

DFG-Projekt LIS 2 - 557 22 (1) Marburg, INST 1980/1-1

Restaurierung der durch Tintenfraß beschädigten Handschriften des Savigny-Nachlasses. Anwendung der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung und partieller Stabilisierungsmethoden in der Praxis.

Abschlussbericht der Universitätsbibliothek Marburg

Autoren: Ulrike Hähner, Enke Huhsmann und Dr. Rebecca Reibke

Wissenschaftliche Beratung: Prof. Dr. Gerhard Banik von der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

**Antragsteller: Direktion der UB Marburg,
Dr. Dirk Barth, Hubertus Neuhausen**

Marburg 2007

Inhaltsverzeichnis

<u>EINLEITUNG</u>	<u>3</u>
<u>1 STANDARDISIERTE CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG</u>	<u>10</u>
1.1. MIKROCHEMISCHE VORUNTERSUCHUNGEN	10
1.1.1 VORUNTERSUCHUNG 1: INDIKATORTEST FREIE EISEN(II)-IONEN UND EISEN(III)-IONEN	11
1.1.2 VORUNTERSUCHUNG 2: CHARAKTERISIERUNG DES TINTENAUFTRAGES	13
1.1.3 VORUNTERSUCHUNGEN 3: BENETZUNGSZEIT UND LÖSLICHKEIT DER TINTEN	15
1.2. KONDITIONIERUNG	20
1.2.1 BEFEUCHTUNG	20
1.2.2 BENETZUNG	24
1.3. CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG.....	26
1.3.1 GRUNDLAGEN DER WÄSSRIGEN BEHANDLUNG	26
1.3.2 WÄSSERUNG.....	27
1.3.3 CALCIUMPHYTAT-BEHANDLUNG.....	29
1.3.4 CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	31
1.4. GELATINE-BAD	33
1.5. TROCKNUNG	36
1.6. STABILISIERUNG	40
1.7. KONSERVATORISCHE ASPEKTE DER AUFBEWAHRUNG UND BENUTZUNG	44
<u>2 EFFEKTIVITÄTSANALYSEN</u>	<u>45</u>
2.1. EFFEKTIVITÄTSANALYSE ZU DEN BEHANDLUNGSLÖSUNGEN	45
2.1.1 MECHANISTISCHE ASPEKTE.....	45
2.1.2 ABBILDUNGEN	52
2.1.3 PROZESSKONTROLLE.....	70
2.2. EFFEKTIVITÄTSANALYSE ZUM ZUSTAND DER CELLULOSE (BOKU WIEN).....	72
2.3. EFFEKTIVITÄTSANALYSE ZUM ZUSTAND DER TINTE (BAM BERLIN)	73
<u>3 ASPEKTE DER INFORMATIONSERHALTUNG</u>	<u>75</u>
3.1. AUTHENTIZITÄT UND ORIGINALITÄT VON SCHRIFTGUT	76
3.2. DOKUMENTATION.....	81
<u>4 ANHANG.....</u>	<u>85</u>
4.1. KOLLOQUIUM ZU DEN PROJEKTERGEBNISSEN UND WEITERE AUFGABEN.....	85
4.2. QUALIFIKATION DES WISSENSCHAFTLICHEN NACHWUCHSES.....	86
4.3. PUBLIKATIONEN	86
4.4. BIBLIOGRAPHIE	88

EINLEITUNG

Der Nachlass des Friedrich Carl von Savigny (1779-1861) gehört zu den bedeutendsten und wichtigsten Handschriftenbeständen der Universitätsbibliothek Marburg. Er ist wegen der über-
ragenden Bedeutung Savignys als Jurist und Politiker sowie seiner engen Beziehungen zu Per-
sönlichkeiten der Altertumskunde, der Mediävistik und der Romantik für die Geistes- und Wis-
senschaftsgeschichte in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts von großem Wert.

