



Internationale Arbeitsgemeinschaft
der Archiv-, Bibliotheks- und Graphikrestauratoren

18

DR. W. GRIEBENOW

BEISPIELE DER MATERIALANALYSE ZUR UNTER-
STÜTZUNG DER PAPIERRESTAURATOREN

Bundesanstalt für Material-
forschung und Materialprüfung
Fachgruppe 3,3
Unter den Eichen 87
1000 Berlin 45

Bundesrepublik Deutschland

Beispiele der Materialanalyse zur Unterstützung der Papierrestauratoren

Dr. W. Griebenow, BAM Berlin

Mit dem Laboratorium "Zellstoff- und Papierchemie" der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin sind viele Papierrestauratoren in den letzten Jahren bekannt geworden durch ihre Teilnahme an den Kursen "Chemie für Papierrestauratoren" Teil I und II und "Einführung in die Mikroskopie der Papierfaserstoffe".

Im Rahmen des 6. Internationalen Graphischen Restauratorentages sollen einige Beispiele unsere Arbeit illustrieren, die den musealen Bereich bzw. den Bibliotheksbereich betreffen:

1. Prüfung von Museumskartons
2. Untersuchung japanischer Holzschnitte
3. Untersuchung eines chinesischen Seidengewebes, das unter Verwendung von Papierstreifen hergestellt wurde
4. Schadensfälle an laminierten SW-Fotos

1. Prüfung von Museumskartons

Der Begriff Museumskarton ist nicht scharf definiert.

Unter Karton versteht man im deutschen Sprachgebrauch einen "flächigen, im wesentlichen aus Fasern meist pflanzlicher Herkunft bestehenden Werkstoff, der hinsichtlich der flächenbezogenen Masse (150 g bis 600 g/m²) sowohl in das Gebiet der Papiere als auch in das der Pappen hineinreicht. Er ist steifer als Papier und wird im allgemeinen aus hochwertigeren Stoffen als Pappe hergestellt..." (DIN 6730, Papier und Pappe/Begriffe, August 1985).

Die Verwendung in Museen und Sammlungen erfordert, daß das Material alterungsstabil, rein und säurefrei ist. Schädliche Wirkungen auf Graphikblätter dürfen von ihm nicht ausgehen.

Im allgemeinen werden langfaserige Zellstoffe, also z. B. Nadelholzzellstoffe, für seine Herstellung verwendet. Als Leimungsmittel werden vorzugsweise synthetische Leime, z. B. auch Diacetene, eingesetzt. Damit die Produkte über eine alkalische Reserve verfügen, fertigt man Museumskartons häufig mit einem Zusatz von Calciumcarbonat.

Um derartige Kartons hinsichtlich ihrer Alterungsstabilität und Reinheit beurteilen zu können, werden pH-Messungen und Aciditäts- bzw. Alkalitätsbestimmungen an definierten wässrigen Extrakten im Anlieferungszustand und nach einer 3-tägigen Schnellalterung gemäß ASTM D 776-65 bei 105°C ± 2°C vorgenommen. Die pH-Messung erfolgt nach DIN 53 124 und die Aciditäts- bzw. Alkalitätsbestimmung nach Zellcheming-Merkblatt IV/58/80 oder nach Tappi-Standard T 428 su-67.

Nach der gültigen Norm DIN 53 124 "Prüfung von Papier und Pappe, Bestimmung des pH-Wertes" werden je nach flächenbezogener Masse 1 g, 3 g oder 5 g des zerschnittenen, bei 20°C und 65 % r. F. klimatisierten Materials mit ausgekochtem, dest. Wasser im Gewichtsverhältnis 1:50 eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Im abgegossenen wässrigen Auszug wird der pH-Wert mit einer Glaselektrode gemessen (Heißextraktionsverfahren).

Nach Merkblatt IV/58/80 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure ("Prüfung von Papier, Karton und Pappe; Säure- und Alkaligehalt in wässrigen Extrakten") werden je nach flächenbezogener Masse 1 g, 3 g oder 5 g, bezogen auf ofentrockenes Material, mit dest. Wasser im Gewichtsverhältnis 1:50 eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Der faserfreie Extrakt wird unter Verwendung einer auf pH 7,0 abgeglichenen Glaselektrode, je nachdem, ob der pH-Wert des Extraktes im sauren oder alkalischen Bereich liegt, entweder mit 0,001 mol/l (bzw. 0,01 mol/l) Natronlauge oder mit 0,001 mol/l (bzw. 0,01 mol/l) Schwefelsäure titriert, bis der Neutralpunkt pH 7,0 erreicht wird. Der Verbrauch an Alkali oder Säure wird umgerechnet in den Säure- bzw. Alkaligehalt des Versuchsmaterials, angegeben jeweils in mg H₂SO₄ resp. mg NaOH pro ein Kilogramm ofentrockenen Karton.

Ähnlich verläuft die Bestimmung "Hot Water Extractable Acidity or Alkalinity of Paper" nach Tappi Standard T 428 pm-77. Allerdings wird hier die Acidität in % SO_3 und die Alkalität in % Na_2O berechnet und wieder auf ofentrockenes Material bezogen.

Wie gesagt, werden die genannten Kennzahlen vor und nach der 3tägigen Schnellalterung bei $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ bestimmt. Mit dieser Testmethode ASTM D 776-65 ("Relative Stability of Paper (Effect of Heat on Folding Endurance)") soll eine 25- bis 28-jährige natürliche Alterung im Zeitraffer simuliert werden.

Über diese Korrelation kann man streiten. Für Vergleichszwecke ist das Verfahren aber zweifellos gut geeignet, um eben gravierende Veränderungen des Materials erkennen zu können. Diese Trockenalterung kann auch zur Beurteilung der farblichen Veränderungen des Versuchsmaterials während des Alterns herangezogen werden, obwohl die Lichtalterung im Xenotest-Gerät gebräuchlicher ist.

Die Vergilbungszahl V bestimmt man nach DIN 6167 ("Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien"). Sie gibt die Änderung des Gelbwertes einer Probe unter dem Einfluß von Strahlung, Temperatur, Feuchtigkeit, chemischen Reaktionen usw. während einer bestimmten Zeitspanne an. Die Vergilbungszahl V ist die Differenz der Gelbwerte der behandelten (Index b) und unbehandelten (Index u) Probe:

$$V = G_b - G_u$$

Die Gelbwerte G errechnen sich aus den Normfarbwerten X, Y, Z, gemessen mit einem Farbmeßgerät (z. B. Elrepho MAT), wobei je nach Normlichtart (D 65 oder C) und Normalbeobachter (10° oder 2°) bestimmte Faktoren zu beachten sind. Häufig benutzt man die Normlichtart D 65 diffus (tageslichtähnliches Licht) für den 10° -Normalbeobachter. Mit zunehmender Alterung nimmt die Vergilbung und somit auch V zu.

