

HELMUT BANSA

Wäßrige Methoden der Entsäuerung

Was ist „Entsäuern“?

Es ist unter Restauratoren wie unter Bibliothekaren und Archivaren üblich geworden, von „säurehaltigem Papier“ zu sprechen und darunter ein Papier von geringer Alterungsbeständigkeit zu verstehen. Das pH wird als „Säurewert“ bezeichnet und als Maß für die Lebenserwartung des Papiers aufgefaßt. pH 7 ist das Optimum, Werte bis hinauf zu 8 und bis hinab zu 6 gelten als gut; bei 5,5 beginnt die Bedenklichkeit, und pH-Werte mit einer 4 vor dem Komma signalisieren: schlechtes Papier. Als wichtige Aufgabe des Restaurators gilt es, das pH anzuheben, am besten auf Werte zwischen 6 und 8.

Wer öfter das pH an alten Papieren mißt, weiß, daß es hervorragend erhaltene Papiere gibt, die, jedenfalls an der Oberfläche, durchaus saure Werte (dicht über 5) aufweisen: Folge eines Alaunzusatzes bei der Oberflächenleimung. Wer öfter das pH an alten Papieren mißt, weiß auch, daß gleiches Papier, Papier der gleichen Produktion, z. B. zwei verschiedene Exemplare des gleichen Buches, nach längerem Lagern durchaus verschiedene pH-Werte aufweisen können, daß das pH also manchmal eher die Folge eines bereits stattgehabten Abbaus als das Anzeichen für den bevorstehenden ist. Und, zum Dritten, die älteren Restauratoren kennen noch zwei inzwischen abgeschaffte sogenannte Entsäuerungsmethoden (Ammoniak, Magnesiumacetat), mit denen sich das Ziel, das pH anzuheben, durchaus erreichen läßt, die aber keine positive Wirkung auf die Alterungsbeständigkeit des behandelten Papiers haben.

Erdalkalicarbonat

Die meisten chemischen Methoden, die der Papierrestaurator unter dem Namen „Entsäuerung“ anwendet, und ausnahmslos alle einschlägigen wäßrigen Methoden bewirken nur indirekt ein Ansteigen des pH; direkt bewirken sie die Zuführung von Erdalkalicarbonat in das behandelte Papier. Carbonat bedeutet „Salz der Kohlensäure“, der schwächsten Säure, die es gibt, die so schwach ist, daß sie, allgegenwärtig in der Luft, auf die empfindlichsten Materialien nicht den geringsten schädlichen Einfluß hat, daß sie von allen anderen Säuren aus ihren

Salzen verdrängt wird, daß man sie in der höchstmöglichen Konzentration trinken kann, als Bier, als Mineralwasser. Erdalkalicarbonat wandelt sich, wenn es mit irgendeiner anderen Säure zusammentrifft, sofort um; zu Erdalkalisulfat: bei Schwefelsäure, z.B. aus dem Eisensulfat des Tintenfraßes oder aus dem Alaun der Papierfabrikation; zu Erdkaliacetat: bei Essigsäure, z.B. aus dem Kupferacetat der grünen Farbraßfarbe; zu Erdalkalisulfit: bei schwefliger Säure, z.B. aus dem Schwefeldioxid der Umweltverschmutzung; oder zum Erdalkalisalz der komplizierten organischen Säuren, die beim Abbau von Cellulose entstehen. Die Kohlensäure wird dabei frei und entweicht in die Luft, die schädliche Säure wird gebunden und dadurch unschädlich. Dies ist, in so starker Vereinfachung, daß ich die Fachchemiker unter meinen Zuhörern immer wieder um Nachsicht bitten muß, die chemische Grundlage des restauratorischen „Entsäuerns“, zumindest der wäßrigen Methoden. Wichtig ist auch die katalytische Mitwirkung der Erdkali-Ionen bei den verschiedenen Vorgängen, die man als „Alterung“ der Cellulose zusammenfaßt. Sie hemmen die Oxidation, sie vermindern die negative Wirkung von Schwermetallen, und was ihnen sonst noch alles zugeschrieben wird. Die Katalyse ist eine sehr vielfältige und weithin geheimnisvolle Erscheinung in der Chemie. Von manchen wird die katalytische, abbauhemmende Wirkung von Erdkali im Papier für wichtiger gehalten als die neutralisierende. Das Binden der im Papier vorhandenen Säure bewirkt ein Ansteigen des pH bis 7; wenn es gelingt, mehr Erdalkalicarbonat in das Papier zu bringen als zum Neutralisieren der vorhandenen Säure nötig wäre, wenn also eine Reserve zum Binden künftig ins Papier kommender Säure, gegen im Papier freiwerdende oder entstehende Säure gebildet werden kann, steigt das pH auf höhere Werte an. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen pH und Ausmaß der Neutralisierung oder Größe der alkalischen Reserve besteht nicht.