Der gesamte Bestand konnte im Rahmen des Förderprogramms der DFG *Retrospektive Digitali-
sierung von Bibliotheksbeständen* von 1998 bis 2001 verfilmt und digitalisiert werden. Die
durch Tintenfraß beschädigten und in ihrem Erhalt gefährdeten Handschriften wurden in diesem
Zusammenhang erfasst und entsprechend ihrer Schadensstadien in einer deskriptiven Schadens-
erfassung quantifiziert. Insgesamt wurden etwa 4.462 Briefe (5.478 Einzel- und Doppelblätter)
und ca. 19.588 Manuskriptblätter begutachtet. Die Auswertung ergab für die Tintenfraßschäden
folgende Ausgangssituation: Schwere Beschädigungen, d.h. Schriftzüge besitzen Risse und Fehl-
stellen, kamen bei etwa 1% des Bestandes, insgesamt 196 Blättern der Schriften vor. Daneben
wiesen ca. 34% der Briefe und ca. 27% der Manuskripte, insgesamt 6.574 Blätter, erste deutliche
Schadensanzeichen auf. Die Erfassungsergebnisse bildeten die Grundlage für ein Konservie-
rungs- und Restaurierungskonzept. Vgl. Ulrike Hähner: *Condition Report of the Ink Corrosion
Damage in the Handwritten Estate of the Jurist Friedrich Carl von Savigny*, in: *Restaurator* 27,
Saur, München (2006):131-142, <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0003/>.

Bei den beschädigten Handschriften des Nachlasses handelt es sich nicht um homogenes oder
serielles Schriftgut. Der Bestand umfasst neben eigenhändigen Manuskripten auch Handschriften
von etwa 700 verschiedenen Personen, mit denen Savigny während des Zeitraumes von 1787 bis
1867 in Kontakt stand.

Handschriften besitzen drei Informationsebenen, ihren Inhalt, äußere formale Merkmale der
Schriftträger sowie Beschriftung und Gebrauchsspuren oder andere Kennzeichen mit historischer
Evidenz. Außer dem Text können auch die Qualität der Papiere und der Tinten, die individuellen
Schreibgewohnheiten der Verfasser sowie charakteristische historische Bearbeitungsspuren für
die wissenschaftliche Benutzung wichtig sein. Ihre Informationserhaltung sollte bei einer Restau-
rierungsentscheidung ebenfalls berücksichtigt werden. Die Beschaffenheit der Handschriften er-
fordert folglich Restaurierungsmaßnahmen, deren nachhaltige Wirksamkeit gegenüber den en-
dogenen Schadensfaktoren erwiesen ist und die ihren Charakter weitestgehend bewahren. In die-
sem Zusammenhang gewinnt auch die Dokumentation des Vorzustandes eine wichtige Bedeu-
tung.

Im Vorfeld des Projektantrages an die DFG wurden die etablierten Behandlungsmöglichkeiten
von Tintenfraßschäden untersucht. Im Mittelpunkt der Betrachtung standen die Wirksamkeit und
die Veränderungen durch Restaurierungen. Die materielle Beschaffenheit beschädigter Hand-
schriften des Savigny-Nachlasses, deren Schriftträger häufig aus dünnen und durchscheinenden
Papieren bestehen und die zudem in der Regel beidseitig beschrieben sind, sollte weitestgehend
erhalten bleiben; mögliche Rissbildungen und ein Ausbluten der Schriftzüge zudem vermieden
werden. Das häufig angewendete *Papierspaltverfahren*, bei dem ein Papierkern in die Hand-
schriften zur Stabilisierung eingebracht wird, führte nach einer Ergebniseinschätzung zu relativ
starken visuellen und materialcharakteristischen Veränderungen der Papiere bzw. dem Erschei-
nungsbild der Handschriften. Zur Langzeitwirkung waren zudem keine entsprechenden Studien
publiziert.

Für die von *Dr. Johan G. Neevel* am Instituut Collectie Nederland Amsterdam (ICN) Mitte der 1990er Jahre entwickelte Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung lagen zum Zeitpunkt des Projektantrages verschiedene Veröffentlichungen zur Wirksamkeit und Arbeitsmethodik vor (vgl. Neevel 1995a: 143-160, 1999: 87-111, 2000: 125-132 und Reißland 1999: 113-220). Für einen Einsatz zur Langzeiterhaltung von Handschriften aus dem Nachlassbestand standen jedoch naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Beurteilung der Effizienz der restauratorischen Methodik aus.

Die sehr guten Stabilisierungsergebnisse der Bayerischen Staatsbibliothek München mit Hilfe von sehr dünnen und mit verschiedenen Klebstoffen beschichteten Gossamer-Tissue-Papieren bildeten eine Alternative zur Papierspaltung (vgl. Bansa 2000:121-143).