Legt man Wert darauf, die Lichtbeständigkeit eines Materials zu messen, so führt man eine Alterung im Xenotest-Gerät mit einer geeigneten Filterkombination durch, die eine sog. Globalstrahlung hinter Fensterglas simuliert. Die Alterung erfolgt nach der Vornorm DIN 53 389, April 1974 ("Prüfung von Kunststoffen, Kurzprüfung der Lichtbeständigkeit (Simulation von Globalstrahlung hinter Fensterglas durch gefilterte Xenonbogen-Strahlung)"). Dabei liegt die Probenraumtemperatur z. B. bei $31^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, die Probenraumfeuchte bei $(55 \pm 5)\%$ r. F. Die auf die Proben einwirkende Bestrahlung wird in MWsm^{-2} angegeben. Eine Prüfung über 354 Stunden im Wendelauf unter den beschriebenen Bedingungen entsprach z. B. einer Bestrahlung von $672,6 \text{ MWsm}^{-2}$; das entspricht wiederum einer Strahlenbelastung des Prüfobjektes in einem Raum während einer Dauer von ca. 1 bis 25 Jahren, abhängig von der Orientierung der Hängewand zum Fenster, bei natürlicher Lichteinwirkung.

Die Farbänderung des Versuchsmaterials wird visuell mit Hilfe des Graumaßstabes zur Bewertung der Änderung der Farbe nach DIN 54 001 bestimmt (DIN 54 001, August 1982, "Prüfung der Farbechtheit von Textilien, Herstellung und Handhabung des Graumaßstabes zur Bewertung der Änderung der Farbe").

Parallel mit dem Versuchsmaterial werden die Typfärbungen 5 bis 8 (Lichtechtheitszahlen) des Lichtechtheitsmaßstabes nach DIN 54 003 bestrahlt und die Farbänderungen entsprechend dem Graumaßstab bestimmt. Anhand des Zusammenhangs zwischen Typfärbungen (Lichtechtheitszahlen) und Farbänderungen entsprechend bestimmter Stufen des Graumaßstabes werden schließlich die Graustufen des Versuchsmaterials bestimmt. Graustufe 5 entspricht keiner farblichen Veränderung. Graustufe 1 bedeutet starke Farbänderung.

Gute Papiere zeigen nach der genannten Bestrahlungszeit keine Farbänderung, sie haben die Graustufe 5.

Bei unseren Untersuchungen wurden Materialien mit flächenbezogenen Massen bis ca. 1500 g/m^2 getestet. In manchen Fällen wurden zusätzlich faserstoffmikroskopische Untersuchungen vorgenommen sowie nach DIN 53 125 ("Prüfung von Papier und Pappe, Bestimmung des Chloridgehaltes in wäßrigen Extrakten") die Chloridgehalte, ausgedrückt in mg Cl pro Kilogramm, bzw. nach DIN 53 127 ("Prüfung von Papier und Pappe, Bestimmung wasserlöslicher Sulfate in Papier") die Sulfatgehalte, ausgedrückt in % Na_2SO_4 und jeweils bezogen auf die Trockenmasse, bestimmt.

Aus unserer Prüfpraxis geht hervor, daß sogen. Museumskartons in den letzten 10 Jahren eine deutliche Qualitätsverbesserung erfahren haben. Sehr gute Kartons bestehen aus 100 % gebleichtem Zellstoff, haben Ausgangs-pH-Werte von 8,0 - 9,0 und nach der 3-tägigen Schnellalterung von etwa 7,8 - 8,6. Optische Aufheller sind nicht nachweisbar. Sie enthalten nur minimale Mengen von Chlorid ($< 0,01 \%$, z. B. 20 mg Cl/kg) und Sulfat (ca. $0,01 \%$ Na_2SO_4).

Die Alkalität vor der Alterung liegt bei etwa $0,03 \%$ - $0,05 \%$ Na_2O (Tappi-Verfahren) bzw. 380 - 650 mg NaOH/kg (Zellcheming-Verfahren) und nach der Alterung bei etwa $0,02 \%$ - $0,04 \%$ Na_2O bzw. 250 - 520 mg NaOH/kg. Bei CaCO_3 -gepufferten Papieren wird allerdings durch die Alkalitätswerte nur der lösliche Anteil der alkalischen Reserve erfaßt. Meist liegt ja ein Füllstoffanteil von mehreren Prozent vor. Laut Handbook of Chemistry and Physics (54. Auflage 1973 - 1974, CRC-Press, Cleveland, Ohio, S. B-77) beträgt die Löslichkeit von Calciumcarbonat in kaltem Wasser $0,0014 \text{ g/100 ml}$ bzw. in heißem Wasser $0,0019 \text{ g/100 ml}$.

Führende Hersteller von Museumskartons spezifizieren ihre Produkte so:

100 % gebleichter Zellstoff (bzw. Hadern), neutrale Leimung ohne Alaun und Harzleim, frei von optischen Aufhellern, calciumcarbonatgepuffert, pH-Wert $> 7,0$.

Gemäß unseren Untersuchungen erfüllen viele Museumskartons diese Spezifikation inzwischen und entsprechen den Anforderungen der Restauratoren.

2.) Untersuchung japanischer Holzschnitte

Vom Museum für Ostasiatische Kunst erhielten wir einige stark verfärbte bzw. nachgedunkelte Holzschnitte, vermutlich aus dem 16. bis 17. Jahrhundert. Das folgende Bild zeigt den Ausschnitt aus einem hier näher untersuchten Holzschnitt.



Es sollte festgestellt werden, ob die Bräunung der Blätter durch Teeextrakte absichtlich herbeigeführt wurde, um eventuellen Nachahmungen oder Fälschungen die Patina hohen Alters zu geben. Außerdem sollte geprüft werden, ob eine Säuberung der Blätter durch Anwendung einer 0,1%igen wässrigen Lösung von Kieralon B, eines Gemisches aus anionaktiven und nichtionogenen Tensiden, faserschädigend wirkt. Kieralon B wird nach Angaben des Herstellers auch zur Behandlung von Drucken auf Cellulosefasern eingesetzt. Ursprünglich wurde das Mittel für Textilfasern konzipiert.

Zur Klärung der 1. Frage wurden alkoholische Papierextrakte hergestellt und dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-G-Platten (300 µm Dicke) zusammen mit entsprechenden Extrakten aus teegetränktem Filterpapier und den bekannten Teeinhaltsstoffen Coffein und Theophyllin untersucht.

Das Fließmittel war Aceton-Chloroform-n-Butanol-Ammoniak (25%ig) (30:30:40:10). Als Sprühreagenzien dienten Eisen(III)-chlorid-I₂-Weinsäurelösungen in Aceton (für die Xanthinderivate Coffein und Theophyllin) bzw. 1%ige Vanillinlösung in konz. Salzsäure (für den Catechin-Nachweis).