Die restauratorische Entsäuerung von Papier ist, ich wiederhole es, genau genommen die Zuführung von Erdalkalicarbonat in das Papier. Das gilt für alle wäßrigen Methoden, für die älteste, Barrows „two-solutions-method“, für die weitest verbreitete, Barrows „one-solution-method“: es gilt auch für die wichtigsten nichtwäßrig-flüssigen Methoden. Es ist meine Meinung, daß die Methoden, die dieses Ziel erreichen, den anderen überlegen, ja, vielleicht die einzig wirklich wirksamen sind. Man kann zur Begründung dieser Ansicht chemische Überlegungen anstellen, man kann auch auf die Ergebnisse von Alterungstests verweisen. Beides ist wohl einleuchtend, aber sicher nicht überzeugend. Einleuchtender scheint mir folgende Überlegung:

Calciumcarbonat

Alte, gut erhaltene Papiere enthalten immer Erdalkalicarbonat, und zwar oft gar nicht wenig, nämlich über 7%. Schlecht erhaltene alte Papiere enthalten wesentlich weniger, und in den ganz schlechten brüchigen Papieren des 19. Jahrhunderts findet man gar keines. Das restauratorische Zuführen von Erdalkalicarbonat bedeutet also, daß man das Papier in einem Punkte seiner chemischen Beschaffenheit demjenigen angleicht, das seine gute Alterungsbeständigkeit de facto bewiesen hat. Nimmt man diese materialhistorische Überlegung genau, so dürfte man eigentlich nur diejenigen wäßrigen Entsäuerungsmethoden empfehlen, die zu Calciumcarbonat führen, denn es ist stets Calciumcarbonat, was man in den gut erhaltenen alten Papieren findet. Warum die meisten Entsäuerungsmethoden andere Erdalkalien verwenden, nämlich Magnesium oder Barium, beide mit Calcium eng verwandt, aber eben doch nicht mit ihm identisch, hat seinen Hauptgrund in der Anwendungstechnik. Calciumcarbonat kann man nur aus der wäßrigen Lösung in das Papier bringen; für wäßrige Vorgänge muß das ganze Buch auseinandergenommen werden. Wir alle wissen, wie mühsam es ist, Blatt für Blatt eines Buches in ein wäßriges Bad zu legen, längere Zeit darin liegen zu lassen, herauszunehmen, zu trocknen und, unvermeidlich nach dieser Prozedur, wieder zu glätten. Um Calciumcarbonat in das Papier zu bringen, braucht man nach den aus der Literatur bekannten Rezepten gar zwei oder sogar drei wäßrige Bäder. Die Bevorzugung von Magnesium- oder Bariumverbindungen hat aber auch chemische Gründe:

Barrow's Methode

Bei der älteren der beiden Methoden, die zu Calciumcarbonat führen, bei Barrow's two-solutions-method, geht man aus von Calciumoxid, das ist gebrannter Kalk oder Ätzkalk; schon dieser Name signalisiert für den Restaurator: Vorsicht! In Wasser – man löst 1,5 g in 1 Liter – bildet sich eine stark alkalische Lösung von Calciumhydroxid; ihr pH liegt bei 12,5. Cellulose ist bis zu einem gewissen Grad in starken Alkalien löslich, jedenfalls die kurzkettingen Moleküle, d. h. Beta- und vor allem Gammacellulose. Als Folge der Alterung können solche Cellulosen in alten Papieren in beträchtlichem Maße vorhanden sein. Außerdem quillt Cellulose in stark alkalischen Lösungen. Bei der alten Papierherstellung vor der Erfindung des Holländers im 17. Jahrhundert war das Lagern in Kalkbrühe und das Auswaschen der dabei in Lösung gegangenen Stoffe ein normaler Vorgang der Halbzeugvorbereitung, zumindest für die Fabrikation hochwertiger Papiere. Der einzige Papierrohstoff

dieser Zeit, nämlich Hadern, d.h. getragene Kleidung aus Baumwolle und Leinen, war von seiner früheren Verwendung her, von Wetter und Wind, vom Waschen und vom Bleichen auf dem Rasen, reich an teilweise abgebauter, kurzketziger Cellulose. Beim Lagern in Kalkbrühe wurden diese abgebauten, kurzketzigen Celluloseanteile ausgelöst und ausgewaschen. In moderner Terminologie: der Anteil an minderwertiger Gamma- und Betacellulose wurde vermindert, der an hochwertiger Alphacellulose dadurch erhöht.

