



Internationale Arbeitsgemeinschaft
der Archiv-, Bibliotheks- und Graphikrestauratoren

21

DR. GERD BANIK

PROF. DR. HERBERT STACHELBERGER

DR. KURT MESSNER

UNTERSUCHUNG DER DESTRUKTIVEN WIRKUNG VON
TINTEN AUF SCHRIFTTRÄGERMATERIALIEN

1. Institut f. Restaurierung, Österreichische Nationalbibliothek Wien
2. Institut f. Angewandte Botanik, Technische Mikroskopie u. Organische Rohstofflehre, TU Wien
3. Institut f. Biochemische Technologie u. Mikrobiologie, TU Wien

Austria

UNTERSUCHUNG DER DESTRUKTIVEN WIRKUNG VON TINTEN AUF SCHRIFTTRÄGERMATERIALIEN

GERHARD BANIK¹, HERBERT STACHELBERGER², KURT MESSNER³

1. INSTITUT F. RESTAURIERUNG, ÖSTERREICHISCHE NATIONALBIBLIOTHEK WIEN
2. INSTITUT F. ANGEWANDTE BOTANIK, TECHNISCHE MIKROSKOPIE U. ORGANISCHE ROHSTOFFLEHRE, TU WIEN
3. INSTITUT F. BIOCHEMISCHE TECHNOLOGIE U. MIKROBIOLOGIE, TU WIEN

ZUSAMMENFASSUNG

Für den Zerfall von Papier und Pergamentobjekten unter dem Einfluß von Eisengallustinten werden sowohl chemische wie auch biologische Faktoren als Ursachen genannt. Als chemische Ursachen sind in erster Linie der Säuregrad der Tinten und das Vorhandensein löslicher Eisenverbindungen angeführt. Beide Faktoren beeinflussen sich gegenseitig, doch dürfte gemäß den bisher vorliegenden Daten das Vorhandensein wasserlöslicher Eisenverbindungen die dominierende Rolle spielen.

Als biologischer Faktor wird der Pilzbefall der Tinten genannt, der einer Anreicherung der Tinten mit abbauenden Agentien, wie organischen Säuren und Cellulase, zur Folge haben kann. Aufgrund entsprechender Untersuchungen konnte der Einfluß dieser Faktoren als geringfügig, insbesondere gegenüber der Wirkung von löslichen Eisenverbindungen festgestellt werden.

ABSTRACT

The deterioration of paper and parchment due to the detrimental effect of iron galls is strongest influenced by the presence of water-soluble iron compounds. It is suggested that the mechanism follows a radicalic oxidation reaction of the cellulose catalyzed by the transition metal-ion being present. This mechanism is strongly accelerated by moisture and takes place under slightly acidic conditions. The acidity of the applied inks in comparison to the efficacy of excess soluble iron compounds is to a lesser extent responsible for the decomposition of the organic substrate.

Besides the chemical factors biodeterioration is mentioned to cause the decay. According to recent investigations comparing chemical and microbiological factors it could be proved that fungal growth in ink is rather poor and only the production of organic acids and cellulase has to be considered in this context. According to accelerated aging tests the possible influence of biological factors to the decay of paper could be proved to be much lesser than the destructive effect caused by soluble iron compounds present.

Tintenfraß ist eine durch Eisengallustinten bzw. durch sonstige Übergangsmetallionen enthaltende Tinten verursachte Schädigung von Papier und Pergament.

Es gibt kaum ein Problem in der Restaurierung von Bibliotheks- und Archivgut, über das so vielfältig seit mehr als 100 Jahren in der einschlägigen Literatur diskutiert wird. Trotzdem ist man von einer konservatorisch eindeutigen Behandlungsmethodik bis heute noch weit entfernt. Ähnlich wie der Kupferfraß, der im wesentlichen durch Grünspan in seinen verschiedenen Modifikationen verursacht wird, verursachen Eisengallustinten zunächst Verfärbungen und schließlich eine Versprödung des jeweiligen Schriftträgermaterials, die sich in partiellen Durchbrüchen und in flächigen, ganze Zeilen umfassenden Verlusten manifestiert.

Die Problematik einer naturwissenschaftlich exakten Beschreibung der Ursachen des Tintenfraßes und der Entwicklung einer eindeutig gesicherten Behandlungsmethodik liegt darin, daß es sich bei diesem Schadensphänomen um einen von zahlreichen, kaum erfaßbaren Parametern beeinflussten Vorgang handelt (1-4).