Es ergab sich, daß die im Tee vorhandenen Stoffe Coffein und Theophyllin sowie Catechine im Holzschnitt-Extrakt nicht nachweisbar waren.

Die nachchemische Reaktion auf Tannine war außerdem im Teeextrakt positiv, im Extrakt des Holzschnittes aber negativ.

Mithin lag keine bewußte Verfälschung der Holzschnitte vor.

Zur 2. Frage

Die Faserstoffanalyse des Holzschnittpapiers wies auf eine Mischung von Kodzu und Leinen hin. Das Papier war mit Reisstärke geleimt.

Zur Beurteilung, ob die Fasern des Holzschnittpapiers durch einen Waschprozeß mit Kieralon B geschädigt werden, wurden die Grenzviskositätszahlen [η] der Papierfasern vor und nach der Behandlung mit Kieralon-B-Lösung in Eisen-III-Weinsäure-Natriumkomplex ($EWN_{\text{mod}}(\text{NaCl})$) nach dem Merkblatt IV/50/69 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure bestimmt ("Prüfung von Cellulose, Bestimmung der Grenzviskositätszahl [η] in Eisen-III-Weinsäure-Natriumkomplex, $EWN_{\text{mod}}(\text{NaCl})$ "). Ein Abfall der Viskositätszahl des Fasermaterials nach der Kieralon-B-Behandlung würde für eine Faserschädigung im Sinne eines Cellulose-Abbaus sprechen.

Zunächst wurden Proben des unbehandelten Holzschnittpapiers in destilliertem Wasser gekocht, um das Leimungsmittel Stärke und andere lösliche Bestandteile zu entfernen. Das Papier wurde dann aufgeschlagen und aus dem Faserbrei auf einer Fritte ein neues Blatt gebildet. Nach dem Trocknen wurden daraus 4 Proben für die Bestimmung der Grenzviskositätszahl entnommen.

Außerdem wurden Teile des Holzschnittes in eine 0,1%ige wäßrige Kieralon-B-Lösung (Flottenverhältnis etwa 1:100) eingelegt. Die gewählte Konzentration der Lösung entsprach den Angaben des technischen Merkblattes über Kieralon B und den Gepflogenheiten des beteiligten Restaurators.

Nach etwa 10 Min. wurden die Proben herausgenommen und ausgiebig gewässert. Eine deutliche Aufhellung des Holzschnittpapiers war nicht zu beobachten.

Das Papier wurde wie beschrieben aufgeschlagen und zu einem neuen Blatt geformt, von dem wiederum 4 Proben für die Bestimmung der Grenzviskositätszahl [η] entnommen wurden.

Es ergaben sich fast übereinstimmende Grenzviskositätszahlen von ca. 430 ml/g, d. h. durch die Behandlung des Holzschnittpapiers mit Kieralon-B-Lösung der angegebenen Konzentration ist kein erkennbarer Abbau der Faserzellulose eingetreten.

Bei der Wässerung der Proben und auch bei der Behandlung mit Kieralon-B-Lösung wird die als Leimungsmittel verwendete Stärke angequollen und partiell herausgelöst. Vermutlich ist es ratsam, die so behandelten Blätter nachzuleimen.

Kieralon B ist für papierrestauratorische Arbeiten sicherlich nicht das beste Tensid. Nur nichtionische Tenside lassen sich nach Auskunft von Detergentienherstellern einigermaßen gut auswaschen. Will man Tenside verwenden, sollten Konzentration und Einwirkungszeit so weit optimiert werden, daß eine ausreichende Reinigung eines graphischen Blattes bei minimalem Celluloseabbau erreicht wird.

3. Untersuchung eines chinesischen Seidengewebes, das unter Verwendung von Papierstreifen hergestellt wurde

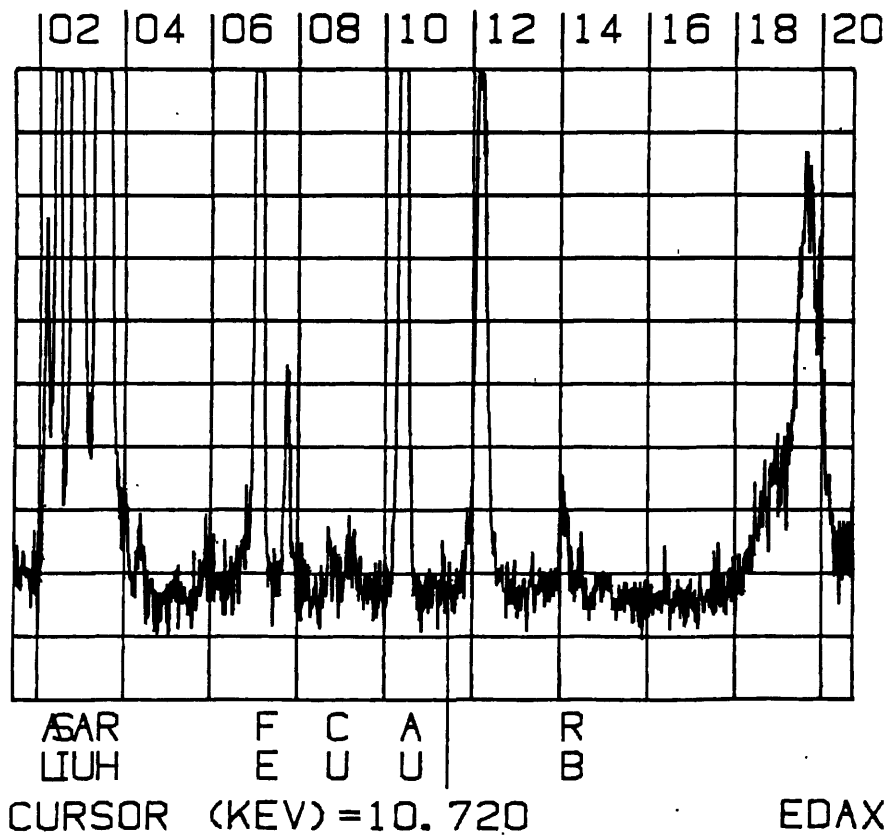
Für das Museum für Völkerkunde, Abt. Ostasien, in Berlin wurde ein Seidengewebe untersucht, daß unter Verwendung schmaler, 0,4 mm breiter gold- bzw. silberglänzender Streifen gefertigt wurde. Die folgenden Abbildungen zeigen Ausschnitte des Tuches von der Vorder- und Rückseite.



