, Raum lüften.



CHLORDIOXID - BLEICHANLAGE

1 Bleichkammer

2 Schale mit Natriumchloritlösung

3 PVC-Rahmen, Träger der Graphik

4 Graphik

5 Einlasshahn für Formaldehyd

6 Behälter für Formaldehyd

7 Haupthahn d. N- oder CO₂-Flasche

8 Druckregelung

9 Armatur-Haupthahn

10 Manometer

11,13,16 PVC Schlauch

12 Waschflasche (H₂O)

14,14a Waschfl. m. Natriumthiosulfat
lösung

15 Wasserstrahlpumpe

Soweit das Bleichen und Desinfizieren im ClO_2 -System. Uns interessierte ferner, was geschehe, wenn Haderpapier mit Holzschliffzusatz einer Chlorbleiche unterzogen wird, denn sicher hat jeder von uns, bewußt oder unbewußt solche Mischpapiere gebleicht, und manchmal werden sie auch heller geworden sein.

Kollege Mager-Maag hat ähnliche Versuche angestellt und beobachtet, daß Holzschliffpapiere mit hohem Ligningehalt bei der Chlordioxidbleiche gelben, und führt dies auf den Einfluß der Schwefelsäure zurück, wie sie in der Methode Gettens 2 und 3 zur Anwendung kommt.

Abgesehen von dieser Annahme ist Holzschliff allein mit Chlorverbindungen nicht bleichbar, im Gegenteil, er wird dunkler und gelblich. Manch einer wird sagen: "Bei mir sind Holzschliffpapiere bei der Chlorbleiche heller geworden." Das mag stimmen, aber nur dann, wenn es sich um Michpapiere (Cellulose und Holzschliff) handelte und wenn sich der größere Cellulosenanteil bleichen ließ. Das Lignin wird dabei zum Chlorlignin abgebaut und gilbt.

Die Meinung über die Qualität der Holzschliffpapiere geht weit auseinander, vor allem in den Vereinigten Staaten bricht man manche Lanze dafür. Es werden hier allerdings in der Terminologie öfter die Begriffe Holzschliffpapier und Cellulosepapiere aus Holzschliff (die sehr hochwertig sein können) verwechselt.

Browning meint in seinem Buch "Analysis of Paper": "Schließlich hat ja auch Papyrus hunderte und tausende von Jahren gehalten und enthält ebenso Lignin, Hemicellulosen und Nicht-Cellulose-Bestandteile." Sicher trifft dies zu für die unverletzten Pflanzenfasern, nicht aber für die zerstörte Substanz im Holzschliff.

Einschränkend meinte dann ein anderer: "Lignin ist kein so'unstabiles Material, wenn es nicht dem Tageslicht ausgesetzt wird...". Hier ist aber schon der springende Punkt. Buchpapiere, im Buchblock weitgehend gegen Umwelteinflüsse geschützt, mögen länger überleben als ein graphisches Blatt aus solchem Material. Ein solches, an die Wand gehängt, kann schon nach Tagen bräunen.

Daß ferner Papiere solcher Qualitäten nach längerer Zeit auch ohne Tageslicht bräunen und brechen, ist gewiß. In den Magazinen der Österreichischen Nationalbibliothek können Sie sich überzeugen, daß Zeitungen, die vor 50 Jahren gefaltet, paketiert und verschnürt wurden und nachweisbar seit jener Zeit nie mehr geöffnet wurden, jetzt beim Öffnen der Pakete an den Fallstellen bei der ersten Berührung auseinanderbrechen. Ihre Farbe ist gelb bis braun.

Gallo weist ferner darauf hin, daß Holzschliffpapiere anfälliger sind gegen

Mikroorganismen als Hadernpapiere.

Es wäre also wünschenswert, wenn außer dem Einbetten, Laminieren oder Imprägnieren mit synthetischen Mitteln eine dauerhafte Methode der Konservierung von Holzschliffpapieren gefunden werden könnte.

Ein Weg dazu wäre die Ligninreduzierung, aber auch hier gibt es divergierende Standpunkte. Einerseits weist W.K. Wilson darauf hin, daß trotz der Millionen Dollar, die in diese Forschungsvorhaben gesteckt wurden, die Struktur des Lignin noch nicht bekannt wäre, und daß Rückstände von chloriniertem Lignin starke Gilybung bewirken könnten.

Andererseits aber ist der Ligninabbau während der Chlorierung schon eine altbekannte Tatsache. Dumas 1844, E. Fremy 1868, C.F. Cross und E.J. Bevan 1889 (England) haben in ihren Publikationen darauf hingewiesen, daß man Nichtcellulosebestandteile und besonders das Lignin von pflanzlichen Rohstoffen mittels elementarem Chlor und anschließender alkalischer Wäsche trennen könne, ohne Schädigung der Cellulose. Es hat sich gezeigt, daß neben der oxydierenden Reaktion des Cl, die Bildung von Ligninchlorid stattfindet, welches in Alkali löslich ist.

In den Jahren 1912-1916 zeigten de Vaine, Cataldi und Pomilio, daß die Chlorierung und Alkalisierung im Gegensatz zu den bisherigen Ansichten auch wirtschaftlich zur Entlignifizierung verwendet werden könnte.

Das im Mittelpunkt unserer Ausführungen stehende Chlordioxid wurde von Prof. E. Schmidt (München) im Jahre 1921 als selektives Lösungsmittel für Lignin entdeckt und erst später als Bleichmittel eingesetzt.

Soweit zur Reduzierung des Lignin in historischer Sicht, und was findet sich retrospektiv zur Bleichung des Holzschliffs? Diese Überlegungen stützen sich auf 2 Patente, ein deutsches, 1905 an A. Gagedois, und ein US-Patent, 1927, an A. Robinson erteilt. Beide beziehen sich auf das Bleichen von Holzschliff mittels alkalischer Peroxidbehandlung, die deutsche Version sieht bereits zur Stabilisierung die Mitverwendung von Wasserglas vor. Man hat also schon früh erkannt, daß die Peroxidbleiche im Gegensatz zur Chlorbleiche zum Bleichen der gesamten Holzsubstanz geeignet ist, wie diese im Holzschliff vorliegt. Auf diese Überlegungen bauten sich unsere Versuche auf.

Der Holzschliff besteht etwa zur Hälfte aus Cellulose und zu etwa je einem Viertel aus Lignin und Hemicellulosen. Neben der bereits erwähnten Empfindlichkeit gegen UV-Strahlen zeigte sich ferner im Hinblick auf Haltbarkeit eine Tempera-

turempfindlichkeit; Holzschliffpapiere halten sich am besten bei konstanter Temperatur von 23° C.