Da ist als erster Punkt die grosse Vielfalt von Tintenrezepturen zu erwähnen. Erstmals umfassend gesammelt liegen die zahlreichen Tintenrezepte in dem 1983 erschienenen Buch "Les Encre Noires Au Moyen Age" von M. Zerdoun Bat-Yehouda vor (5).

Grundsätzlich wurden Eisengallustinten durch Lösung von Metallsalzen überwiegend von Eisensulfat (FeSO_4), in wässrigen Gerbstoffauszügen hergestellt. Letztere wurden durch Extraktion pflanzlicher Rohstoffe erzeugt, die Quellen nennen die Verwendung von Extrakten aus Galläpfeln, Sumach, Tara, Dividivi, Myrobalanen, Valonea und Algarobilla-Schoten. Das Eisensulfat und auch verwandte Übergangsverbindungen z. B. Kupfersulfat reagieren mit den vorhandenen Gerbstoffen unter Bildung von gefärbten Koordinationsverbindungen. Bei Verwendung von Eisensulfat wird Schwefelsäure freigesetzt. Die meisten derartigen Tinten reagieren daher sauer. Zur Acidität der Tinten kann auch ein Überschuß von Eisensulfat in der Tinte beitragen. FeSO_4 dissoziiert in wässriger Lösung in Fe^{2+} und SO_4^{2-} und reagiert als Salz einer schwachen Base und einer starken Säure sauer. Der pH-Wert einer Eisengallustinte kann daher bei 2 oder darunter liegen. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes wird das Eisen-II in den angeführten Komplexverbindungen in die dreiwertige Oxidationsstufe überführt und es bilden sich wasserunlösliche, schwarzgefärbte Verbindungen, die auf Pergament und Papier eine gute Haftung aufweisen. Die Tinten wurden in wässriger Suspension mit Gummiarabicum als Bindemittel aufgetragen, vielfach wurden Bier, Wein und auch Honig zugesetzt.

Als nächster Punkt seien die Trägermaterialien Papier und Pergament genannt, die aufgrund des jeweiligen Herstellungsprozesses eine durchaus unterschiedliche Alterungscharakteristik aufweisen können. Hierzu ist wiederum zu sagen, daß bereits die natürliche Alterung von Papier bisher kaum systematischen Untersuchungen unterzogen wurde und daher über den Chemismus der Abbauerscheinungen keine völlige Klarheit herrscht. Gemäß Arbeiten von Th. Krause (6) sind die Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften von Papier als Folge der Alterung auf eine Depolymerisation der Cellulose und eine gleichzeitige Verdichtung der molekularen Struktur der Fasern zurückzuführen. Dieses Modell läßt sich sinnvoll auch für die durch Eisengallustinten verursachten Abbauerscheinungen von Papier heranziehen. Es soll aber darauf hingewiesen werden, daß eine derartig gravierende Veränderung des molekularen Aufbaues der Papierfasern chemisch irreversibel ist.

Für die schädigende Wirkung von Eisengallustinten auf Papier wird eine Reihe von Ursachen genannt:

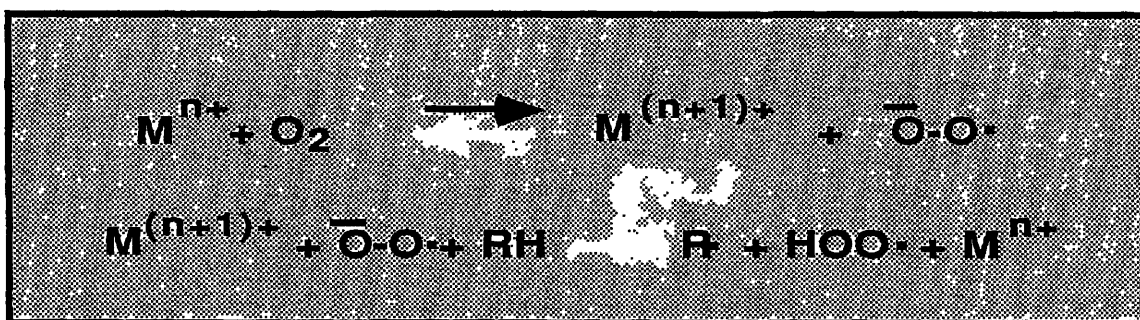
1. Die zum Teil hohe Acidität der Tinten, die zur hydrolytischen Spaltung der Cellulose entscheidend beiträgt und damit zu strukturellen Veränderungen der Papierfasern im Sinne des Modells von Krause führt.
2. Das Vorhandensein löslicher Schwermetallsalze, die unter dem Einfluß von Feuchtigkeit den oxidativen Abbau der Cellulose katalysieren. Auch in diesem Fall wird das Resultat des Abbaumechanismus dem angeführten Modell entsprechen.
3. Vielfach wird als Ursache auch ein biologischer Befall entweder der Tinte oder des beschriebenen Bereiches genannt (7).