Das geschah natürlich vor dem Schöpfen des Blattes. Im fertigen Blatt, mit dem es der Restaurator zu tun hat, finden sich als Folge von dessen Alterung wiederum kurzketzige, alkalilösliche Cellulosen, und es ist durchaus nicht unbedingt erwünscht, diese herauszulösen. Im ersten Bad von Barrow's two-solutions-method, in der Kalkbrühe, kann altes Papier recht lappig und schwach werden. Hält schon altes Papier das Bad in dieser stark alkalischen Lösung manchmal nicht ohne Schaden aus, so gilt das noch viel mehr für manche Tinten. Man kann es sich bei Barrow's two-solutions-method auch nicht leisten zu warten, bis sich das im Papier niedergeschlagene Calciumhydroxid von allein, unter dem Einfluß des Kohlendioxids der Luft, zu Calciumcarbonat umwandelt; man beschleunigt diese Umwandlung durch ein zweites Bad in Kohlensäure, d. h. in Wasser, das möglichst viel Kohlendioxid enthält. Daß man diesem zweiten Bad auch Calciumcarbonat zusetzt, geschieht eigentlich nur deshalb, weil man hofft, auf diese Weise noch einmal etwas Calciumcarbonat in das Papier zu bringen. Calciumcarbonat ist, unter Umwandlung in die nur im Wasser existierende Verbindung Calciumbicarbonat, sehr schwer, aber immerhin ein wenig wasserlöslich. Auch vom Calciumoxid, in Wasser Calciumhydroxid, des ersten Bades löst sich übrigens nur sehr wenig; die genannten 1,5 g pro Liter ergeben bereits eine nicht klare, milchige Brühe, ein Anzeichen dafür, daß nicht alles gelöst ist.

Fällung in situ

So viel zu den Bedenken gegen die eine der beiden aus der Literatur bekannten restauratorischen Entsäuerungsmethoden, die zu Calciumcarbonat führen. Die zweite ist ziemlich neu. Es gibt noch eine dritte, aber diese ist nicht wäßrig und gehört deshalb nicht zu meinem Thema. – Also zur zweiten.

Ihre Erfinder¹ gingen aus von der schon erwähnten Tatsache, daß sich sowohl Calciumoxid als auch Calciumcarbonat sehr schlecht in Wasser lösen. Sie bringen deshalb das Calcium in anderer Form ins Papier und wandeln es erst

¹ U.S. Patent 3.898.356 vom 5. 8. 1975

dort um zu Calciumcarbonat. Sie nehmen das sehr gut wasserlösliche Calciumchlorid; eine 6–10%ige Lösung dieses Salzes ist das erste Bad der Methode. Das unerwünschte Anion, das Chlorid, muß nun aber wieder entfernt und durch Carbonat ersetzt werden. Man bringt das Papier deshalb in ein zweites Bad. Dieses enthält ein lösliches Carbonat zur Bildung von Calciumcarbonat aus Calciumchlorid und als Kation eines, das sich mit Chlorid besonders freudig verbindet, nämlich Ammonium. Ammoniumcarbonat, das ist Hirschhornsalz, ist ebenfalls sehr gut wasserlöslich. Das Ammoniumcarbonat des zweiten Bades reagiert mit dem Calciumchlorid, das das Papier im ersten aufgenommen hat. Es entsteht Calciumcarbonat. Das ist wasserunlöslich und bleibt – Zweck der ganzen Prozedur – im behandelten Papier. Weiter entsteht Ammoniumchlorid. Ammoniumchlorid heißt auch Salmiak, den meisten von Ihnen bekannt als Lötstein zum Reinigen des LötKolbens. Man braucht nicht viel chemisch zu grübeln, um ein Unbehagen zu empfinden bei der Vorstellung, daß diese unter bestimmten Umständen ätzend wirkende Substanz durch eine restauratorische Maßnahme in das Papier gekommen ist. Sie muß entfernt werden. Das geschieht in einem dritten Bad, oder besser durch einen Waschprozeß in fließendem Wasser. Wenn man lange genug auswäscht, gelingt es tatsächlich, das Ammoniumchlorid bis auf vernachlässigbare Spuren zu entfernen. Es gelingt aber auch, und das mag über die Umständlichkeit der Prozedur hinwegtrösten, zwischen 2,5 und 6,5 % Calciumcarbonat in das Papier zu bringen.