Bei beiden Restaurierungsmethoden gab es sowohl zu ihrer Durchführung und langfristigen Wirkungsweise sowie zu ihrer Ergebnisbewertung noch offene Fragen.

Die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung ist eine mehrstufige Badbehandlung. Sie erfolgt im wässrigen Medium. Eine Nassbehandlung bei tintenfraßgeschädigten Handschriften kann zu unerwünschten Nebenwirkungen führen, beispielsweise einer Verteilung freier katalytisch wirkender Eisen-Ionen und freier Schwefelsäure, zu Migrationen löslicher Tintenbestandteile und/oder zu Rissbildungen im Schriftbereich. Das Ziel des Projektes war es folglich, einen standardisierten Behandlungsablauf zu entwickeln, welcher kontrollierbar ist, lösliche Bestandteile vom Objekt wegführt und die Handschrift gleichzeitig gegenüber mechanischer Einwirkung sichert.

Als Voraussetzung für die Anwendung musste die Wirksamkeit der Behandlung untersucht werden. Diese Analysen umfassten den Zustand der Cellulose, der Tinte sowie die Zusammensetzung der Behandlungsbäder. Um diese Vorarbeiten fachgerecht durchzuführen, bedurfte es naturwissenschaftlicher und verfahrenstechnischer Unterstützung durch Institutionen, die mit dieser Problematik bereits befasst waren/sind. Die Universitätsbibliothek Marburg konnte den Leiter des Studiengangs Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (SABK), Prof. Dr. Gerhard Banik als Projektpartner für die naturwissenschaftliche Beratung gewinnen. Dr. Johan G. Neevel vom Instituut Collectie Nederland Amsterdam (ICN) begleitete zudem die Projektarbeit.

Neben den Effektivitätsuntersuchungen und der Entwicklung eines risikoarmen Ablaufs der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung sollte ein weitestgehend standardisiertes Dokumentationsschema für die Erfassung des Vorzustandes und Bewertung des Schadensbildes in Kooperation mit wissenschaftlichen Benutzern erstellt werden.

Im Bewilligungsschreiben des Projektes *Restaurierung der durch Tintenfraß beschädigten Handschriften des Savigny-Nachlasses. Anwendung der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung und partieller Stabilisierungsmethoden in der Praxis* vom 21. August 2003 wurde zum Auftakt die Durchführung eines Expertenkolloquiums empfohlen, mit Wissenschaftlern, Bibliothekaren und Restauratoren, darunter Gegnern und Befürwortern der Methode. Die Fachtagung fand vom 29. bis 30. April 2004 in Marburg statt.¹

¹ Teilgenommen haben Dr. Dirk Barth, Direktor der Universitätsbibliothek Marburg, Prof. Dr. Gerhard Banik von der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Dr. Uwe Bredehorn von der UB Marburg, Dr. Gudrun Bromm vom Mannheimer Schrift- und Urkundenlabor, Prof. Dr. Robert Fuchs von der Fachhochschule Köln, Dipl.-Rest. Ulrike Hähner von der UB Marburg, Dr. Oliver Hahn von der Bundesanstalt für Materialprüfung, Dipl.-Rest. Enke Huhmann vom Bauhaus-Archiv Berlin, Andreas Mälck von der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz, Dipl.-Rest. Birgit Reißland vom Instituut Collectie Nederland Amsterdam (NL) und Dr. Imhild Schäfer von der Bayerischen Staatsbibliothek München.

Eine Kernaussage des Kolloquiums betraf das Thema der Mengenrestaurierung wertvoller Handschriften und in diesem Kontext auch die Möglichkeiten einer prophylaktischen Behandlung von Handschriften nach dem Vorbild der Mengenentsäuerung säure- und holzschliffhaltiger Druckwerke. Beiden, der Mengenbehandlung und in diesem Rahmen auch der prophylaktischen Behandlung, wurde für wertvolles unikales Schriftgut eine einstimmige Absage erteilt. Von einer prophylaktischen Behandlung noch stabiler Handschriften mit ersten Anzeichen für Tintenfraß wurde wegen des irreversiblen Informationsverlustes, beispielsweise der Zusammensetzung der Tinte, abgeraten. Einen Restaurierungsbedarf sahen die Teilnehmer nur bei einem bereits fortgeschrittenen Schadensbild, Schadenstadium 3 und 4. Die Restaurierung beschädigter wertvoller Handschriften ist folglich immer eine Einzelaufgabe.