Zum ersten Punkt, der Wirksamkeit der vorhandenen Acidität, soll nicht Stellung genommen werden, da dieser Abbaumechanismus in der Literatur ausführlich beschrieben ist. Die restauratorische Praxis hat für die Behandlung übersäuerte Papiere ein entsprechendes Instrumentarium entwickelt. Es erscheint allerdings bemerkenswert, daß bei Tintenfraß ebenso wie bei Kupferfraß eine reine Entsäuerungsmaßnahme im allgemeinen nicht ausreicht, um den Verfallsprozeß in ausreichender Weise zu inhibieren. Demnach ist davon auszugehen, daß neben der Acidität die in der Tinte vorhandenen wasserlöslichen Schwermetallverbindungen einen wesentlichen Einfluß auf das Schadensbild ausüben.

Der Einfluß löslicher Eisenverbindungen erscheint daher für die zu diskutierende Problematik von besonderer Bedeutung. Schon in den zwanziger

Jahren setzte sich K. Haerting (8) mit der interessanten Tatsache auseinander, daß Tintenschäden sowohl an Objekten auftraten, in denen Tinten mit einem beträchtlichem Säuregehalt verwendet wurden, daß entsprechende Schädigungen aber auch dann feststellbar waren, wenn die Tinten völlig säurefrei waren. Auch G. Brannahl und M. Gramse (3) konnten feststellen, daß die Dauerhaftigkeit von Tinten mit einem Überschuß von Eisensulfat mangelhaft ist.

Für die chemische Betrachtung bietet sich folgende Modellvorstellung an. Zunächst ist davon auszugehen, daß wasserlösliche Schwermetallverbindungen die Eigenschaft haben, sich koordinativ an das organische Substrat zu binden. Weiters können derartige Schwermetallionen in einem weiten pH-Bereich den oxidativen Abbau eines organischen Substrats nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus katalysieren. Es ist bekannt, daß organische Materialien durch die Oxidation von Eisen-II in Eisen-III nach diesem Mechanismus abgebaut werden (10). Derartige Redoxprozesse an Metallionen in wässrigen Systemen bzw. in einer feuchten Atmosphäre führen zur Bildung labiler Komplexe des Metallions mit molekularem Sauerstoff. Bei Anwesenheit organischer Substrate bilden sich in weiterer Folge freie Radikale entsprechend dem folgenden Reaktionsschema.