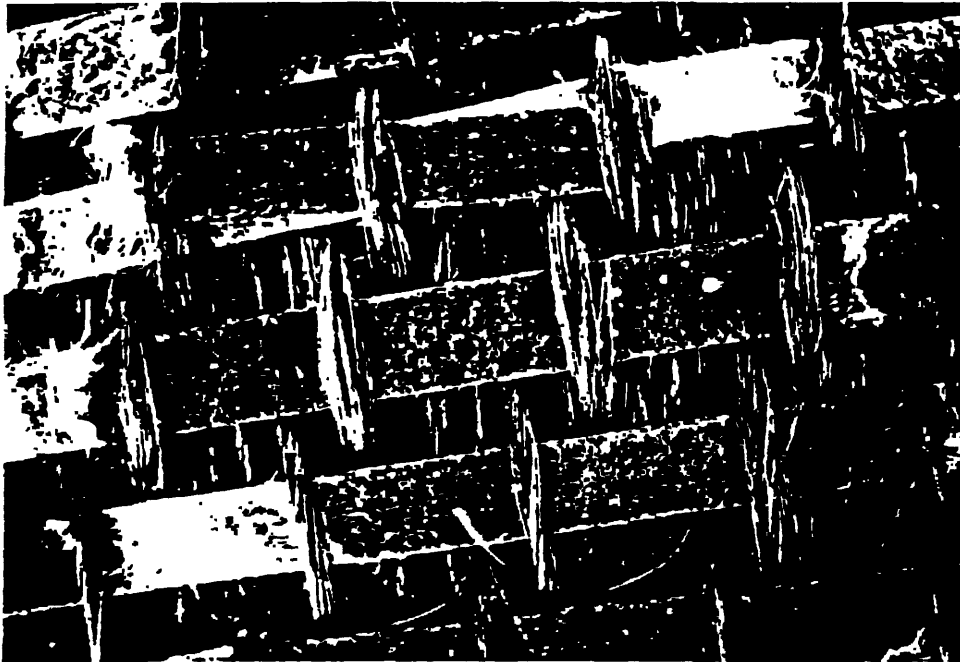
Durch fasermikroskopische Untersuchungen unter Benutzung von Vergleichsmaterialien wurde die Verwendung von Bambuszellstoff sichergestellt. Ein mikroskopisches Bild zeigt die für Bambuszellstoff typischen Zellen.



Die energiedispersive Röntgenanalyse bewies, daß die goldglänzende Beschichtung der glatten Streifen in der Tat hauptsächlich aus Gold besteht. Daneben wurden Eisen und etwas Kupfer nachgewiesen.

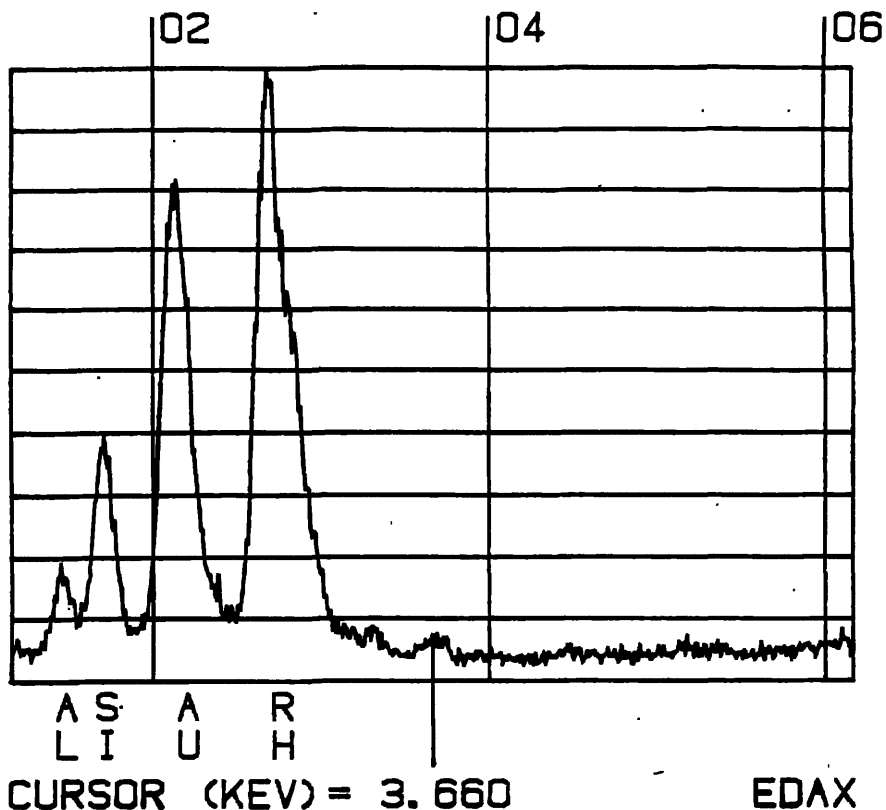


Bei eingehender Betrachtung unter dem Mikroskop bzw. der Stereolupe ergab sich, daß sowohl eingeschossene, metallbeschichtete Papierstreifen vorliegen als auch spiraling um Seidenfäden gewickelte Streifen.



In dem oberen Bild sind die schmalen, parallel liegenden Papierstreifen gut zu erkennen. Sie haben einseitig eine Metallaufgabe, die einmal goldartig zum anderen silberartig wirkt. Das Bild zeigt, wie die Papierstreifen an der Oberseite des Tuches eingearbeitet sind.

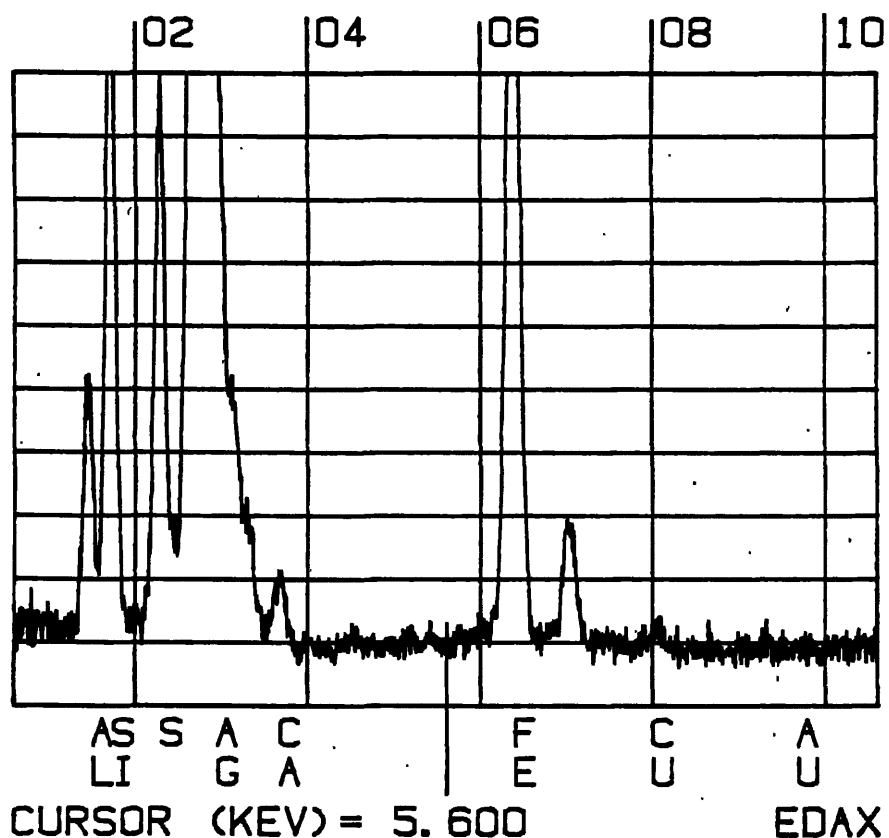
Die nächste Abbildung zeigt die spiralinge Umhüllung der Seidenfäden. Man hat die Papierstreifen außerordentlich gleichmäßig geschnitten, denn sie haben eine konstante Breite von 0,4 mm. Zum Teil ist die metallisch schimmernde Schicht abgeblättert. An diesen Stellen wird auf den Papierstreifen eine rötlich braune Schicht sichtbar. Die Streifenrückseiten weisen keine Beschichtung auf. Hier tritt die Papierstruktur deutlich in Erscheinung.