Die praktischen Versuche wurden an Zeitungspapieren ausgeführt, sie bestehen aus etwa 15 o/o Cellulose, 5 o/o Füllstoff und Leimung und 80 o/o Holzschliff. Die Probelblätter wurden zunächst mit folgenden Chlorldösungen behandelt:

Chlorldioxid

1) 2 g NaClO ₂	500 ml H ₂ O	50 ml CH ₂ O (37 o/o)	135 Minuten
2) 2,5	500	50	120
3) 3	500	50	105
4) 3,5	500	50	90
5) 4	500	50	75
6) 4,5	500	50	60
7) 5	500	50	45
8) 5,5	500	50	180

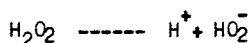
Natriumhypochlorit

1) 5 ml NaOCl-Lösung 12 o/o	100 ml H ₂ O	75 Minuten
2) 10	100	60
3) 15	100	45
4) 20	100	30

Chloramin-T

1) 4 g Chloramin-T	100 ml H ₂ O 60° C.	60 Minuten
2) 6	100	75
3) 8	100	60
4) 10	100	45

Zur Neutralisierung des überschüssigen Chlor wurde eine 2prozentige Natriumthio-sulfatlösung und zur Extraktion des Chlorlignin eine 1prozentige Lösung von Natriumhydroxid verwendet. Um das Holzschliffpapier nach der Entlignifizierung zu bleichen, wurden die Probelblätter einer Peroxidbleiche unterzogen. Obwohl man den H₂O₂ Bleichvorgang noch nicht genau kennt, nimmt man an, daß das HO₂⁻ Ion nach folgender Formel das Bleichagens darstellt:



Die Bildung des HO_2^- Ions wird bewirkt durch die Neutralisierung des H^+ Ions, dies geschieht, wenn Alkalien zugeführt werden.

Ohne diese Voraussetzungen zerfällt H_2O_2 in $\text{O} + \text{H}$, der nascierende O bleicht wohl, zeigt sich aber gegen die Papierfaser als zu aggressiv. Dieser Zerfall wird beschleunigt durch Anwesenheit metallischer Katalysatoren (Fe , Cu , Mn) und durch bestimmte Enzyme.

Deswegen verwendet man dabei stabilisierende Medien wie zum Beispiel Natriumsilikat oder Magnesiumsulfat, sie werden den H_2O_2 Lösungen beigegeben.

Als schonendes Bleichbad für holzhaltige Blätter nach dem Ligninentzug durch Chlordioxid und anschließender alkalischer Wäsche empfiehlt sich folgende Lösung:

1,5	Teile	Wasserstoffperoxid	35	o/o
2	"	NaOH	38°	Bé
4	"	Wasserglas	38°	Bé (Natriumsilikat)
100	"	Wasser		

Bleichzeit ca. 6 Stunden.

Günstigste Bleichwirkung bei etwa 35° C.

Einem so langen Bad werden allerdings nur Blätter der Druckgraphik, Buchblätter und allenfalls noch Bleistiftzeichnungen ausgesetzt werden können.

H_2O_2 Bleiche ohne stabilisierendes Agens

1)	8 ml H_2O_2	30 o/o	100 ml H_2O	50 Minuten
2)	15		100	30
3)	25		100	15

H_2O_2 Bleiche + Alkali + stabilisierendes Agens

1)	8 ml H_2O_2	100 ml H_2O	1 g NaHCO_3	1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	50 Minuten
			Natriumbicarbonat	Magnesiumsulfat	
2)	15	100	1	1	30
3)	25	100	1	1	15
4)	5	100	1	1	15

Natriumhydrosulfit-Bleiche

Um Natriumhydrosulfit bei der Bleiche wirksam einsetzen zu können, muß berücksichtigt werden, daß der Bleichprozeß ohne Anwesenheit von Luft vonstatten gehen

muß

2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

100 ml H_2O

2 Stunden

In der Literatur wird es besonders zum Bleichen holzhaltiger Papierstoffe empfohlen.

Ein strittiger Punkt bei der Bleiche von Holzschliff ist die allfällige Entstehung von Oxycellulose. Die Wirkung der Bleichmittel auf den Celluloseanteil der Papiere wurde mittels Silbernitratlösung getestet.

Oxycellulose ist Cellulose, die unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln (bei Anwesenheit von Feuchtigkeit) oder durch starke Bestrahlung zum Teil abgebaut und geschwächt wurde. Nach ihrer Natur sind sie eigentlich Säuren, sind mit Wasser gut reduzierbar, die Gefahr der abermaligen Bräunung wird dadurch ausgeschaltet. Die Entstehung von Oxycellulose kann ferner durch die Kupferzahl kontrolliert werden, wobei die höhere Zahl die schlechtere Qualität anzeigt.

Resultate der Ligninreduktion

Um vergleichbare Zahlenmaterial zu besitzen, wurde jeweils der ursprüngliche Ligningehalt mit 10 bewertet

mit Chlordioxid

Nummer des Präparats	Ligningehalt vor der Behandlung	Ligningehalt nach der Behandlung
1	10	2.5
2	10	2
3	10	2
4	10	1
5	10	1.5
6	10	1.5
7	10	2
8	10	fast 0

mit Natriumhypochlorit

1	10	10
2	10	9
3	10	8
4	10	8

mit Chloramin-T

Nummer des Präparats	Ligningehalt vor der Behandlung	Ligningehalt nach der Behandlung
1	10	10
2	10	10
3	10	10
4	10	10

Die obigen Tabellen zeigen die günstige Eigenschaft des Chlordioxid im Hinblick auf die Entlignifizierung.

Resultate der Peroxid-Bleiche

H₂O₂ ohne Alkali und ohne stabilisierendes Agens

Die Proben zeigten eine gute Bleichwirkung, die Konsistenz der Papierfasern war aber beeinträchtigt; in Probe 3 muß die polymere Struktur als schwer beeinträchtigt bezeichnet werden.

H₂O₂ Bleiche + Alkali + stabilisierendes Agens

Die Bleichwirkung ist bei den Proben 1, 2, 3 wesentlich gesteigert. Die Konsistenz der Papierproben 1 und 4 ist unverändert. Die Konsistenz der Proben 2 und 3 ist unverändert, die Papiere sind etwas weicher geworden.

Die Wirkung der Bleichmittel auf den Cellulosegehalt der Papiere

Um vergleichbare Zahlenmaterial zu besitzen, wurde der relative Cellulosegehalt vor der Bleichung mit jeweils 10 festgelegt.