Carbonatverteilung im Papier

Das Verfahren nach U.S. Patent 3.898.356 bietet auch noch einen anderen Vorteil, auf den seine Erfinder ausdrücklich hinweisen². Um ihn zu beurteilen, müssen wir etwas weiter ausholen; mir scheint er nicht recht praktikabel zu sein.

Es ist bei der Entsäuerung notwendig, das wirksame Agens, also das Calciumcarbonat, wirklich in das Papier, in die Fasern, zwischen die Mikrofilbrillen und zwischen die Makromoleküle der Cellulose zu bringen. Das ist nur möglich, wenn das Calcium und das Carbonat in kleinstmöglicher Form vorliegt, also als Ionen in der Lösung. Das Lösungsmittel, in unserem Fall das Wasser, verdunstet, das wirksame Agens bleibt zurück. An der Oberfläche des getränkten Papiers verdunstet das Wasser zuerst; das Wasser aus dem Innern des Blattes, der Fasern, der Filbrillen wandert nach, und bei diesem Nachwandern nimmt es Calciumcarbonat mit sich, das gerade erst mühsam ins Blattinnere

² J. Am. Inst. Cons. 17 (1978) 33

gebracht wurde. Ist das Blatt dann endgültig trocken, so enthält es in seinen oberen Schichten eine viel höhere Carbonatkonzentration als in seinen inneren. Manchmal, vor allem bei Papier, dessen Cellulosemoleküle als Folge des Alterns schon teilweise vernetzt sind und in dessen Fasern das Wasser deshalb nicht richtig eindringen kann, so daß es an oder in der Oberfläche stehen bleibt, kann es zum Ausblühen von Carbonatkristallen an der Oberfläche kommen, während das Blattinnere vom Carbonat gar nicht erreicht wird. Mit der neuen Methode ist nun zu erreichen, daß das Carbonat vor allem im Blattinneren entsteht.

Man wendet die beiden Lösungen gleichzeitig, sozusagen in einem Doppelbecken an. Die Trennwand des Doppelbeckens ist das zu behandelnde Blatt Papier. Auf seiner einen Seite befindet sich das Calciumchlorid, auf seiner anderen das Ammoniumcarbonat. Beide dringen in die Trennwand ein, d. h. in das zu behandelnde Papier. Im Innern des Blattes treffen sie zusammen, und hier entsteht das Calciumcarbonat. Calciumcarbonat ist wie gesagt in Wasser sehr schwer löslich. Es fällt sofort aus und wird dann weder vom Waschwasser für das Ammoniumchlorid wieder in Lösung gebracht noch von dem zum Verdunsten an die Blattoberfläche wandernden Wasser abtransportiert.

Magnesiumcarbonat

Calciumcarbonat ist nur sehr schwer in Wasser und in Lösungsmitteln löslich. Um es ins Papier zu bringen, muß man die geschilderten umständlichen und manchmal nicht ungefährlichen Umwege gehen. Schon Barrow hat deshalb versucht, diese Umwege zu vermeiden. Er mußte dazu auf Calciumcarbonat, aufgrund materialhistorischer Überlegungen sicher die beste Substanz für das, was der Restaurator „Entsäuern“ nennt, verzichten. Bei der Suche nach Ersatz blieb er in der engsten Verwandtschaft, in der 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, in der Gruppe der Erdalkalien. Er wählte Magnesium. Magnesiumcarbonat kommt zusammen mit Calciumcarbonat im Dolomit vor, dem Gestein, aus dem z. B. die Dolomiten und der Semmering auf dem Weg von Wien in die Steiermark bestehen. Das Magnesiumcarbonat ist im Dolomit von Calciumcarbonat nicht zu unterscheiden.