Aus dem Untergrund der Goldschicht kamen Signale für Aluminium und Silizium (siehe obige Abbildung); auf diese Elemente wird noch eingegangen werden.

Auch die Oberflächen der goldfarbenen, um die Textilfasern herumgewickelten Papierstreifen enthalten Gold, Eisen und etwas Kupfer.

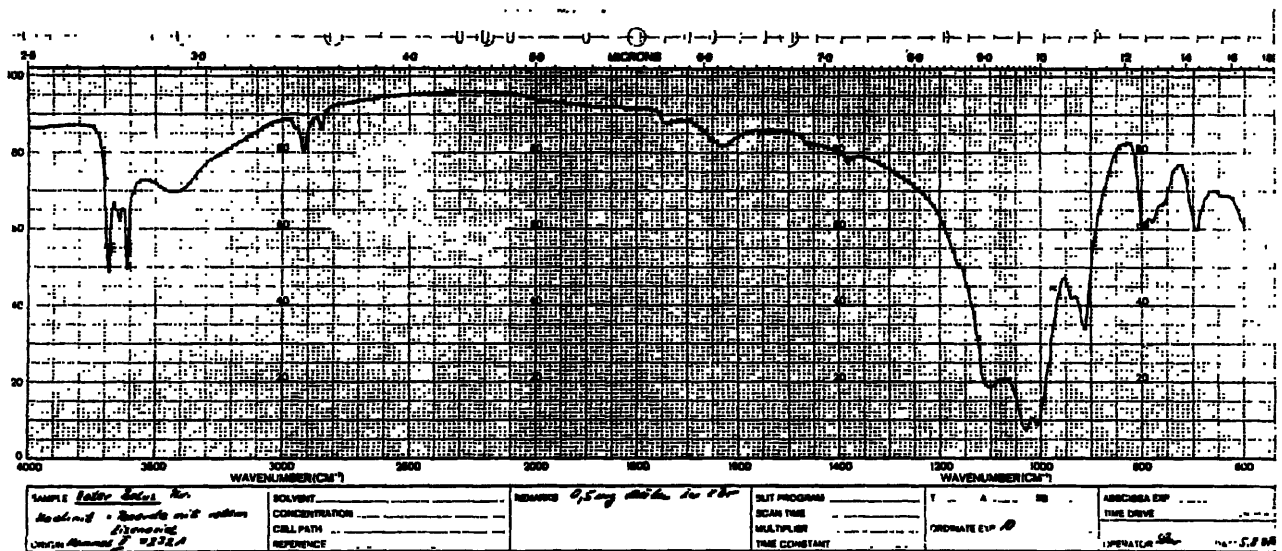
In den Auflagen der silbrig glänzenden Papierstreifen sind neben Silber die Elemente Eisen, Calcium, etwas Kupfer, Schwefel, und wiederum Aluminium und Silizium nachweisbar. Der Schwefelpeak erklärt sich vermutlich aus dem an der Raumluft entstandenen Silbersulfid.



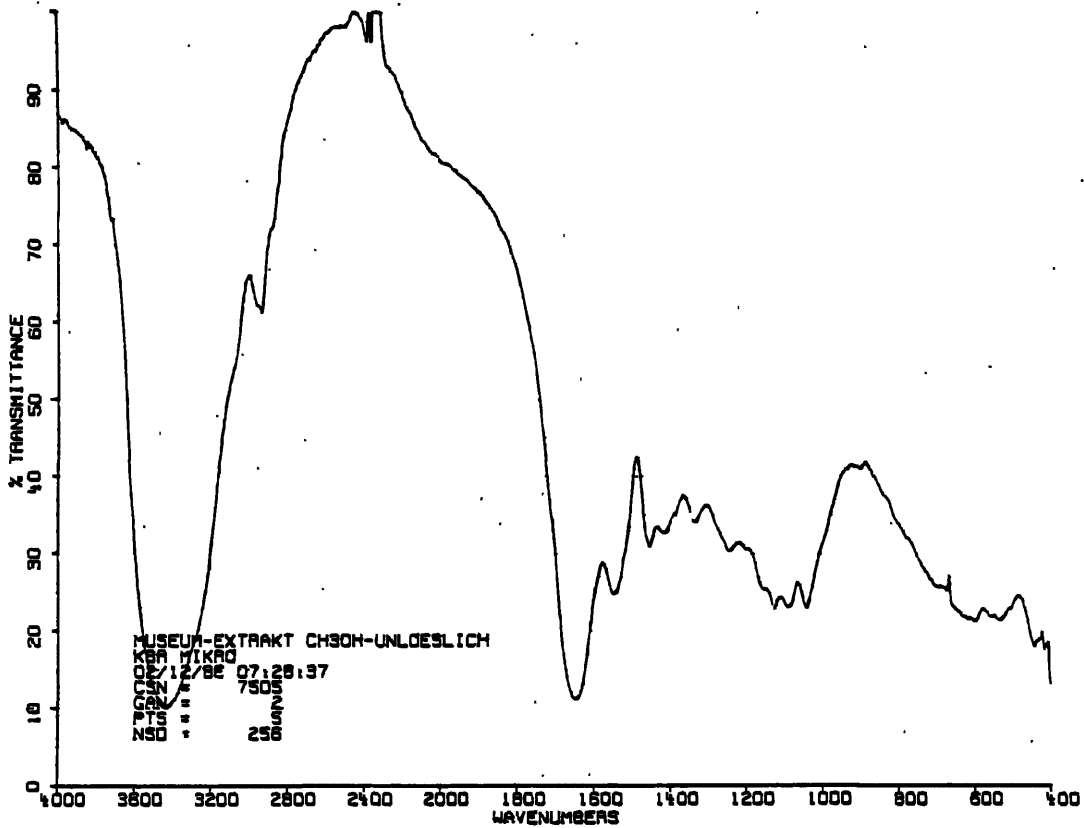
Da die Silberschicht teilweise abgeblättert, angelaufen und körnig ist, kann nicht genau gesagt werden, ob Blattsilber oder Silberpulver auf die Papierstreifen aufgebracht wurde.