Einem schnellen Fortschreiten des Schadensbildes kann zudem durch eine sachgerechte Aufbewahrung in entsprechenden Schutzkartonagen und in konstant klimatisierten Magazinen entgegengewirkt werden.² Die überwiegende Benutzung der Handschriften des Savigny-Nachlasses erfolgt nach ihrer Digitalisierung über die digitalen Abbildungen in der Datenbank, siehe <http://savigny.ub.uni-marburg.de/>.

Während des Kolloquiums wurden gemeinsam die Projektaufgaben diskutiert und beschlossen. Sie umfassten:

- die naturwissenschaftliche Überprüfung der Wirksamkeit der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung sowie die Klärung ihrer Wirkungsweise,
- die Minimierung der Nebenwirkungen der wässrigen Behandlung, wie Rissbildungen entlang der Schriftzüge, Ausbluten löslicher Tintenbestandteile oder kristalline Ablagerungen der Behandlungssubstanzen auf den Materialoberflächen,
- Untersuchungen zu Auswirkungen der Methode auf das äußere Erscheinungsbild von Handschriften und ihrer stofflichen Zusammensetzung,
- eine fundierte Zustandscharakterisierung von Handschriften, um daraus die Behandlungsnotwendigkeit abzuleiten und
- die Einbeziehung wissenschaftlicher Benutzungsanliegen bei der Auswahl der geeigneten Methode und ihrer Behandlungsparameter.

In den folgenden Kapiteln *Standardisierte Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung*, *Effektivitätsanalysen* sowie *Aspekte der Informationserhaltung* werden die Arbeitsergebnisse des dreijährigen Restaurierungs- und Forschungsprojektes vorgelegt. In diesen Kapiteln sind die o.g. Projektaufgaben jeweils integriert.

Das erste Kapitel *Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung* beinhaltet neben der Darstellung des Behandlungsablaufes auch die mikrochemischen Voruntersuchungen zur Charakterisierung des Schadensbildes. Sie umfassen Untersuchungen zum Eisen-Ionengehalt, zur Charakterisierung des Tintenauftrages und zur Benetzungsqualität der Papiere innerhalb beschriebener und unbeschriebener Bereiche. Die Ergebnisse aus den Voruntersuchungen werden innerhalb der Dokumentations-Datenbank erfasst und dienen auch einer Risikobewertung im Vorfeld der Anwendung wässriger Behandlungsverfahren (siehe Kapitel 3 *Aspekte der Informationserhaltung*).

² Vgl. DIN ISO 11799:2005-06: *Information und Dokumentation – Anforderungen an die Aufbewahrung von Archiv- und Bibliotheksgut*, in: Hoffmann, R.; Wiessner, H. J. (Hrsg.), *Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth, Berlin (2007): 57-76.

In jeweils eigenen Unterkapiteln werden die Behandlungsteilschritte und der mit ihnen verbundene Arbeitsablauf detailliert beschrieben, die *Konditionierung*, die *Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung*, das *Gelatine-Bad*, die *Trocknung* und die *Stabilisierung*. Durch den weitestgehenden standardisierten Behandlungsablauf werden die mechanischen Risiken der Rissbildung und der Migration von ausblutenden Tintenbestandteilen in das umliegende Faservlies minimiert. Die Einhaltung der Behandlungsparameter beugt zudem einer Kristallbildung durch Calciumphytat vor.

Das abschließende Kapitel *Konservatorische Aspekte der Aufbewahrung und Benutzung* stellt ein Mappensystem vor, in dem mechanisch gefährdete Handschriften weitestgehend gesichert aufbewahrt und benutzt werden können.