In Kohlensäure, d. h. in kohlendioxidangereichertem Wasser, löst sich Magnesiumcarbonat, ebenso wie Calciumcarbonat, unter Umwandlung in Bicarbonat. Es löst sich nur wenig, aber immerhin doch etwa zehnmal so viel wie von Calciumcarbonat. In der chemischen Fachliteratur findet man z. B.: bei 22 °C lösen sich in 1 Liter kohlendioxidgesättigtem Wasser 20 g Magnesiumcar-

bonat. Eine andere Angabe aus der restauratorischen Literatur³: „0,04-molare und schwächere Lösungen scheinen stabil zu sein, jedenfalls wenn sie, gesättigt mit Kohlendioxid, in geschlossenen Behältern aufbewahrt werden.“ Ein Liter einer 0,04-molaren Lösung von Bicarbonat hinterläßt, wenn man ihn eintrocknet, 3,77 g Magnesiumcarbonat. Ich selbst habe in den Lösungen, die in den Werkstätten des Instituts für Buch- und Handschriftenrestaurierung der Bayerischen Staatsbibliothek hergestellt und verwendet werden, nie mehr als 1 g Magnesiumcarbonat pro Liter gefunden.

Ich brauche vor Ihnen nicht zu schildern, wie sich der Restaurator seine Magnesiumcarbonatlösung herstellt, indem er Kohlendioxid in einem Gefäß durch Wasser perlen läßt, das er mit Carbonatpulver milchig gemacht hat. Er verwendet meist kein reines Carbonat, sondern ein leichter beschaffbares, billigeres Gemisch aus Carbonat und Hydroxid im Verhältnis 4 zu 1. Die milchige Aufschlammung wird nach und nach klarer, ihr pH, anfangs bei 9, sinkt auf Werte um 7: beides ein Zeichen, daß sich ein Maximum an Bicarbonat gebildet hat und in Lösung gegangen ist. Das dauert etwa zwei Stunden. Wenn die fertige, klare Lösung – gegebenenfalls muß man dekantieren – längere Zeit offen steht, fällt das Carbonat wieder aus; das Kohlendioxid entweicht, das pH steigt wieder an. Es gibt einen Zeitraum, in dem die Lösung übersättigt ist; ihr pH kann dann 9,5 betragen, was u. U. nicht unbedenklich ist. Darauf müssen wir noch zurückkommen. In der Literatur wird empfohlen, das zu entsäuernde Papier einige Zeit (20 min, 1 h, 3 h) in der Lösung liegen zu lassen.

Ein kurzes Wort zur gelösten und in das Papier gebrachten Menge Carbonat. Zur gelösten Menge nannte ich bereits verschiedene Angaben: 20 g pro Liter als maximaler, im chemischen Laboratorium erreichbarer Wert; 3,77 g als Optimum in der Restaurierwerkstatt; 1 g als realistische Zahl der täglichen Praxis. Nehmen wir die mittlere Zahl und berechnen, wieviel Carbonat durch das Tränken mit einer solchen Lösung in das Papier gebracht werden kann. Papier nimmt, je nach Art und Zustand, beim Tränken das 2–4fache seines lufttrockenen Gewichts an Wasser auf, 100 g Papier also als mittleren Wert ca. 350 g. Wir vereinfachen und sagen: 100 g lufttrockenes Papier, wie es in der Restaurierwerkstatt vorliegt, nimmt im Entsäuerungsbad ca. 350 g bicarbonat-gesättigte Lösung auf. Nach dem Trocknen lassen diese 350 g Lösung 1,4 g Carbonat zurück. Anders ausgedrückt: durch das Bad in einer 0,04-molaren Lösung von Magnesiumcarbonat haben wir 1,4% Magnesiumcarbonat in das Papier gebracht. Das ist eine rein theoretische Aussage. Soweit die mir bekannte Literatur⁴ experimentelle Ergebnisse mitteilt, die auf ungefähr der gleichen