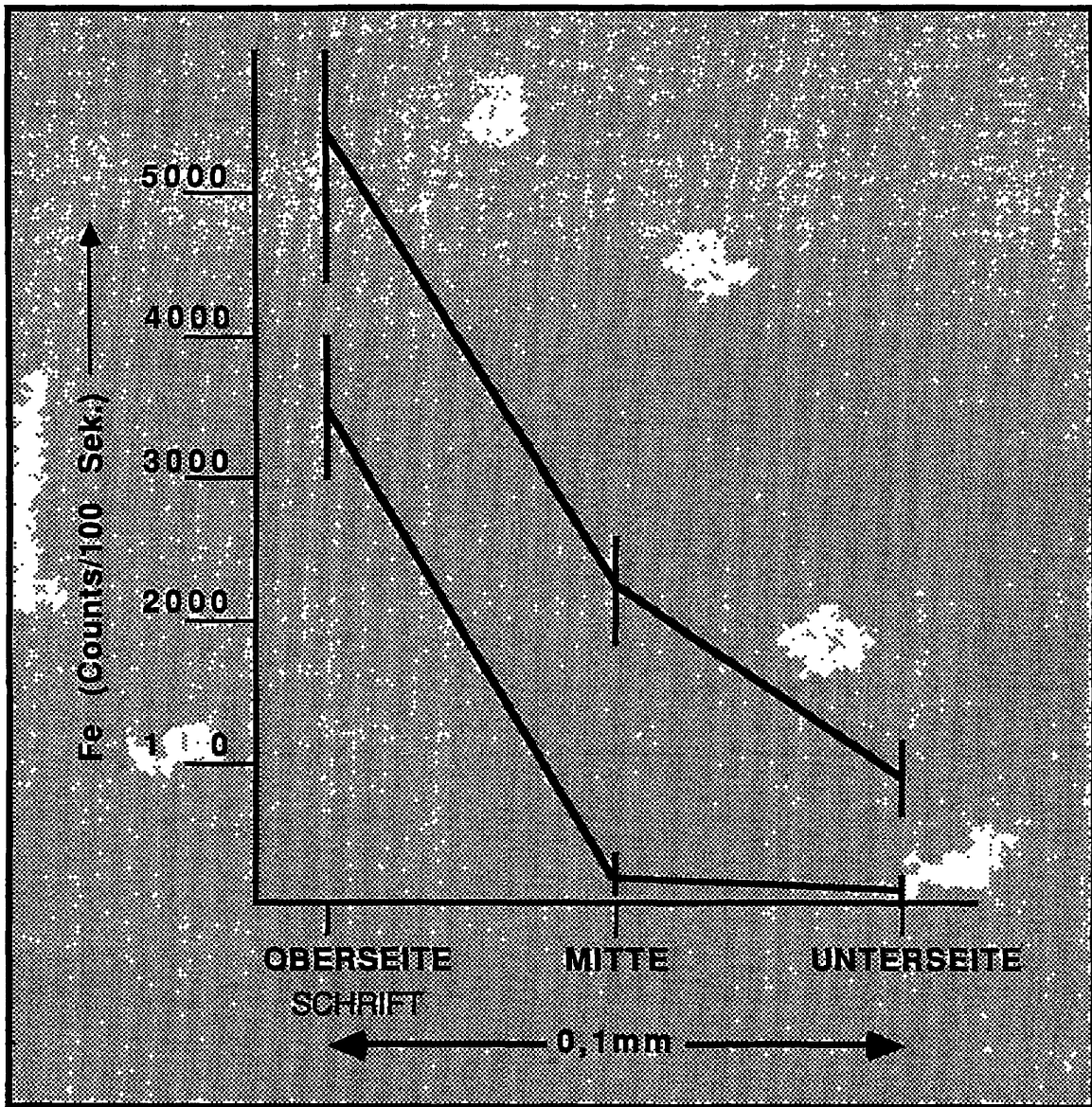
In diesen Gleichungen steht **M** für ein Metallion, das in den Oxidationsstufen **n** und **n+1** auftreten kann, **RH** für eine organische Verbindung die zumindestens ein Wasserstoffatom enthält, **R·** bzw. **HOO·** für ein organisches Radikal bzw. ein Peroxyradikal, die dann in weiterer Folge eine radikalische Kettenreaktion in diesem Fall eine Depolymerisierungsreaktion auslösen können. Das organische Substrat kann beispielsweise Cellulose, aber auch ein Faserprotein, wie im Fall von Pergament, sein. Ohne auf die Einzelheiten dieses Mechanismus ausführlich einzugehen, kann der Ablauf eines analogen Reaktionsmechanismus im Zuge der durch Eisengallustinte bei Papier als Schriftträger auftretenden Schäden als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Ein analytischer Nachweis läßt sich allerdings anhand von Simulationsversuchen kaum führen, da derartige Reaktionsmechanismen

außerordentlich schnell ablaufen. Ein Beleg läßt sich nur indirekt erzielen, etwa durch Detektion von Wasserstoffperoxid, das im Verlauf der Reaktion gebildet wird. Ein Rückschluß aus analytischen Untersuchungen originaler geschädigter Objekte ist kaum möglich, da aufgrund der Vielfalt der historischen Tintenrezepte und der

weitgehenden chemischen Veränderung der beteiligten Komponenten eine Charakterisierung der Reaktionsprodukte und damit eine Rekonstruktion des Reaktionsmechanismus auch mit Hilfe aufwendigster analytischer Verfahren nur schwer gelingt.