Nummer des Präparats	Cellulosegehalt vor der Bleiche	Cellulosegehalt nach der Bleiche
<u>Chlordioxid</u>		
1	10	nahe ≈10
2	10	≈10
3	10	≈10
4	10	≈10
5	10	≈10
6	10	≈10
7	10	≈10
8	10	≈10

Nummer des Präparats	Cellulosegehalt vor der Bleiche	Cellulosegehalt nach der Bleiche
<u>Natriumhypochlorit</u>		
1	10	9.5
2	10	9
3	10	8.5
4	10	8
<u>Chloramin-T</u>		
1	10	≈10
2	10	≈10
3	10	≈10
4	10	≈10
<u>Wasserstoffperoxid</u>		
ohne Alkali		
1	10	9.5
2	10	9
3	10	8.5
<u>Wasserstoffperoxid</u>		
mit Alkali		
1	10	≈10
2	10	≈10
3	10	≈10
4	10	≈10

Zusammenfassung

Auf Grund obiger Versuchsreihen scheint sich zwecks Entlignifizierung und Bleichung gedunkelter Holzschliffpapiere das System

Reduzierung des Lignin mittels Chlordioxid

alkalische Nachbehandlung

Peroxid-Bleiche + Alkali + stabilisierendes Agens

für restauratorische Zwecke als Methode abzuzeichnen. Die Versuche werden, vor allem in Hinblick auf die allfällige Bildung der Oxycellulose, weitergeführt.

Literatur:

1. The bleaching of pulp. Prepared under the direction of the Tappi Pulp Purification Committee - New York: Techn. Association of the Pulp and Paper Industry. 1933 (Tappi Monograph Series, 10).
2. The hand book of pulp and paper technology. Ed. by Kenneth W. Britt. New York: Reinhold (etc) 1964.
3. H.J.Plenderleith: The conservation of antiquities and works of art. London: Oxford University Press, 1956.
4. H.J.Plenderleith: The conservation of prints, drawings and manuscripts. Oxford: For the Museum Associations by Oxford University Press, 1937.
5. Rutherford J. Gettens: The bleaching of stained and discoloured pictures on paper with sodium chlorite and chlorine dioxide. Museum 5 (1952): 116 - 30.
6. William J. Barrow: Manuscripts and documents, their deterioration and restoration. Charlottesville: University of Virginia Press, 1955.
7. Donald Price: Detergents, what they are and what they do. New York: Chemical Publishing Company, 1952.
8. Jane Sheridan: "Enzymes". Exposition of Painting Conservation. Brooklyn, N.Y. The Brooklyn Museum, 1962.
9. W. H. Langwell: The conservation of books and documents. London: Pitmann, 1957.
10. W. J. Barrow: Test data of naturally aged papers. Permanence/Durability of the Book. II. Richmond, Virginia, 1964.
11. W. J. Barrow: Spray deacidification. Permanence/Durability of the Book. III. Richmond, Virginia, 1966.
12. F. T. Carson: Effect of humidity on physical properties of paper. Washington, U.S. Government Printing Office, 1940.
13. Paul N. Banks: Paper cleaning. Restaurator Vol 1, Nr.1. 1969: 52 ff.
14. H. Römpf: Chemie-Lexikon. Stuttgart 1966.
15. B. L. Browning: Analysis of paper. New York 1969.
16. W. Gärtner: Peroxidbleiche von Holzschliff und Zellstoff. Diss. TH Graz 1956.

17. Schweizerische Blätter für Arbeitssicherheit. Nr. 92/1969.
18. Taschenbuch der Papierprüfung. Darmstadt 1958.
19. K. Keim: Das Papier. Seine Herstellung und Verwendung. Stuttgart 1956.
20. M. Veiel-Beilharz: Herstellung und Konservierung von Zeitungspapier. Diss. Münster 1941.
21. G. Fischer: Studien über den biologischen Abbau des Lignin durch Mikroorganismen. Diss. Stuttgart 1952.
22. K. Lohwag: Pilze als Feinde unseres Holzes. Horn 1948.
23. R. Falck: Über die korrosive und destruktive Holzersetzung und ihre biologische Bedeutung. Hannover-München 1926.
24. W. K. Wilson: Reflections on the stability of paper. In "Restaurator" Vol 1. Nr. 2. 1969. Seite 79 ff.
25. Stability of bleached groundwood. U.S. Bureau of Standards. News Bull. of the Paper Section. Okt. Nov. 1942.
26. A. Gagedois: Verfahren zum Bleichen von Papierstoffen mit Superoxiden. D.R.P. 191 766 vom 29. 6. 1905.
27. C. R. Robinson: Treatment of paper pulp. U.S. Pat. 1 644 447 vom 4. Okt. 1927.
28. Th. Krause: Die Chemie der ligninentfernenden Bleiche. Angew. Chemie Jg. 83. 1971. Nr. 14.

Folgende Zusammenstellung wurde von "Archiv Zellchemie", im Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Literaturzusammenstellung

Bleiche bzw. Delignifizierung mit Chlordioxid

- Harrison, W.D.: Bleaching with chlorine dioxide in: TAPPI monograph No 10 (1953) 119-135.
- Rapson, W.H.: Chlorine dioxide bleaching in TAPPI monograph 27 (1963) 130-179.
- Chlorine dioxide bleaching in: TAPPI 38, 163A-174A (1955) Nr 11.
- Le dioxyde de chlore nouvel agent de blanchiment in: Revue des Papiers et Car-

tons 18, 5-6 (1955) Nr 19.

Effectiveness of stabilized ClO₂ in: Paper Mill News 82, 17 (1959) Nr 17.

Neue Wege der Chlorung in der Technik in: Wochenblatt für Papierfabrikation 81, 944 (1953) Nr 24.

Becker, E.S., J.K. Hamilton und W.E. Lucke: Cellulose oligosaccharides as model compounds in chlorine dioxide bleaching in: Tappi 48, 60-64 (1965) Nr 1.

Casciani, F.: Uses of chlorine dioxide and chlorites in pulp and paper in: Paper Trade Journal 136, 21-25 (1953) Nr 10.

Colombo, P. und Mitarbeiter: Le ClO₂ et le blanchiment de la pâte Kraft. Etude de laboratoire sur les différents systèmes de préparation du réactif in: ATIP Bulletin -, 265-277 (1959) Nr 5.

Cravens, B.B.: Stabilized chlorine dioxide for microorganism control in: Tappi 49, 53A-55A (1966) Nr 8.

Crawford, R.A. und B.J. Dewitt: Decomposition rate studies in the gaseous chlorine dioxide-water system in: Tappi 51, 226-230 (1968) Nr 5.

Dardelet, S. und A. Robert: Stabilité des solutions aqueuses de dioxyde de chlore in: ATIP Revue 22, 123-128 (1968) Nr 2.

Davis, D.S.: Solubility monograph for chlorine dioxide in: Paper Industry 38, 130 (1956) Nr 2.