³ The American Archivist 41 (1978) 68

⁴ Z. B. Colloques Int. du C. N. R. S. 548 (1974) 203

Carbonatlösung beruhen, wie sie für die obige Berechnung gewählt wurde, erreichen diese kaum ein Drittel, höchstens die Hälfte des theoretisch errechneten Wertes. In der Literatur findet man übrigens Angaben über den Erfolg eines Entsäuerungsbades nicht immer in der hier gewählten, handgreiflichen Formulierung als Prozent zugeführten Carbonats (Calcium oder Magnesium), sondern in einer chemisch aussagekräftigeren, für den Nichtchemiker aber weniger direkten Formulierung als Milliäquivalent pro kg (meq/kg). Diese Zahl gibt an, wieviel Milliliter 0,1-molarer Salzsäure durch das in 1 kg behandelten Papiers enthaltene Carbonat unschädlich gemacht werden könnte. Zur Umrechnung muß man eine Angabe in Prozent Calciumcarbonat mit 200, eine Angabe in Prozent Magnesiumcarbonat mit 238 multiplizieren beziehungsweise eine Angabe in meq/kg im Falle einer zu Calciumcarbonat führenden Behandlung durch 200, im Falle einer zu Magnesiumcarbonat führenden Behandlung durch 238 dividieren.

Natriumbicarbonat

Wir wollen uns nun mit einigen Erfahrungen, Überlegungen und auch Bedenken befassen, die im Zusammenhang mit dem Einbringen von Magnesiumcarbonat in Papier, um seine Alterungsbeständigkeit zu verbessern, in den letzten Jahren gemacht und angestellt wurde. Vorher aber ein paar Worte zu einer wäßrigen Entsäuerungsmethode, welche sich, um des Zieles willen, eine größere Menge Carbonat in das Papier zu bringen, d. h. die schlechte Löslichkeit der Erdalkalicarbonate bzw. -oxide und -hydroxide zu umgehen, noch weiter von dem Ideal entfernt, das oben aufgrund einer materialhistorischen Überlegung aufgestellt wurde: von dem Ideal, den Gehalt des Papiers an Calciumcarbonat zu erhöhen. Diese Methode verläßt die engere Verwandtschaft des Calciums, d. h. die 2. Hauptgruppe des Periodensystems, die Gruppe der Erdalkalien. Sie geht in die 1. Hauptgruppe, zu den Alkalien. Das wirksame Agens ist Natriumbicarbonat, Speisesoda oder Natron (im Unterschied zu Natriumcarbonat, calcinierte Soda). Die gesättigte Lösung (bei Zimmertemperatur etwa 10%) hat ein pH von ca. 8,5; war das Pulver nicht rein, sondern enthielt es etwas Natriumcarbonat, so kann der Wert auch höher liegen. Wächter weist auf die Gefahr hin, daß Eisengallustinte im Sodabad auslaufen kann⁵. Ein längeres Sodabad kann sogar das Öl der Druckerschwärze teilweise verseifen, so daß der Druck nicht mehr wischfest ist. Sympathisch ist die Vorstellung nicht, einen Stoff in das Papier zu bringen, der als Reinigungsmittel

⁵ Restaurierung ... von Büchern (1974) 67

verwendet wird, der fettlösend, ätzend, korrosionsfördernd wirkt. Ich will mich freilich hüten, die Entsäuerung mit Soda so radikal zu verteufeln, wie ich das einmal in der Literatur gefunden habe: „Natriumsalze dürfen niemals für Papier oder für andere Objekte auf Cellulosebasis verwendet werden“⁶. Manche chemisch versierten Restauratoren und manche Chemiker, die sich mit Restaurierung beschäftigen, gefallen sich in solchen apodiktischen Sätzen. Sie führen aber niemanden weiter, nicht den Restaurator, der seit Jahrzehnten mit Soda arbeitet, ohne je einen Schaden beobachtet zu haben, noch den Chemiker, der stets nach einer theoretischen Begründung sucht für eine Behauptung und für die Ergebnisse eines Experiments. Experimente sind immer gestellt, um nicht zu sagen: ungewollt manipuliert, und ihre Ergebnisse müssen deshalb interpretiert werden.

Bedenken gegen Magnesiumcarbonat

Auch Magnesiumcarbonat, das wirksame Agens der meistverbreiteten Methode der restauratorischen Entsäuerung, ist schon das Opfer solch apodiktischer Ablehnungen geworden. Ich zitiere wieder⁷: „Magnesiumverbindungen dürfen nicht als Entsäuerungslösungen verwendet werden.“ Der Ausgangspunkt für solche weitreichenden Schlüsse ist eine gelegentliche Beobachtung bei der künstlichen Ofenalterung. Calciumcarbonathaltiges Papier ändert seine qualitätsbeschreibenden Kennzahlen etwa in gleicher Weise, ob man es nun trocken oder feucht altert. Enthält das Papier aber Magnesiumcarbonat, so bewirken die verschiedenen Methoden der künstlichen Alterung verschiedene qualitätsbeschreibende Kennzahlen. Dieser Unterschied dürfte mit dem unterschiedlichen Hydratationsverhalten von Calcium- und Magnesiumcarbonat zusammenhängen; Calciumcarbonat kristallisiert ohne, Magnesiumcarbonat stets mit 1, 3 oder 5 Mol Kristallwasser.