Untersuchungen an originalem Probenmaterial dienen der Erfassung und Beschreibung der für den Tintenfraß charakteristischen Schadensphänomene. In allen analysierten geschädigten Proben konnten Eisen-II und Eisen-III nebeneinander mit mikrochemischen Methoden eindeutig nachgewiesen werden. Mittels licht- und elektronenmikroskopischer Untersuchungsverfahren ließ sich an dünn geschnittenen Proben feststellen, daß bei starkem Schädigungsgrad eine charakteristische Anhäufung des Eisens in der Mitte des Papierträgers nachweisbar ist (Abb.1) (10). Eine derartige Verteilung scheint ein Charakteristikum des Tintenfraßes zu sein. Für eine gute Übereinstimmung des Schadensausmaßes mit der Eisenkonzentration im Querschnitt des Papierträgers spricht die Tatsache, daß bei Proben ohne merkliche Schädigung der Eisengehalt unmittelbar unterhalb des Auftragsstriches deutlich absinkt und auf der Blattrückseite nur noch Spuren erfaßbar sind. Von Interesse ist auch die Tatsache, daß aufgrund der Resultate der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse festgestellt werden kann, daß eine Reihe von Tintenproben keinen Schwefel enthält. In diesen Fällen ist daher auch eine Schädigung durch eventuell vorhandene freie Schwefelsäure bzw. durch Eisensulfat auszuschließen. Im Vergleich zu kupferfraßgeschädigten Papierfasern läßt sich feststellen, daß vielfach auch in stark geschädigten Arealen unversehrte Faserquerschnitte nachweisbar sind, während im Falle von Kupferfraß schwere Abbauphänomene im Inneren der Faser häufig auftreten. Tintenfraßgeschädigte Fasern weisen darüber hinaus sehr hohe Eisengehalte auf.

Der Stand dieser Untersuchungen erlaubt keine endgültige Schlußfolgerung bezüglich eines Mechanismus der Schadensreaktion. Es erscheint allerdings wahrscheinlich, daß Tinten mit einem Überschuß an löslichen Eisenverbindungen diese Abbauprozesse verursachen und die Schadensreaktion dem bereits erwähnten radikalischen Mechanismus folgt, der durch ein bereits leicht saures Milieu begünstigt wird.



. 1* Verteilung von Eisen über den Querschnitt einer Probe aus einer Autographe (Papier, datiert um 1722 (10).

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde auch der Fragestellung nachgegangen, inwieweit mikrobiologische Faktoren im Rahmen der Tintenfraßproblematik von Bedeutung sind. Insbesondere R. Kowalik (7) spricht davon, daß Tinte der mikrobiologischen Zersetzung unterliegt und verschiedene Pilze die lokale Zersetzung von Texten verursachen, die mit Eisengallustinte beschrieben sind. Grundsätzlich kann dazu zunächst folgendes festgestellt werden. Viele Tintenrezepturen führen zu Eisengallustinten in denen ein Wachstum von Pilzen aufgrund des Säuregrades gefördert wird. Ein direktes Wachstum von Mikroorganismen im Schriftbereich würde sich mit großer Wahrscheinlichkeit nicht ausschließlich auf den Bereich der Eisengallustinte beschränken. Die beobachtbaren Schädigungen sollten daher größere Flächen des jeweiligen Papierses umfassen.

Für die abbauende Wirkung eines Pilzbefalls in der Tinte auf Papier können folgende drei Faktoren eine Rolle spielen:

1. Die Entstehung organischer Säuren, da manche Pilze in der Lage sind, durch Ausscheidung organischer Säuren das Medium anzusäuern.
2. Die meisten Pilze sind mit einem Cellulasesystem ausgestattet und sind somit in der Lage, Cellulose enzymatisch zu spalten. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Enzymsystem bei Wachstum der Organismen ausgeschieden wird und daher in der Tinte auftreten kann.
3. Manche Mikroorganismen sind zur Bildung und zur Ausscheidung von Wasserstoffperoxid befähigt. H_2O_2 übt eine depolymerisierende Wirkung auf Cellulose aus und ist außerdem in der Lage, in Gegenwart von Eisen-II Ionen die bereits beschriebene radikalische Reaktion auszulösen.

Aufgrund bisher durchgeführter Untersuchungen zu diesem Problemkreis von Messner et al. (11) konnte nachgewiesen werden, daß verschiedene untersuchte Pilze in den getesteten Eisengallustinten wachsen. Das Nährstoffangebot vor allem der Mangel an Stickstoffquellen begrenzt allerdings das Wachstum der Mikroorganismen in den Tinten, eine bedeutende biologische Aktivität ist daher kaum zu erwarten.