Obwohl auch die Goldschicht auf den Papierstreifen Risse und Brüche aufweist, ist sie doch vergleichsweise besser erhalten. Ein elektronenmikroskopischer Vergleich mit Blattgold zeigt, daß hier mit hoher Wahrscheinlichkeit Blattgold aufgetragen wurde.

Schon die Signale von Al und Si bei den EDX-Untersuchungen der Metallaufgaben deuteten auf eine Grundierung der Papierstreifen hin. Nach vorsichtiger Entfernung der Metallschichten blieb auf dem Papier eine braune Schicht zurück, die IR-spektroskopisch als Kaolin (Bulus) identifiziert wurde.



Kaolin ist auch heute noch ein übliches Hilfsmittel beim Vergolden. Seit langem wird z. B. auf einen geeigneten Untergrund Bolus (feine Tonerde mit natürlichem Eisenoxidgehalt) oder auch ein Kaolin-Gemisch mit tierischem Leim, also einem Eiweiß, als Bindemittel aufgetragen. Diese Schicht wird mit Eiweiß bestrichen und schließlich mit Blattgold abgedeckt. Die Glättung erfolgt mit Achatsteinen. Insofern ist die chinesische Praxis der Metallaufgabe durchaus traditionell, denn die braune Schicht unter der Silber- bzw. Goldaufgabe bei den Papierstreifen enthielt ebenfalls einen Eiweißstoff. Aus IR-spektroskopischen Vergleichen geht hervor, daß der isolierte Eiweißstoff große Ähnlichkeit mit einem Tierleim hat. Die folgende Abbildung zeigt ein solches IR-Spektrum.



Derartige Seidengewebe, hergestellt unter Verwendung von metallbeschichteten Papierstreifen, sind in Europa - mit Ausnahme des Victoria & Albert Museums in London - kaum gesammelt und untersucht worden. Diese Technik hat im europäischen Kulturkreis auch keine direkte Entsprechung.

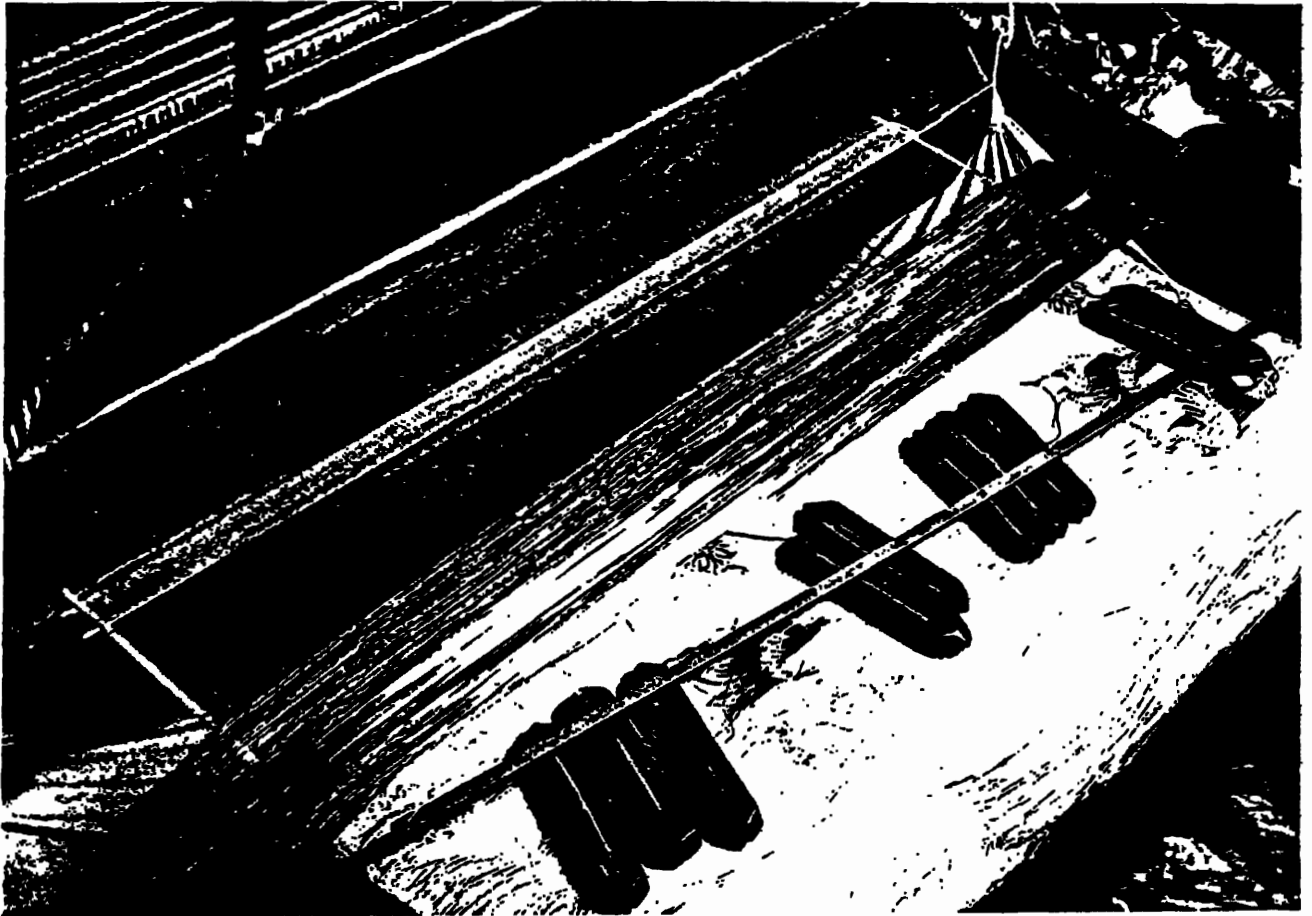
Frau Verity Wilson vom o.g. Museum hat in einigen chinesischen Gewändern des 18. und 19. Jahrhunderts zur Dekoration verwendete Metallfäden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht, wobei die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchung nicht immer eindeutig zu interpretieren sind, ob nämlich die gefundenen Elemente einer Legierung oder einer Oberflächenbeschichtung zuzuordnen sind. In einigen Fällen liegt aber offenbar vergoldetes Silber bzw. vergoldetes Kupfer mit Silber vor. Auffällig ist Eisen als eine Hauptkomponente der Fäden. In Ihrem Buch "Chinese Dress" (Victoria and Albert Museum Far Eastern Series, London 1986) zitiert Frau Wilson auf S. 109 John Henry Gray, "Walks in the City of Canton" (Hongkong, 1875), der beobachtete, wie Papierblätter mit Tonerde oder Leim bestrichen und dann mit Blattgold oder -silber beschichtet wurden. Die Blätter wurden schließlich mit "Chrystals" am Ende von Bambusstöcken geglättet. Mit langen Messern schnitt man schmale Streifen heraus und wand sie um gewöhnliche Seidenseelen.