Was diese Tatsache für die Papierrestaurierung bedeutet, was die verschiedenen Methoden der künstlichen Alterung aussagen, ob es überhaupt eine klare Beziehung gibt zwischen den Alterungsvorgängen im trockenen Ofen, im feuchten Ofen und im Magazin, was „Alterung“ von Papier chemisch eigentlich ist, davon kann ich jetzt nicht reden. Die chemischen Vorgänge, die man als „Alterung“ zusammenfaßt, sind jedenfalls so vielfältig, und ihr Verhältnis zueinander – Überwiegen des einen, gegenseitige Beeinflussung, Unterdrückung, Beschleunigung – ist im trockenen Ofen, im feuchten Ofen und im

⁶ ICOM Comm. for Cons. 4th tr. m. (1975) prepr. 15, 11, 15

⁷ A. a. O. 13

Magazin so verschiedenartig, daß der eine Forscher zu dem Ergebnis kommt: Magnesiumcarbonat ist ungeeignet (siehe oben); der andere kommt zu dem Ergebnis: „Magnesiumcarbonat bietet besseren Schutz als Calciumcarbonat“⁸. Der Restaurator muß sich mit solchen Antithesen abfinden. Er muß sie gelassen zur Kenntnis, und er darf sie vielleicht zum Anlaß nehmen, die hohe Meinung, die Verehrung, das fast religiöse Verhältnis, das er zur Chemie hat, ein wenig zu revidieren. Bessere Kenntnis ist freilich unentbehrlich. Man muß selbst in der Heiligen Schrift gelesen haben, wenn man vom Priester mehr will als nur Fluch oder Segen in unverständlichem Kirchenlatein. Was man genauer kennt, betet man nicht mehr an; man zieht daraus besseren Nutzen.

Es gibt auch von restauratorischer, mehr praxisbezogener Seite Einwände gegen Magnesiumcarbonat. Sie gehen aus von der Beobachtung, daß Eisengallustinten in alkalischen Lösungen Veränderungen zeigen können⁹. Von dieser Erscheinung wurde schon gesprochen, im Zusammenhang mit Calciumoxid-(-hydroxid-) und mit Sodalösung. Sie gilt für alle alkalischen Lösungen und damit auch für die Lösung von Magnesiumbicarbonat, die ja, wie gesagt, im Zustand der Übersättigung ein pH von 9,5 erreichen kann. Dieser Zustand kann auch im Papier auftreten, wenn es das Bad längst verlassen hat und zum Trocknen ausliegt. Im Institut für Buch- und Handschriftenrestaurierung der Bayerischen Staatsbibliothek kam es einmal vor, daß Blätter das Bad in Magnesiumbicarbonatlösung ohne Schaden überstanden hatten, daß sie mit kräftiger Tintenfarbe auf der Trockenpappe lagen und daß sich nach wenigen Minuten, fast plötzlich die Tintenfarbe stark aufhellte. Ich meine, daß solche gelegentlichen, sehr seltenen Unglücksfälle in keinem Verhältnis stehen zu dem restauratorischen Nutzen, den das Entsäuern mit Magnesiumbicarbonatlösung mit sich bringt. Ich meine, daß der Restaurator mit solchen Gefahren leben kann und daß ihn allgemeine Vorsicht und ein restauratorischer Grundsatz davor bewahren, daß die Gefahr zur Katastrophe wird: der Grundsatz, jede Maßnahme, auch die bewährteste, vor der Anwendung an einem neuen Objekt zuerst an einem Teil von ihm zu erproben und diese Erprobung erst für abgeschlossen zu halten, wenn das Probestück wieder fertig getrocknet und geglättet ist.