Neue Entwicklungen im Rahmen der Behandlungstechnik erfolgten u.a. in Rücksprache mit Dr. Johan G. Neevel vom ICN Amsterdam. Darüber hinaus gab es zu den Themen der Wässerungstechnik, Nachleimen mit Gelatine und Stabilisierung beratende Unterstützung durch Dr. Andrea Pataki von der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Dr. Irmhild Schäfer vom Institut für Buch- und Handschriftenrestaurierung der Bayerischen Staatsbibliothek München und Dipl.-Rest. Gesa Kolbe vom Atelier für Restaurierung und Konservierung von Schriftgut und Grafik Düns (A).

Die Projektarbeit wurde mit zwei Diplomarbeiten an der SABK Stuttgart unterstützt. Sonja Titus arbeitete zu „Behandlungsmöglichkeiten von Tintenschäden an historischen Kopien“ (2004) und Ingeborg Fries zur „Erprobung und Einsatz von Befeuchtungs- und Benetzungsmethoden an inhomogenen benetzbaren tintenfraßgeschädigten Papieren in Vorbereitung auf eine wässrige restauratorische Behandlung“ (2005).

Das zweite Kapitel *Effektivitätsanalysen* gibt einen Überblick zu den einzelnen Untersuchungen und interpretiert die Ergebnisse. Im Projektzeitraum erfolgten Analysen zur Effektivität der Behandlungslösungen vor allem des Calciumphytat-Bades, zum Zustand der Cellulose und zum Zustand der Tinten jeweils vor und nach der Behandlung mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat.

Dr. Rebecca Reibke analysierte die Effektivität der Behandlungslösungen mit nasschemischen Verfahren der Titration, basierend auf Konzentrationsbestimmungen. Im Zentrum stand vor allem der Behandlungsschritt der Komplexierung der Eisen-Ionen mit Calciumphytat. Er hat zum Ziel, die schädigenden Eisen-Ionen aus der Papiermatrix zu entfernen oder zu binden. Calciumphytat sowie Eisen(II)- und Eisen(III)-phytatkomplexe wurden hinsichtlich ihrer Komplexstabilitäten und ihres Löslichkeitsverhaltens untersucht. Frau Reibke legte zudem eine Grundlage für zukünftige Prozesskontrollen, die eine Überprüfung der Wirksamkeit der Behandlungslösungen sowie ihrer optimalen Einwirkungszeiten vor Ort ermöglichen. Neben der Untersuchung zur Wirksamkeit der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung stand auch eine Optimierung des restauratorischen Verfahrens zur Aufgabe. Dr. Johan G. Neevel vom ICN Amsterdam begleitete die Effektivitätsanalysen zu einzelnen Fragen, beispielsweise zur pH-Abhängigkeit des Phytatkomplexes, zur Einschätzung der Stabilitätskonstanten der Eisenphytate oder zur chemischen Badzusammensetzung von Calciumphytat.

Die Untersuchungen zum Zustand der Cellulose erfolgten durch Prof. Dr. Antje Potthast vom Department für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien. Sie untersuchte die Wirksamkeit der Behandlungsmethode, indem sie den Einfluss von Tintenfraß auf die molekulare Struktur der Cellulose mittels selektiver Fluoreszenzmarkierung und anschließender Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilung durch Größenausschlusschromatographie ermittelte. Dadurch lassen sich die für den Tintenfraß maßgebenden oxidativen und hydrolytischen Abbauprozesse identifizieren und beurteilen. Die Analysen erfolgten an unbehandelten und behan-

delten Modellpapieren sowie an tintenfraßgeschädigten Handschriften. Bei den Handschriften handelte es sich um makulierte Katalogzettel des 18./19. Jahrhunderts, die als natürlich gealtertes Probenmaterial eingesetzt werden konnten.

Dr. Oliver Hahn von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin untersuchte die Wirkung der Behandlung sowie ihre Auswirkungen auf die Tintenzusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) an zwei zeitgenössischen Fragmenten aus den Jahren 1810-1850. Es erfolgte eine Quantifizierung von Eisen, Kupfer, Mangan und Zink, um Veränderungen durch die Restaurierung erkennbar zu machen. Die behandelten Papiere wurden zusätzlich auf Phosphor und Calcium, also auf Bestandteile aus der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung, untersucht.