Die für die Untersuchungen eingesetzten Tinten entsprachen den von G. Brannahl (4) angeführten Rezepturen. Die destruktive Wirkung des biologischen Befalls im Zusammenhang mit Tintenfraß wurde anschließend in Simulationsversuchen auf Testpapieren geprüft. Hierzu wurden die Papiere mit entsprechenden Testlösungen getränkt und einer künstlichen Alterung im Klimaschrank bei 70°C und 90% rF unterzogen. Der Einfluß der jeweiligen

Testlösungen auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers als Folge der Alterung wurde durch Bestimmung der Doppelfalzzahl ermittelt. Die prozentuelle Abnahme der Doppelfalzzahl ist in der nachfolgenden Tabelle für einige Proben zusammengestellt.

PROBENBEHANDLUNG (Tränkung)	KOPIERPAPIER Sulfitzellstoff Aluminumsulfat- Harzleimung	HADERNPAPIER Flächenleimung
Unbehandelt	+32	+29
Citronensäure (pH 3.0)	-55	-55
Schwefelsäure (pH 4.5)	-17	—
Cellulase (pH 3.0)	-100	-92
Eisensulfat (pH 3.0)	-100	-100*
Eisensulfat (pH 7.0)	-100*	-100*
Tinte (pH 2.0)	-100*	-100*

Tabelle: 1: Prozentuelle Abnahme der Doppelfalzzahl von Testpapieren als Folge der Behandlung mit destruktiven Agentien nach künstlicher Alterung bei 70°C und 90% rF (11, gekürzt).

+) Deutliche Verminderung der Doppelfalzfestigkeit bereits vor der künstlichen Alterung.

Aus der Tabelle geht hervor, daß unter der vorgenommenen künstlichen Alterung das Papier einen Anstieg in der Doppelfalzzahl erfährt. Dieser Effekt tritt bei verschiedenen Papieren im ersten Stadium der künstlichen Alterung auf und wurde von W. Sobotka et. al. (12) beschrieben.

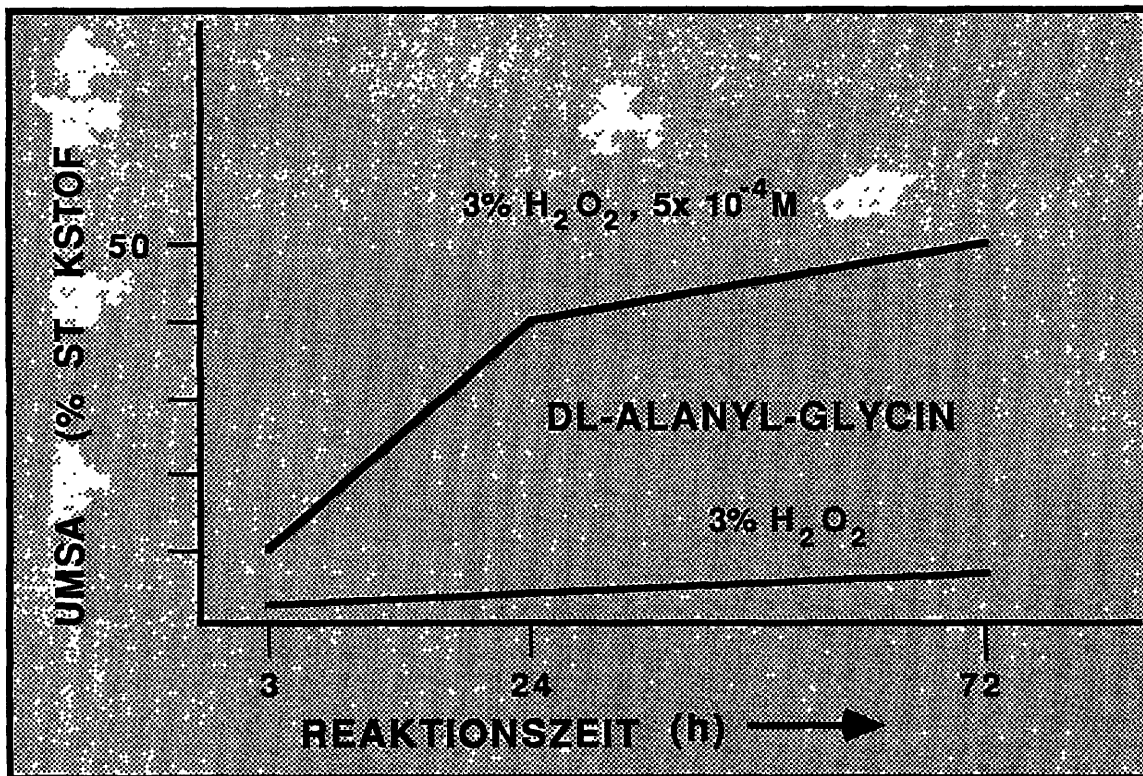
Die Doppelfalzzahl der behandelten Papiere wird extrem durch Eisensulfat beeinträchtigt. Alle Streifen, die mit eisensulfathaltigen Lösungen behandelt waren, wiesen bereits nach kurzer Lagerung im Raumklima - das entspricht einer natürlichen Alterung - deutlich reduzierte Werte in der Doppelfalzfestigkeit auf. Nach der künstlichen Alterung war bei keiner dieser Proben die Doppelfalzzahl meßbar. Dieses Ergebnis wurde auch mit auf pH 7 gepufferten Eisensulfatlösungen erzielt. Freie Säuren, wie Citronensäure oder Schwefelsäure, im Bereich von pH 3 haben einen deutlich destruktiven Effekt auf Papier,