Ein weiterer Einwand von restauratorischer Seite: tränkt man ein stark abgebautes, brüchiges, saures Papier mit einer Entsäuerungslösung – sie muß nicht unbedingt wäßrig sein –, so kann es vorkommen, daß es beim Trocknen in Stücke bricht; auf der Oberfläche bleibt eine feine, weiße Schicht zurück, die die Lesbarkeit des Textes beeinträchtigt¹⁰. Eine mögliche Erklärung für das

⁸ ACS 164 (1977) 60

⁹ Mitt. d. IADA 5 (1975) 8

¹⁰ UNESCO Bull. for Lib. 29 (1975) 268

Zerbrechen des Papiers ist die Annahme einer Reaktion zwischen Alkali und kurzkettiger, abgebauter, alkalilöslicher Cellulose, wie sie in solchem stark degradiertem Papier natürlich überwiegt. Der weiße Niederschlag ist die Folge davon, daß die Entsäuerungslösung gar nicht in das Papier, zwischen die vernetzten Moleküle eingedrungen, sondern auf der Blattoberfläche stehen geblieben ist und dort nach dem Trocknen seinen Gehalt an wirksamen Agens zurückgelassen hat. Mehr als einen Hinweis darauf, was dem Restaurator nicht alles passieren kann, mehr als eine Mahnung zur Vorsicht in allen irgendwie anders als gewohnt gelagerten Fällen, mehr als ein Unterstreichen der Tatsache, daß auch das bewährteste Hilfsmittel unter Umständen unvorhersehbare Gefahren in sich birgt, kann ich der mitgeteilten Beobachtung nicht entnehmen.

Abschließendes Urteil

Ich darf mein Referat schließen mit der Aussage, daß ich die Entsäuerung mit Magnesiumbicarbonat tatsächlich für ein bewährtes Mittel halte. Ich darf diese Meinung bekräftigen mit der Mitteilung, daß sie weltweit geteilt wird. Dies ergab eine Umfrage, die ich selbst im Auftrag der IFLA durchgeführt habe und durchführe, und dies ergab eine Umfrage des New England Library Board, dessen Ergebnis mir mein Freund Arthur David Baynes-Cope für dieses Referat zugänglich gemacht hat. Im Institut für Buch- und Handschriftenrestaurierung der Bayerischen Staatsbibliothek sind wir von der Nützlichkeit eines Bades in gesättigter Magnesiumcarbonatlösung so überzeugt, daß wir fast allgemein für restaurierungsbedürftiges Papier statt Wasser eine solche Lösung verwenden. Wir rühren den Kleister damit an, wir verwenden es zum Wässern, zum Waschen, zum Anfasern, und wir verlangen sogar von den freien Restauratoren, die mit uns zusammenarbeiten, daß sie es verwenden. Es bedarf keines großen Aufwands, sich eine kleine Menge solchen Wassers zuzubereiten: das Carbonatpulver wird in einen wassergefüllten Siphon zur Bereitung von Sodawasser gegeben, und nach dem Einschrauben der Kohlensäurepatrone wird über einige Zeit hinweg mehrfach geschwenkt, bis klare Lösung aus dem Siphon dringt. Die Meinung eines Cellulosechemikers zu diesem allgemeinen Einsatz: das kann zumindest nicht schaden. Wir würden Magnesium gern durch Calcium ersetzen. Vielleicht gelingt es eines Tages, bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck genügend Calciumcarbonat im Wasser aufzulösen und bis zum Abschluß der restauratorischen Verwendung darin zu halten. Wir würden eine solche Technik sofort rezipieren. In einem, wohl etwas theoretisch und puristischen Punkt sind wir nämlich nicht ganz glücklich mit der allgemeinen Verwendung von Wasser mit erhöhter Magnesiumcarbonathärte. Unser

Münchener Leitungswasser, das wir früher verwendeten, ist ziemlich reich an Calciumcarbonathärte. Beim Auflösen des Magnesiumhydroxidcarbonats im Druckkessel unter Umrühren und Kohlendioxidzufuhr fällt nun das Calciumbicarbonat aus. Es wird durch das leichter lösliche Magnesiumbicarbonat verdrängt. Wenn wir die materialhistorisch begründete Überlegung, daß eigentlich nur Calciumcarbonat wirklich und nachweislich gut für das Papier ist, ganz puristisch und bitter ernst nehmen, so müssen wir uns fragen: ist nicht eventuell unser gutes, natürlich hartes Wasser besser für das Papier als das künstlich gehärtete?