Ernest F.M.: Manufacture and use of chlorine dioxide in pulp bleaching in: Paper Trade Journal 143, 46-50 (1959) Nr 34.

Freedman, H.: The bleaching of soda pulp - a comparison of hypochlorite and chlorine dioxide in: Tappi 40, 74A, 76A, 78A, 82A (1957) Nr. 3.

Haller, J.F.: Chlorine dioxide and safety in: Tappi 38, 199-202 (1955) Nr 4.

Harrison, W.D. und C.R. Calkins: A study of variables affecting chlorine dioxide bleaching of semibleached sulphate pulp in: Tappi 38, 641-648 (1955) Nr 11.

Hatton, J.V., F.E. Murray und T.P. Clark: Studies on delignification of kraft pulp in the first bleaching stage using chlorine and chlorine dioxide in: Pulp & Paper Magazine of Canada 67, T241-T248 (1966) Nr 4 und 68, T181-T190 (1967) Nr.4.

Hatton, J.V.: The delignification of kraft pulps by the sequential addition of chlorine dioxide and chlorine. 1. A study of the reaction variables. 2. The relationship of oxidant consumption and caustic consumption to the synergistic

effect. 3. A comprehensive comparison of three-, four- and six-stage bleaching sequences using C, D/C and Dc in delignification in: Pulp & Paper Magazine of Canada 68, T411-419, T420-430 (1967) Nr 9 und 69, T11-T25 (1968) Nr 1.

Heitman, J.B.: Effect of chlorate on chlorination stages of pulp bleaching in: Tappi 39, 754-757 (1956) Nr 11.

Hernadi, A.: Kinetische Untersuchung der Chlordioxid-Oxydation von Glykose als Zellulosemonomer in: Zellstoff und Papier 15, 303-308 (1966) Nr 10.

Hinrichs, D.D.: Chlorine dioxide bleaching of Western kraft pulp in: Pulp & Paper Magazine of Canada 62, T437-444 (1961) Nr 9. und: Canadian Pulp & Paper Industry 14, 14-16, 18, 20, 22, 48 (1961) Nr 9.

Homans, R.H.: Brightness stability as affected by pH in the chlorine dioxide stages of bleaching in: Southern Pulp and Paper Manufacturer 25, 62-64 (1962) Nr 10.

Jack, W.O.: Lower-cost pulp bleaching with chlorine dioxide as the first treatment in: Pulp & Paper Magazine of Canada 68, T 461-T471 (1967) Nr 9.

Jalkanen, M.J.: Chlorine dioxide generation and bleaching in: Norsk Skogindustri 14, 520-527 (1960) Nr 12.

Komarow, F.P.: Mehrstufenbleiche mit ClO_2 und Peroxid, russisch, in: Bumažnaja Promyšlennost' 37, 3-5 (1962) Nr 4.

Komarow, F.P.: Über den Chlordioxidverbrauch bei der Zellstoffbleiche, russisch, in: Bumažnaja Promyšlennost' 35, 11-13 (1960) Nr 8.

Komarow, F.P.: Verbesserte Zellstoffbleiche mit Chlordioxid, russisch, in: Bumažnaja Promyšlennost' 36, 11-12 (1961) Nr 8.

Leighton, A.D.: Chlorine dioxide generation and use in: Canadian Pulp & Paper Industry 18, 24-28 (1965) Nr 5.

Murdock, H.R.: Chlorine dioxide bleaching process advocated for paper mills in: Paper Mill News 76, 65-66 (1953) Nr 12.

Murdock, H.R.: Use of chlorine dioxide for bleaching in nonintegrated paper mills in: Tappi 36, 146A-147A (1953) Nr 2.

Murphy, E.A.: Continuous chlorine dioxide measuring in: Paper Mill News 76, 74 (1953) Nr 42.

Murphy, E.A., K.Kakehi und K.V. Sarkanen: Studies on the mechanism of chlorine dioxide bleaching in: Tappi 44, 465-467 (1961) Nr 7.

- Paulson, J.C.: Some reactions occurring in buffered chlorine dioxidewood pulp systems in: Tappi 45, 933-936 (1962) Nr 12.
- Pineo, M.B.: Kraft pulp bleaching in: Paper Trade Journal 138, 14-20 (1954) Nr. 4.
- Rapson, H.W.: Chlorine dioxide bleaching in: Paper Industry 36, 575-578 (1954) Nr 6.
- Rapson, W.H.; und C.B.Anderson: The effect of chlorine in chlorine dioxide solutions for bleaching pulp in: Tappi 40, 307-311 (1957) Nr 5.
- Rapson, W.H. und C.B. Anderson: Effect on bleaching of chlorine in chlorine dioxide solutions in: Paper Trade Journal 141, 51 (1957) Nr 9.
- Rapson, W. H. und R.J. Neale: Materials of construction for chlorine dioxide manufacturing and bleaching in: Pulp & Paper Magazine of Canada 58, 135-138 (1957) Nr 12.
- Rapson, W.H. und C.B. Anderson: Mixtures of chlorine dioxide and chlorine in the chlorination stage of pulp bleaching in: Pulp & Paper Magazine of Canada 67, T47-T55 (1966) Nr 1.
- Rapson, W.H.: Chlorine dioxide bleaching today and tomorrow - new developments in bleaching and generating ClO₂-processes compared - cost data given in: Pulp & Paper 32, 46-51 (1958) Nr 1.
- Rapson, W.H.: The mechanism of formation of chlorine dioxide from sodium chlorate in: Tappi 39, 554-556 (1956) Nr 8.
- Reneaut, J.L.: A study of chlorine dioxide stages in the bleaching sequence Cehded in:Pulp & Paper Magazine of Canada 69, 55-61 (1968) Nr 6.
- Ringström, E.: Die Bedeutung des Chlordioxides für die Qualitätsentwicklung der Papier- und Reyzonzellstoffe. Das Papier 19, 736-740 (1965) Nr 10a.
- Rösch, G.: Möglichkeiten zur Aktivierung von Natriumchloritbleichflotten in: Melliand Textilberichte 39, 1355-1362 (1958) Nr 12.
- Sarkanen, K.V.: The chemistry of delignification in pulp bleaching in: Pure and Applied Chemistry 5, 219-231 (1962) Nr 1/2
- Schmidt, E.: Chlordioxid in seinem Verhalten gegen die pflanzliche Zellwand und natürliche Eiweißstoffe in: Papier 19, 728-735 (1965) Nr 10a.
- Scribner, H.D., C.B. Anderson und W.H. Rapson: Synergistic effect of chlorine and chlorine dioxide in the final stages of kraft pulp bleaching in: Pulp & Paper Magazine of Canada 69, 84-89 (1968) Nr 19.