der aber im Vergleich zum Eisensulfat merklich geringer ist. Unter den biologischen Faktoren sind nur organische Säuren und Cellulose von Bedeutung.

Aus den Ergebnissen läßt sich zusammenfassend feststellen, daß schon aufgrund des relativ schwachen Wachstums von Mikroorganismen in Eisengallustinten nicht mit erheblichen Konzentrationen an organischen Säuren und hohen enzymatischen Aktivitäten zu rechnen ist. Vielmehr dürfte der Einfluß biologischer Faktoren weitgehend auszuschließen sein, sodaß in der Praxis Tintenfraß an Papier durch rein chemische Mechanismen und unter diesen in der Hauptsache durch lösliche Eisenverbindungen verursacht wird.

Wesentlich komplizierter stellen sich die Verhältnisse bei der Untersuchung der Abbaumechanismen von Pergament dar. Pergament ist für den Chemiker ein nur wenig definierter Begriff. Pergament wird neben Tinten durch kupferhaltige Pigmente und fallweise durch Metallaufgaben, darunter auch Silber, bis zur Perforation angegriffen. Über die Reaktionsfähigkeit von Übergangsmetallionen gegenüber Pergament ist nur sehr wenig bekannt. Die vorliegenden Untersuchungen aus der Biochemie und der Medizin, die sich mit Abbaureaktionen verschiedener Proteine durch Übergangsmetallionen befassen, lassen sich zumeist nicht sinnvoll auf den angesprochenen Problembereich übertragen.

Die weitgehende Ähnlichkeit des äußeren Erscheinungsbildes der beobachtbaren Schäden legt die Vermutung nahe, daß die chemischen Abbaumechanismen denen an der Cellulose auftretenden verwandt sind. Es konnte durch Modellversuche an einfachen Peptiden gezeigt werden, daß diese Verbindungen in verdünnten Lösungen von Wasserstoffperoxid in Gegenwart geringster Mengen von Eisen oder Kupfer gespalten werden (vergleiche Abb.2, nach 13).



Einfluß von Kupfer (II)- Ionen auf die Spaltung der Peptidbindung von DL Alanyl-glycin in 3% H₂O₂ (13).

Der Einfluß von Eisen- und Kupferverbindungen auf die fibrilläre Struktur des Pergamentes konnte anhand von Untersuchungen von Probenmaterial aus dem schwarzen Gebetbuch des Galeazzo Maria Sforza eindrucksvoll demonstriert werden. Die für die Schwarzfärbung verwendeten Eisen- und Kupferverbindungen verursachten eine irreversible und vollständige Zerstörung der Faserstruktur des Pergaments. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die abgebauten Proben keinen höheren Schwefelgehalt aufwiesen, als in unbehandeltem Pergament zu erwarten ist. Ein Einfluß von Eisensulfat bzw. wie in der Literatur behauptet von freier Schwefelsäure ist daher auszuschließen. Weiters weist Pergament infolge seines Calciumkarbonatgehaltes eine beträchtliche Pufferkapazität auf, so daß ein durch vorhandene Acidität erklärbarer Chemismus wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