Nach Verity Wilson konnten diese relativ steifen Fäden nicht auf gewöhnliche Weise verwebt werden, sondern sie wurden in das Seidengewebe oberflächlich zur Erzielung kleiner Designeffekte eingestickt.

Bei dem in der BAM untersuchten Tuch konnten wir nicht entscheiden, ob die spiralgig mit Papiergold (bzw. Papiersilber) umwickelten Seidenfäden eingewebt oder gestickt waren. Auf jeden Fall waren sie mindestens paarweise appliziert, z. T. mit reinen Seidenfäden zusammen.

Bei den metallbeschichteten Papierstreifen allerdings hatten wir den Eindruck, daß sie sozusagen als Schußfäden verwebt wurden, und zwar nur innerhalb des Bildmotivs. An den Rändern des Bildmotivs hingen auf der Rückseite des Tuches diese Flachgoldfäden herab.

Heute noch wird, wie die folgende Abbildung zeigt, der Flachgoldfaden in Japan mit einem Bambushakenspatel eingezogen und mit Gefühl kontrolliert.



In diesem Zusammenhang interessiert vielleicht die heutige japanische Vergoldungstechnik. Man benutzt lackiertes Japanpapier, trägt die Goldfolie auf und schneidet nach dem Trocknen 60 - 100 Streifen pro 33 mm ab, früher mit dem Messer, heute mit einer guillotineartigen Vorrichtung.



Diese Informationen erhielten wir von Herrn Kimio Kawaguchi aus Tokio, dem wir an dieser Stelle herzlich danken möchten. Wie bereits erwähnt, hat die fernöstliche Webetechnik unter Verwendung von Papiergold bzw. Papiersilber keine europäische Entsprechung. Der zyprische oder byzantinische Goldfaden (11./12. Jahrhundert) stellte ein mit Blattgold beschichtetes Darmhäutchen ("Häutchengold") dar, das spiralig um eine Seiden- oder Leinenseele gewunden war. China verwendete etwa zur gleichen Zeit im Mittelalter sogen. "Riemchengold", d. h. schmale Lederriemchen mit Goldbeschichtung, die man ohne Drehung flach eingeschossen hatte. Erst in der Neuzeit traten die Streifen aus Papiergold an ihre Stelle, zunächst auch flach verwebt. Sie wurden in Europa als minderwertig betrachtet. Mit den Samtbroskaten kam Ende des 15. Jahrhunderts wieder der reine Metallfaden zur Geltung, häufig aus vergoldetem Silberlahn. Lahn entstand durch Plattschlagen oder Auswalzen von massiven oder plattierten Metalldrähten. Ein textiler Grundfaden als Seele wurde mit dem bandförmigen Lahn umspinnen. Gewebe der Antike enthalten ebenfalls reine Edelmetallfäden.

Wer mehr über diese Materie erfahren will, findet Hinweise

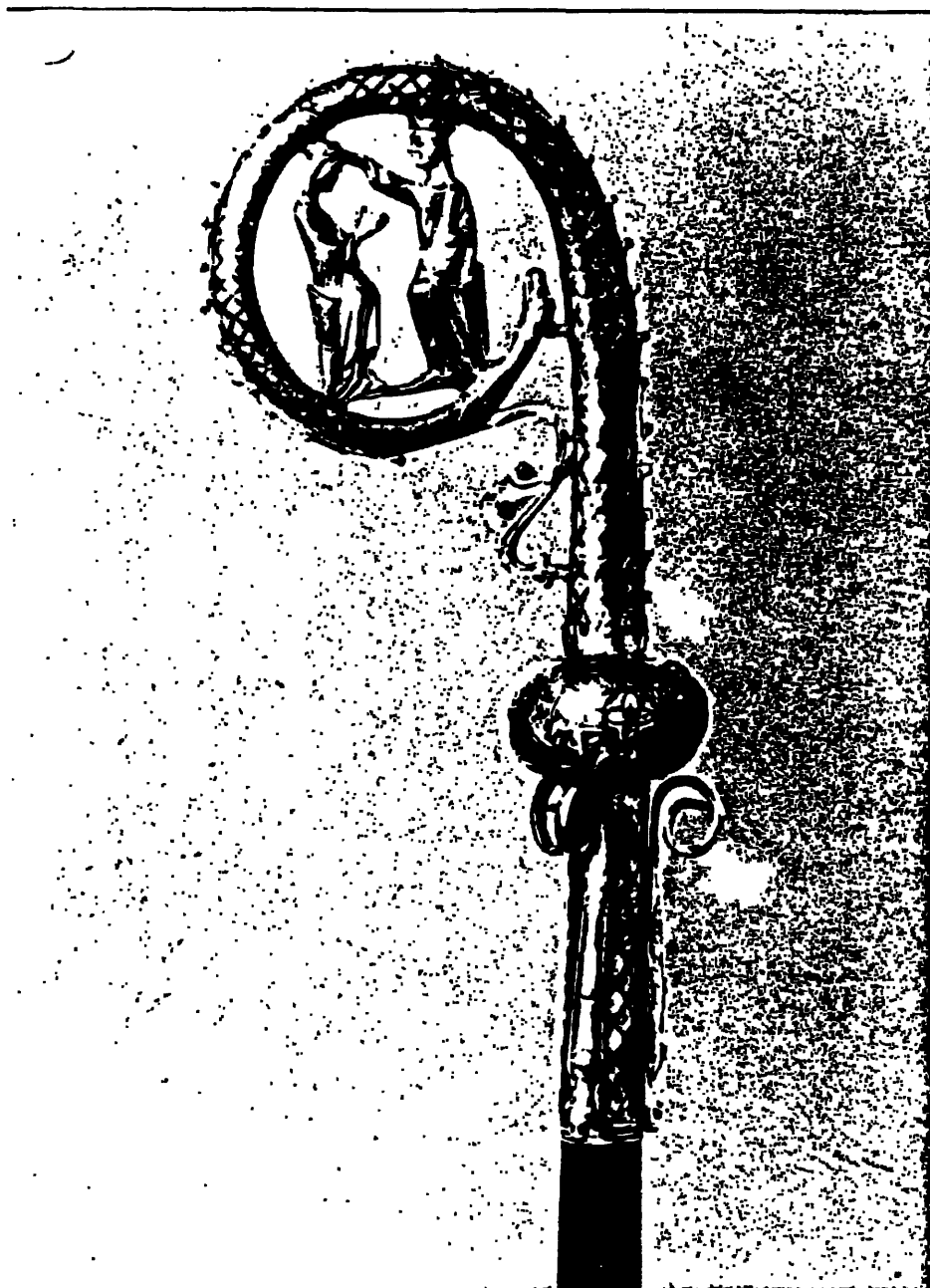
bei Heinrich Schmidt, Alte Seidenstoffe, Verlag Klinkhardt & Biermann, Braunschweig, 1958