- Sepal, O., P.Berg-Johannessen und M.G. Duffy: Neutral chlorine dioxide bleaching - a new commercial development in: Tappi 48, 25-28 (1965) Nr 1.
- Serafin, J.F. und H.C. Scribner: Recent trends in chlorine dioxide generation in: Pulp & Paper Magazine of Canada 62, T473-T476 (1961) Nr 10.
- Sihtola, H. und N.-E. Virkola: The influence of chlorine dioxide on the yellowing of cellulose in: Paperi ja Puu 41, 35-41 (1959) Nr 2.
- Smith, D.M. und C.B. Purves: Reaction of chlorine dioxide and a lignosulfonic acid in: Industrial & Engineering Chemistry 49, 1394 (1957) Nr 9.
- Soila, R., O.Lehtikoski und N.-E. Vikola: On the reactions taking place during the chlorine dioxide bleaching stage in: Svensk Papperstidning 65, 632-639 (1962) Nr 17.
- Somsen, R.A.: Oxidation of some simple organic molecules with aqueous chlorine dioxide solutions. 1. Kinetics. 2. Reaction products in: Tappi 43, 154-160 (1960) Nr 2.
- Stolz, E.: Gedanken zur Chlordioxidbleiche in: Papiermacher -, 12-14 (1956) Nr 2.
- Tumanova, T.A.: Die Oxydationswirkung des Chlordioxids auf die Cellulose, russisch, in: Bumažnaja Promyšlennost' 43, 7-8 (1968) Nr 6.
- Virkola, N.-E.: Die Verwendung von Chlordioxyd bei der Bleiche in: Paperi ja Puu 41, 526, 527, 529, 531-534 (1959) Nr 11.
- Virkola, N.-E.: Die Verwendung von Chlordioxyd und Peroxyden bei der Bleiche in: Zellstoff und Papier 9, 412-417 (1960) Nr 11.
- Wawer, A. und H.C. Scribner: Mill experience of mixtures of chlorine dioxide and chlorine in the first stage of bleaching of hardwood pulp in: Pulp & Paper Magazine of Canada 68, T646-T652 (1967) Nr 12.
- Wheless, R.E.L.: Construction material successes and failures in chlorine dioxide manufacturing and bleach systems - project No 839 in: Tappi 44, 134A-136A (1961) Nr 6.
- Wheless, R.E.L.: Survey of corrosion in ClO₂ systems in: Tappi 46, 141A-144A (1963) Nr 7.
- Wilson, J.W. und M.Wayman: A comparison of chlorine dioxide bleaching sequences on sulphate pulp in: Pulp & Paper Magazine of Canada 58, 137-142 (1957) Nr.9.
- Woodside, V. und K.S. MacLeod: Chlorine dioxide for pulp bleaching in: Paper Trade Journal 137, 26-31 (1953) Nr 8.

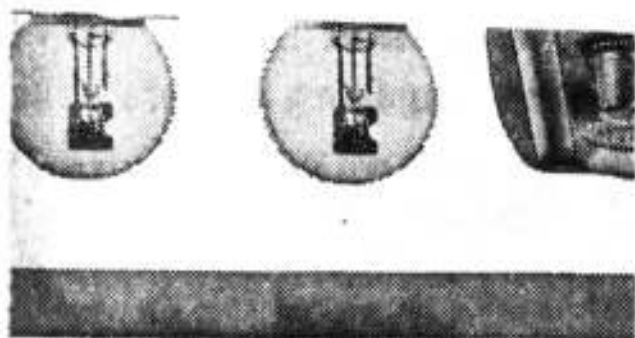
- Wurz, O.: Chlordioxid-Herstellung, -Eigenschaften und -Verwendung in: Wochenblatt für Papierfabrikation 95, 255-256 (1967) Nr 7.
- Alsefelt, I. und R. Brännland: Experiences with ORP (=Redoxpotential) measurements in chlorine dioxide bleaching in: Svensk Papperstidning 74, 402-407 (1971) Nr 13/14.
- Baczynska, K.: Die Kinetik der Chlordioxidbleiche von Sulfitzellstoff in der letzten Bleichstufe in: Zellstoff und Papier 20, 170-173 (1971) Nr 6.
- Crawford, I.A.: Chlorine dioxide bleaching of eucalypt soda pulp in: Appita 23, 115-123 (1969/70) Nr 2.
- Doat, J.: Possibilités d'utilisation de bioxide de chlore au cours de la première phase de blanchiment de quelques pâtes kraft tropicales in: Papeterie 92, 954-960, 963-966 (1970) Nr 10.
- Dyck, A.W.J.: Focus on bleaching in: American Paper Industry 53, 26-29 (1971) Nr 4.
- Hartler, N., H.Norrström und P.-O.Östling: Effect of chlorine dioxide and sulfamic acid on the viscosity drop during chlorination under drastic conditions in: Svensk Papperstidning 72, 289-293 (1969) Nr 9.
- Kleyn, J.H.A.: Manufacture and utilization of chlorine dioxide in: Appita 23, 124-127 (1969/70) Nr 2.
- Liebergott, N.: A novel high-density bleaching sequence - DPD in: Pulp & Paper Magazine of Canada 72, 109-117 (1971) Nr 1.
- Lindgren, B.O.: Chlorine dioxide and chlorite oxidations of phenols related to lignin in: Svensk Papperstidning 74, 57-63 (1971) Nr 3.
- Pettersson, S. und O.Samuelson: Carboxyl groups in chlorine dioxide treated hydrocellulose in: Svensk Papperstidning 72, 261-265 (1969) Nr 8.
- Wiessner, P.: Über den Effekt der Chlordioxid-Bleichstufe bei Zellstoffen aus Baumwoll-Linters in: Zellstoff und Papier 18, 297-301 (1969) Nr 10.

**MAX
TAG**

**STELLT VON MAX
15 für 1 m² Gru
Was sagen Sie
neuen Fall Prati**

Vollgang, Lanza,
Langesteller, 30:
Sprenglicher Aus-
reibung war es
bei 15 pro m²
lieben. Die my-
riöse Stellung des
rates in der
Siedlungsgesell-
aft, des Siedler-
eines und dessen

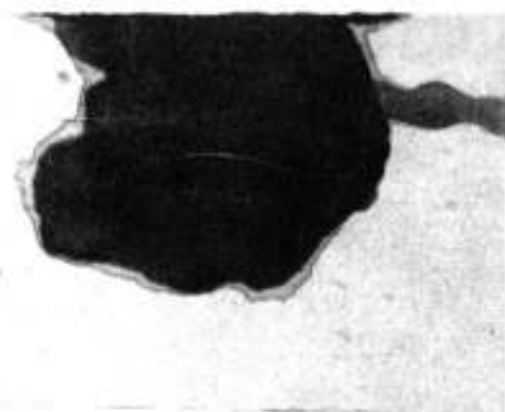
**WESSEN
Idee:**



1. Probe Nr.4 der mit ClO_2 entligninfizierten Zeitungsblätter. Lignin-
gehalt auf 10% reduziert. Links vor, rechts nach der Behandlung
(Phloroglucintest)



2. Probe Nr 8 der mit ClO_2 behandelten Zeitungsblätter, Ligningehalt fast völlig reduziert. links vor, rechts nach der Behandlung, der Fleck rechts ist keine Phloroglucintreaktion, sondern die Spur des vorherigen Betupfens mit Salzsäure.