Beschädigte Handschriften gewinnen durch die Restaurierung eine längere Haltbarkeit und Benutzbarkeit zurück. Sie werden je nach Art und Umfang der Erhaltungsmaßnahme jedoch auch verändert. Die Behandlungen haben zum Ziel, den Schadensverlauf des Tintenfraßes nachhaltig zu unterbrechen bzw. zu modifizieren. Sie sollen nicht reversibel sein. Die Veränderungen betreffen folglich die Tintenzusammensetzung, ggf. die Papierstruktur und -färbung sowie historische Bearbeitungs- und Benutzungsspuren. Bei wässrigen Behandlungen von besonders fragilen Papieren mit bereits abgebauten Eisengallustinten bestehen zudem die Risiken der Rissbildungen im Schriftbereich und/oder des Ausblutens löslicher Bestandteile der Schreibmittel. Im dritten Kapitel *Aspekte der Informationserhaltung* werden u.a. die Ergebnisse aus der Zusammenarbeit mit der Schriftanalytikerin Dr. Gudrun Bromm vom Mannheimer Schrift- und Urkundenlabor, dem Germanisten Prof. Dr. Burghard Dedner von der Forschungsstelle Georg Büchner – Literatur und Geschichte des Vormärz der Philipps-Universität Marburg und dem Historiker Dr. Ulrich Hussong vom Stadtarchiv Marburg zu wissenschaftlichen Benutzungsliegen dargelegt. Sie bilden auch eine wichtige Basis für den Prototyp einer Dokumentationssoftware, die in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Mathematik und Informatik der Philipps-Universität Marburg entstand.

Wegen der o.g. möglichen irreversiblen Veränderungen des Schriftträgers und der Tinten muss die Entscheidung zur Art der Erhaltungsmaßnahmen und zur Weise ihrer Durchführung auf der Basis einer weitestgehenden objektiven Bewertung des Schadensbildes und der verschiedenen konservatorischen und restauratorischen Methoden erfolgen. Sie bedarf einer interdisziplinären Vor- und Zusammenarbeit von Sammlungsleitern, wissenschaftlichen Benutzern, Restauratoren und Naturwissenschaftlern zu den Erhaltungszielen und den Möglichkeiten ihrer Realisierung. Eine differenzierte Feststellung der Bedeutung von materiell gebundenen Informationen der jeweiligen Handschrift ist dabei eine wesentliche Voraussetzung. Der Erhaltungszustand einer Handschrift und die mit ihm verbundene eingeschränkte mechanische Benutzbarkeit reichen als Entscheidungsgrundlage für oder gegen eine bestimmte Methode allein nicht aus. Die Bewahrung von signifikanten äußeren formalen Merkmalen ist in die Auswahl der Erhaltungsmethode für unikales Schriftgut zu integrieren.

Im Rahmen der Anwendung der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung wurden die Restaurierungsergebnisse mit Frau Dr. Bromm, Herrn Prof. Dedner und mit Herrn Dr. Hussong diskutiert. Die Ergebnisse der Zusammenarbeit sind im Unterkapitel *Authentizität und Originalität von Schriftgut* aufgeführt.

Aus dieser Zusammenarbeit heraus entstand die Notwendigkeit einer sehr genauen und weitestgehend standardisierten Erfassung des Vorzustandes im Rahmen der Restaurierungsdokumentation. Nicht alle tintenfraßgeschädigten Handschriften können auf Grund ihrer Materialeigenschaften und/oder äußeren Merkmale wässrig behandelt werden, die Risiken von Informationsverlusten können ggf. hoch sein. Eine weitestgehende vollständige Zustandserfassung mit standardisierten Kriterien gibt es nicht und eine Schadens- bzw. Risikoeinschätzung ist entsprechend