Ernst Flemming, Textile Künste - Weberei Stickerei Spitze
Geschichte Technik Stilentwicklung, Verlag für Kunstwissenschaft, Berlin, ohne Jahresangabe

Otto v. Falke, Kunstgeschichte der Seidenweberei, Verlag von Ernst Wasmuth Tübingen, 4. Auflage, 1951

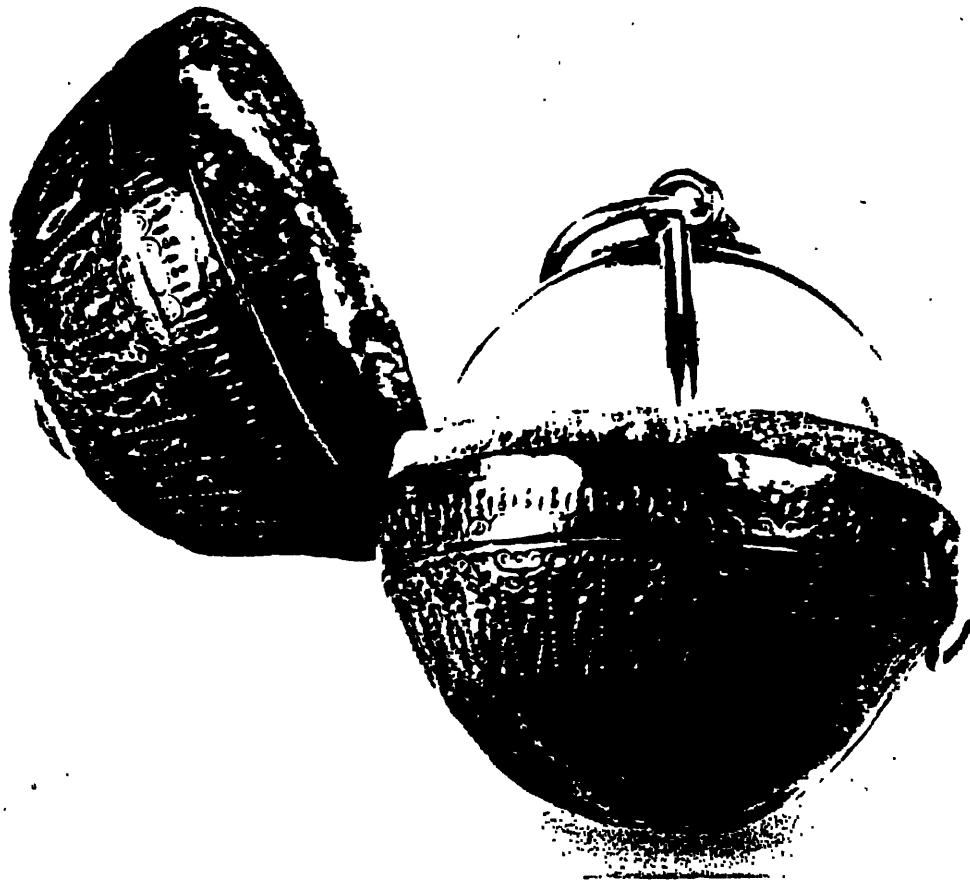
4. Ursachen der Verfärbung von retuschierten, folienkaschierten SW-Fotos.

Das Kunstgewerbemuseum in Berlin hatte beim Umzug in ein neues Haus viele SW-Fotos von Ausstellungsobjekten anfertigen lassen, die nach der Kaschierung mit einer weichgemachten, selbstklebenden PVC-Folie bräunlich bzw. später rötlich verfärbt wurden. Das folgende Bild zeigt eine solche vollflächige, das Bildmotiv aussparende Rotfärbung. Nur das Umfeld des Bildmotivs wurde retuschiert.



Für die Retusche benutzte man eine phenolstabilisierte Deckweißpaste mit einer handelsüblichen Abtönfarbe. Das Deckweiß bestand aus Titandioxid und Zinksulfid; die Pigmente der Abtönfarbe entstanden offenbar durch Verlackung von Farbstoffen mit phosphor-, wolfram- und molybdänhaltigen Säuren. Während das Fotopapier schwach grau aussah, war die Verfärbung in der Folie lokalisiert. In den blauen und roten Farbpartikeln der Kaschierfolie wurden mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde Elementverteilungsbilder für Mo, W und P aufgenommen. Das gehäufte Auftreten dieser Elemente innerhalb der Konturen der Farbteilchen gegenüber dem Umfeld sprach für einen Ausblut- bzw. Migrationsvorgang. Farbpigmente sind zwar im Gegensatz zu Farbstoffen wasserunlöslich (und das abgetönte Deckweiß wurde bei der Retusche ja als wässrige Suspension verarbeitet), sie können aber beim Kontakt mit anderen Lösungsmitteln teilweise ausbluten. Als Lösungsmittel kam hier nur der Weichmacher der Folie in Betracht. Der Etherextrakt der abgezogenen Kaschierfolie betrug knapp 28 %. Er bestand aus viskosen Weichmachern vom Phthalat-typ. Hinzu kamen noch ca. 3 % mit Methanol-Tetrachlorkohlensstoff extrahierbarer Anteil. Der Weichmacher hatte also Gelegenheit, die Farbpigmente der Abtönfarbe aus der Deckweißpaste anzulösen und in die Kaschierfolie zu ziehen. Dabei wirkte die Klebstoffschicht der Folie nicht als Barriere.

Ein weiteres Bild zeigt, wie sich eine nicht kaschierte Bildzone neben einer kaschierten Bildzone verhielt.



Es demonstriert eindeutig die Beteiligung der Kaschierfolie an dem Verfärbungsphänomen.

Eine Untersuchung der verwendeten Deckweißpaste zeigte, daß mit organischen Lösungsmitteln wie Methanol ein roter Anteil herausgelöst werden konnte. Offenbar sind die Farbpigmente der Abtönfarbe (Schwarzpigmentkomposition) durch Verlackung von Farbstoffen mit Phosphor-Molybdän-Wolframsäure hergestellt worden, denn nur so können die Ergebnisse der Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchung interpretiert werden.

Die Folienkaschierung von SW-Fotos wird man im allgemeinen nur dann vornehmen, wenn diese Fotos längere Zeit ausgestellt werden sollen.

Zur Vermeidung von Schadensfällen sollte man retuschierte SW-Fotos nicht mit weichmacherhaltigen Folien kaschieren, oder aber einen Ausbluttest mit den Farbpigmenten der Retusche vornehmen.