3. Mischpapier aus Hadern und Holzschliff. Holzgehalt weitgehend reduziert; Hadernanteil gebleicht. Oben vor, unten nach der Behandlung.

Stwas für Alle/

Das ist:
Eine kurze Beschreibung
allerley

Stands- Ambts-

Bewerbe

Mit
Sittlichen
CON

Durch welche der
Lob hervor gesteu
mit einer mal
ser

den und Jedem heilf
nicht ohne

ABRAHAM
Desswegen / Kayl
Denn
Als Bi
Durch Christoff
und Zeit

W
Sobald / bei
Als Abhandlung

Thro Hochfürstl.
Gnaden /

Hochwürdig
bet

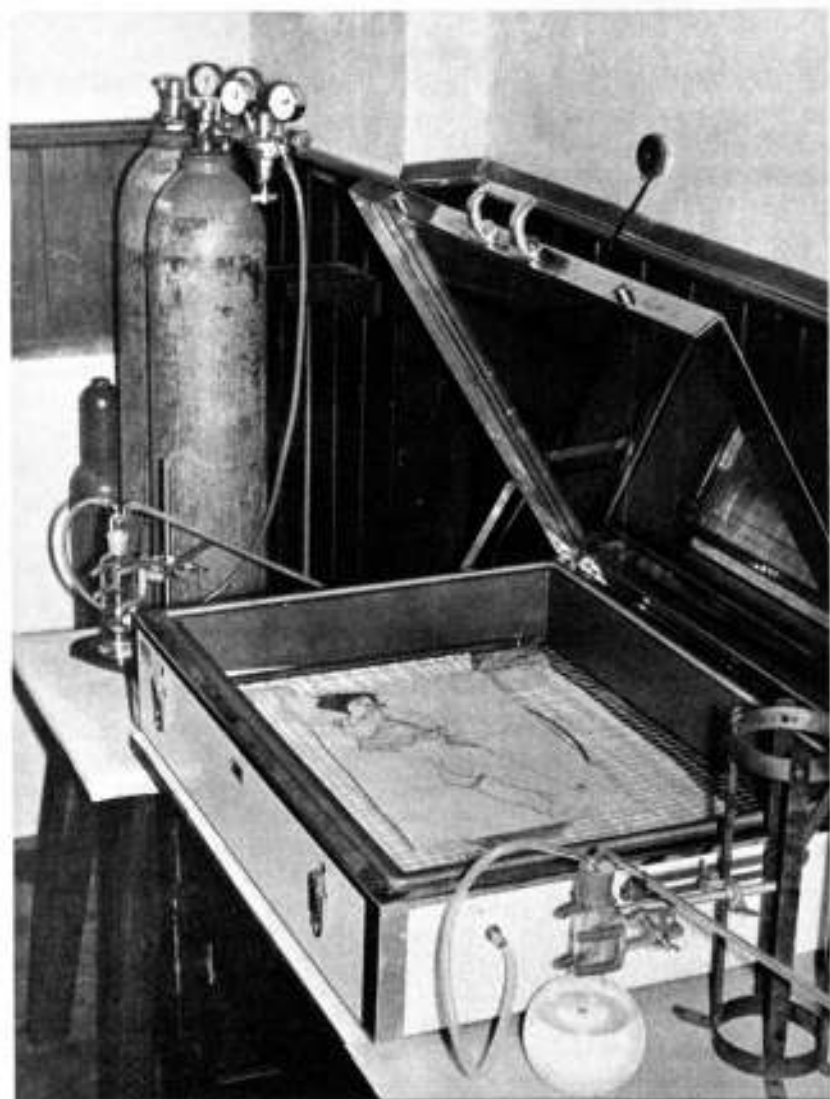
Herrn
ERNE

Des Heil. R.
Kisten / und
Wienn / Grafen
ckenstein / &c. He
Mastray / Kais.
und zu S. F.
&c.