Die Struktur der kollagenen Fasern, die das Pergament aufbauen, ist wesentlich komplexer als die der Cellulose. Die hohe Elastizität der

Kollagenfibrillen läßt sich sowohl auf intermolekulare kovalente Bindungen wie auch auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückführen. Auch bei kollagenen Fasern sind hochgeordnete teilkristalline und amorphe Bereiche vorhanden. Eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften ist mit Sicherheit auf eine Strukturveränderung zurückzuführen, die zu einer Störung der Bindungsverhältnisse führt. Ein in diesem Zusammenhang interessanter Punkt ist das Vorhandensein von Disulfidbrückenbindungen, die mit zunehmendem Schädigungsgrad aufgebrochen werden. Derartige Reaktionen finden vermutlich im amorphen Bereich der Fasern statt und weiten die Struktur für das weitere Eindringen destruktiver Agentien auf. Es kann als wahrscheinlich angenommen werden, daß die Wirksamkeit von Übergangsmetallionen, wie Eisen und Kupfer, beim Abbau von Pergament auf schnell ablaufende Radikalmechanismen zurückgeführt werden kann. Bei den untersuchten Proben konnte allerdings bisher nur die weitgehende molekulare Depolymerisation der Gerüstproteine nachgewiesen werden (14). Die bisher vorliegenden Untersuchungsdaten erlauben aber keinerlei Rückschlüsse auf einen Reaktionsmechanismus. Darüberhinaus waren Untersuchungen über die Wirksamkeit von Antioxidantien zur Inhibierung des Schadensortschrittes bisher negativ. Daraus ergibt sich die Feststellung, daß die durchgeführten Untersuchungen noch keinen Hinweis auf eine eventuelle konservatorisch Behandlungsmethode gestatten.

Literatur

1. M. Hey, "The Deacidification and Stabilisation of Iron-gall Inks", *Restaurator* 5, p. 24-44 (1981/82).
2. R. Talbot, F. Leclerc, F. Flieder, "La détérioration des encres métallo-Galliques et leur régénération chimique", in: *Les Documents Graphiques et Photographiques: Analyse et Conservation*, Editions du CNRS, Paris, 1981, p. 41-52.
3. G. Brannahl, M. Gramse "Untersuchungen an Tinten", *Archivalische Zeitschrift* 70, p.79-98 (1974).
4. G. Banik, H. Stachelberger, "Phänomäne und Ursachen von Farb und Tintenfrass", *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst* 1, p.188-213 (1984).
5. M. Zerdoun Bat-Yehouda, "Les encres noires au moyen age" (jusqu'à 1600), Editions du CNRS, Paris 1983.
6. Th. Krause, "Warum altert Papier", *Z. Bibliothekswesen und Bibliographie, Sonderheft 31*, p.12-33 (1980).
- 7.. R.Kowalik, "Microbiodegradation of Library Materials", *Restaurator* 6, p.75-114.
8. K. Haerting, "Eisenoxyd-Zellulose", *Kolloid-Zeitschrift* 25, p.74-79 (1919).
9. J. A. Emery, H. A. Schroeder, "Iron-Catalyzed Oxidation of Wood Carbohydrates", *Wood Science and Technology* 8, p.123-137 (1974).
10. H. Stachelberger, G. Banik, M. Schreiner, F. Mairinger, "Die Verteilung von Übergangsmetallionen über den Querschnitt tintenfraßbefallener Trägermaterialien von Schriften und graphischen Kunstwerken", *Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl.* 16, p.321-328 (1983)
11. K. Messner, L. Alberighi, G. Banik, E. Srebotnik, W. Sobotka, "Comparison of Possible Chemical and Microbial Factors Influencing Paper Decay by Iron-Gall Inks", in Druck.

12. W. Sobotka, G. Banik, H. Stachelberger, "Klimatische Alterungsphänomäne bei Papier und Buchmaterialien",
in: Naturwissenschaft und Technik in der Kunst 1, Wien 1984, p. 356-368.
13. C. Deasy, " Degradation of Collagen by Metal Ion - Hydrogenperoxyde Sytems" IV,
Journal of the American Leather Association 65, p.537-546 (1970).
14. H. Stachelberger, A. Haberditzl, G. Banik, F. Bauer, F. Mairinger
"Electrophoretic Investigations on Parchment Decay", in Druck.