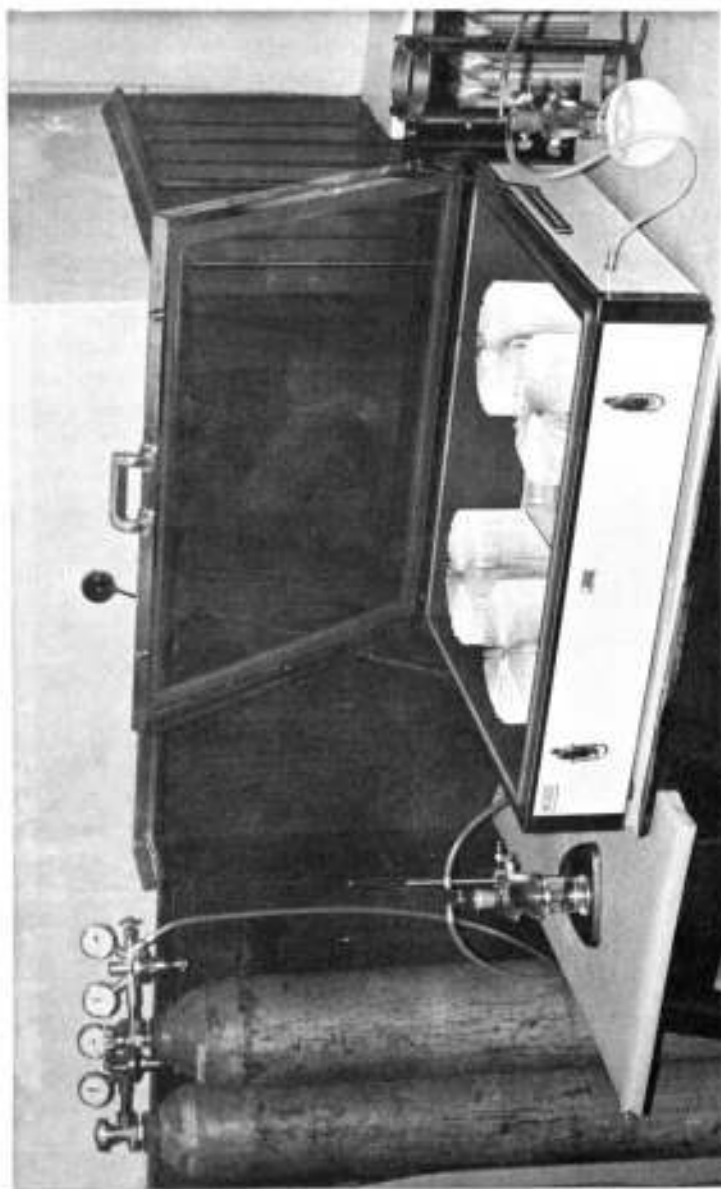


Ernst für Alle
An
von Christoph
und Carl Bucher. Nach dem Original von

4. Gebräunte und stockfleckige Blätter. (Haderpapiert). Mittleres Blatt nach der ClO_2 Behandlung.



5. Bleichanlage mit eingelegter Graphik.



6. Bleichkammer mit hineingestellten, aufgefächerten Buchblöcken. Blätter stockfleckig, Ledereinbände vorher abgelöst.

Summary

The "Chlorine Dioxide Method"

The bleaching of darkened and stained papers by hypochlorites, hydrogen peroxide and potassium permanganate often is dangerous for both the paper fibres and the pigments. Moreover, a treatment with chloramine-B or chloramine-T was not always sufficient and in the liquid state not always feasible. On account of these reasons experiments were tried on using chlorine dioxide in the gaseous state as a bleaching agent.

In the paper industry this process is known since long; for restoring purposes it was used by Gettens in 1952, but it shows that this system is more useful for the chemist than for the restorer. In some laboratories experiments were made in order to create installations which were controlled more easily and not so dangerous. Most of these experiments try to introduce inert gases, nitrogen and carbon dioxide in this system in order to avoid an explosion. Informations on this subject are to be found in the competent literature.

The difficulties of this system had been discussed during the last restoration meeting in Freiburg. Mr. Hiltbrunner reported about his experiments with nitrogen. Of the systems now in use the "Maag system" which functions with a gas generator and the Viennese system are to be demonstrated. The latter works simply without any generator.

Besides the Viennese team Mr. Shaheen, chemist and subdirector at the Chemical Laboratory of the Antiquities Department in Cairo, Egypt, contributed a decisive part to its development.

Résumé

Procédé utilisant le bioxyde de chlore

Le blanchiment de papiers ternis ou tachés au moyen de l'hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène et du permanganate de potassium offrant certains dangers pour les fibres du papier et pour les pigments qui y adhèrent, le traitement par la chloramine B ou T n'étant d'autre part pas toujours suffisant (on ne peut pas non plus toujours l'utiliser au cours de la phase liquide de l'opération), on a donc procédé à des expériences dans le but d'utiliser le bioxyde de chlore sous forme de gaz dans le domaine de la conservation.

Ce procédé est connu depuis longtemps dans l'industrie du papier, mais il ne fut utilisé dans la restauration qu'en 1952 par Gettens; c'est cependant plus l'affaire du chimiste que du restaurateur. Des expériences ont été effectuées dans différents ateliers de restauration visant à créer des installations plus pratiques et moins dangereuses. La plupart de ces expériences se ramènent à introduire dans les systèmes le gaz inertes: azote et bioxyde de carbone, afin d'éviter une explosion. On trouve plusieurs allusions en ce sens dans la littérature spécialisée.

Les problèmes encore à résoudre avaient déjà été discutés au cours du dernier congrès des restaurateurs à Fribourg. Notre collègue, Monsieur Hiltbrunner, nous avait alors fait un rapport sur ses expériences avec l'azote. Parmi les systèmes maintenant en usage, on examinera le système "Maag" qui, selon la conception première fonctionne avec une génératrice gazogène et le système viennois, ce dernier fonctionne de façon plus simple sans génératrice. Outre l'équipe viennoise, l'égyptien, Monsieur Shaheen, chimiste et sousdirecteur au "Chemical Laboratory" de l'Antiquities Department" au Caire a joué un grand rôle dans sa réalisation.

Diskussion

Chlordioxidmethode

ANFRAGE: Können empfindliche Pigmente während der Gasbleiche geschützt werden?

WÄCHTER: Es gibt ein Mittel, mit dem man sich über die lichtunechten und gleichzeitig bei der Bleichung instabilen organischen Farbstoffe informieren kann. Man besprüht einen sauberen weißen Löschkarton mit Alkohol, legt ihn auf die Vorderseite des Originals und preßt beide 5 Minuten ein. Auf dem Löschkarton wird sich eine ganz schwache "Farbskizze" der unechten organischen Farbstoffe abklatschen. Der Farbverlust am Original ist minimal. Diese Methode ist aber kein sicherer Hinweis für alle empfindlichen Farbstoffe und Pigmente.

Ein weiteres Handikap für die Bleichung von stabilen Blättern sind oft bleichempfindliche Tintensignaturen.

Empfindliche Farben und Eisengallustinten können abgedeckt werden mit Gelatinelösung, der man einige Tropfen Formalin zur Härtung zusetzt. (2 Tafeln Speisegelatine auf 150 g Wasser und 20 g Formalin)

Plenderleith empfiehlt eine 5prozentige Lösung von Nitrocellulose in Aceton und Amylacetat zu gleichen Teilen.

KELLER: Bekommt man die Abdeckmittel wieder heraus?

WÄCHTER: Die Gelatine kann im Papier belassen werden. Unangenehmer Glanz kann mit feuchten Löschkarton reduziert werden. Der Nitrocellulosefilm kann mit dem Gemisch Aceton-Amylacetat wieder entfernt werden.

DESBARATS: Ich habe über die Verwendung von Calaton für diesen Zweck gehört.

WÄCHTER: Calaton ist eine flüssige Nylonlösung, wir haben hier noch keine Erfahrung damit. Kollegen, die in Florenz damit gearbeitet haben, erzählen, daß das Nylon vorzüglich gegen chemische Einflüsse aller Art schützt, daß aber das bestrichene Kolorit oftmals bis zur Rückseite des Papiers durchschlägt.

Bei all diesen Überlegungen kommen die Archivrestauratoren etwas zu kurz, weil das Bleichen fleckiger, tintenbeschrifteter Dokumente nach wie vor problematisch ist.

Vielleicht ergibt sich hier eine neue Möglichkeit mit dem Papierverstärkungsmittel "Regnal 7", welches uns morgen im Referat vor-

gestellt wird. Proben haben ergeben, daß der aufgebrauchte Regnal-Film so porös ist, daß er Bleichmittel einerseits durchläßt und andererseits soweit dichtet, daß die Eisengallustinte nur wenig gebleicht wird.

Das schwierigste Problem ist nach wie vor die Behandlung von Federzeichnungen mit Eisengallustinte, hier darf nicht ein Atom der Tinte verlorengehen. Man wird sich in diesem Falle noch lange auf eine lokale Arbeitsweise beschränken müssen.

DR.BUSLEY: Ich habe Bedenken nach dem bisher Gesagten, ob man Bleichungen an Archivalien überhaupt vornehmen darf.

Außer den Eisengallustinten gibt es noch andere Tinten verschiedener Provenienz, deren Zusammensetzung man nicht kennt.

Kürzlich konnte ich an zwei illuminierten Codices feststellen, daß im Bereich der Tinten sich Flecke zeigten, während rund um die Miniaturen und innerhalb der Miniaturen keine Flecke festzustellen waren.

Kann man Pergamente Bleichungen unterziehen?

Haben Sie schon Erfahrungen, wie lange die Bleichungen anhalten? Sind die Erfahrungszeiträume nicht noch zu kurz?

WÄCHTER: Vielleicht haben wir mit dem "Regnal 7" ein Abdeckmittel in der Hand, um in manchen Fällen Bleichungen (und Desinfektionen) an Archivalien durchführen zu können.

In Hinblick auf die anderen Tinten sollte man zuerst versuchen, sie zu identifizieren, es gibt einige einfachere Methoden; die meisten anderen Tinten sind aber ebenso empfindlich und ähnlich zu schützen wie Eisengallustinte.

Bei Betupfen mit 3prozentiger Oxalsäure beispielsweise ergeben sich folgende Reaktionen:

Eisengallustinte verblaßt

Blauholz-Kupfertinte wird orange

Blauholz-Chromtinte wird violett

Blauviolette Anilintinte wird ebenfalls violett

Nigrosintinte unverändert

Resorzintinte wird hellrot

Alizarin (Indigo)tinte wird hellrot

Vanadintinte verbleicht und zerfließt.

Um unter obigen gleiche Reaktionen noch zu unterscheiden kann der Text fortgesetzt werden:

Mit Lösung von gelbem Blutlaugensalz ergeben:
Bleuholz-Chromtinte eine rote Reaktion und
Resorzintinte wird rosa u.a.m.

Zur Frage der unechten Pigmente und Farbstoffe wurde oben der "Alko-test" bereits besprochen, Farbstoffe vegetabilischer Herkunft sind empfindlicher, Wurzelkrapplack, Indischgelb, Safrangelb z.B.

Die Fleckenbildung in den beiden Codices ist sicher auf die Tinten zurückzuführen, offenbar haben die Tinten höheren Säuregehalt, die Fleckenbildung ist beginnender Tintenfraß.

Bleichungen am Pergament sind im allgemeinen Riskant. Chlorbleichungen haben gar keinen Sinn, sie bewirken eher Bräunungen an der tierischen Haut (eine Proteinfarbreaktion). Die diesbezüglichen Rezepte von Schweidler sind unverständlich. Am ehesten vertretbar für Pergament ist noch eine Perhydrobleiche, aber nur in gasförmiger Form. Für die organische Substanz ist Wasserstoffperoxid die wirksamere Form (Wasserstoffperoxidbleiche der Haare!).

Über die Dauer der Chloridbleiche ist schon einiges zu sagen. 1774 wurde die Chlorbleiche zum ersten Mal geübt, seitdem hat man industrielle Erfahrungen - restauratorische, durch Schweidler und andere Kollegen schon über viele Jahrzehnte.

MAGER-MAAG: Wenn Sie ein Aquarell vor sich haben, wie können Sie beurteilen, welche Pigmente beständig sind und welche nicht? Ich hatte Grünpigmente, die ganz gleich aussahen, beim Bleichen haben sie einmal tadellos gehalten, das andere Mal nicht. Manche rote Farbstoffe haben während einer Chlorierung nach grün umgeschlagen.

Meine Chlordioxid-Anlage hat mich keine 700 Franken gekostet, sie ist also deshalb nicht so perfektioniert. Natriumchlorit bekomme ich als Probepackungen umsonst aus der Sodafabrik.

WÄCHTER: Die Bleichung der bunten Graphik ist noch kompliziert und nicht ohne Gefahr. So einfach, wie Hiltbrunner dies in seiner sonst so aufschlußreichen Publikation beschreibt, ist es leider nicht.

Eine gute Kenntnis der Pigmente ist eine der Voraussetzungen zu diesem Verfahren.

Der "Alkotest" ist ein weiteres Hilfsmittel.

Es ist auch eine mehr lokale Arbeitsweise beim Gasverfahren möglich: dort, wo ein Blatt mehr mit Wasser geefeuchtet wird, wird das Gas intensiver bleichen, die trockenen Stellen werden kaum gebleicht.

Man kann vielleicht abschließend sagen, daß das Chlordioxidverfahren für die Druckgraphik, auch für die bunte, und für Bleistift- und Kohlezeichnungen sehr gut angewendet werden kann. Und das ist bereits ein Großteil der gesamten Graphik; mit der bunten manuellen Graphik sind wir noch vorsichtig.

SCHMITZER: Kann man brüchige Papiere vor dem Bleichen verstärken?

WÄCHTER: Sicher. Sie können bei solchen Papieren Chlorbleichsubstanzen gleich in Methylcellulose einrühren und diese Cellulose auf die gewünschte Stelle aufstreichen. Vor dem endgültigen Auftrocknen, muß die Cellulose aber wieder entfernt werden.

DR. WERNER: Wir verwenden zur Verstärkung sehr brüchiger Papiere Calaton in alkoholischer Lösung. Der Calatonfilm ist für chemische Lösungen durchlässig.

In manchen Ländern ist das Chlordioxid als Gas in Stahlflaschen erhältlich.

Der Transport von Natriumchlorit ist immer noch ein Problem. Beim Zusammentreffen mit organischen Substanzen besteht Feuergefahr.

BIEBERSTEIN: Würden Sie Silberstiftzeichnungen mit Wasserschäden einer Chlordioxidbehandlung aussetzen?

WÄCHTER: Hier müßte man zunächst mit dem Chemiker sprechen. Silber ist bei allen Oxydationsvorgängen gefährdet.

s. Ringpo "Salzsäure" Das entstehende Silberchlorid ist völlig unlöslich.

Herr A. Shahin hospitierte auf die Dauer eines Jahres im Institut für Restaurierung an der Österreichischen Nationalbibliothek, Wien. Während dieser Zeit war er maßgeblich an der Entwicklung des besprochenen Chlordioxidverfahrens sowie an der Neukonstruktion der Apparatur beteiligt.