schwierig. Optische Kriterien allein reichen für eine Evaluation von zu erwartenden Langzeitschäden an Handschriften und möglicher Veränderungen durch Restaurierung nicht aus. Um Fehleinschätzungen und damit die Auswahl ungeeigneter oder überzogener Behandlungen zu vermeiden, schien es ratsam, wissenschaftlich bedeutende Merkmale, Materialeigenschaften, Charakteristiken der Tinten und Beschriftung sowie die Ergebnisse der restauratorischen Voruntersuchungen zum Erhaltungszustand, innerhalb einer Zustandserfassung zu dokumentieren und auswertbar zu machen. Im Rahmen der Diplomarbeit von Spaska Forteva „Verwaltung und Analyse handschriftlicher Dokumente zur Erkennung von Tintenfraßschäden“ am Fachbereich Mathematik und Informatik der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Prof. Dr. Bernhard Seeger entstand ein Software-Prototyp, welcher die erarbeiteten Zustandskriterien erfasst und Risiko-Merkmale gegenüber wässrigen Restaurierungsmethoden signalisiert. Eine weitere Aufgabe der Arbeit war die Entwicklung eines Evaluationssystems, das Verteilung und Dichte des Tintenauftrages auf einem Blatt anhand digitaler Aufnahmen auswertet und besonders auftragsintensive Bereiche visuell kennzeichnet. Das Unterkapitel *Dokumentation* stellt beide Tools zur Zustandsbeschreibung, Restaurierungsdokumentation und Risikoanalyse vor.

Während des Projektzeitraumes ist es gelungen,

- einen präzisen Ablauf der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung zu erarbeiten und schriftlich darzulegen, welcher die Risiken wässriger Behandlungen minimiert,
- die Wirksamkeit der Behandlungsmethode durch verschiedene naturwissenschaftliche Analysen nachzuweisen,
- Grundlagen für eine softwareunterstützte Zustandserfassung, Risikoanalyse und Dokumentation zu schaffen,
- die Erhaltung der äußeren formalen Merkmale der Handschriften und ihre Bedeutung für wissenschaftliche Benutzungsanliegen zu diskutieren und Möglichkeiten der Behandlungsauswahl und der Behandlungstechnik für wässrige Verfahren aufzuzeigen.

Am 26. und 27. Juni 2007 stellte die Universitätsbibliothek Marburg die Ergebnisse ihres dreijährigen interdisziplinären Forschungsprojektes zur Restaurierung wertvoller tintenfraßgeschädigter Handschriften der Öffentlichkeit vor. Am Kolloquium nahmen ca. 80 Personen aus Bibliotheken, Archiven und Forschungseinrichtungen teil. Die Tagung wurde von Dr. Ralf Goebel, dem zuständigen Programmleiter der Gruppe Wissenschaftliche Literaturversorgungs- und Informationssysteme der DFG, in der Alten Aula der Philipps-Universität Marburg eröffnet. Das Vortragsprogramm der zweitägigen Veranstaltung umfasste insgesamt sechs Themengebiete, wobei die verschiedenen Kooperationspartner mit eigenen Vorträgen zu den jeweiligen Arbeitsschwerpunkten vertreten waren:

- Projektinhalte und Ausgangsbasis,
- Originalität und Authentizität von Handschriften,
- Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung,
- Zustandserfassungen und -bewertung von Handschriften,
- Projektanregungen,
- Werkstattführungen und -gespräche.

Alle Vorträge des Kolloquiums werden in der internationalen Zeitschrift *Restaurator* des K. G. Saur-Verlages München in englischer Sprache erscheinen. Sie sind für 2008, Heft 2 und Heft 4 vorgesehen. Die Artikel werden nach ihrem Erscheinen mit dem Abschlussbericht an den jeweils inhaltlichen passenden Textpassagen verlinkt.

Die Veröffentlichung des Abschlussberichtes mit den verschiedenen Begleitpublikationen und Arbeitspapieren wird dazu beitragen, dass sich die neuen Erkenntnisse und Methoden der Tintenfraßbehandlung von wertvollem unikalen Schriftgut in der allgemeinen Praxis etablieren.

1 STANDARDISIERTE CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG

Die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung ist ein wässriges Behandlungssystem, welches sich aus Voruntersuchungen zur Charakterisierung des Tintenfraßschadens und der Materialeigenschaften sowie aus insgesamt sechs Behandlungsteilschritten zusammensetzt. Die Stabilisierung von Rissen und Fehlstellen erfolgt im Anschluss nach der Trocknung. Der Behandlungsablauf umfasst:

- Mikrochemische Voruntersuchungen (Kapitel 1.1),
- Konditionierung der Handschriften (Kapitel 1.2),
- Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung (Kapitel 1.3, bestehend aus der Wässerung, Calciumphytat-Behandlung, Calciumhydrogencarbonat-Behandlung),
- Gelatine-Bad (Kapitel 1.4),
- Trocknung (Kapitel 1.5) und
- Stabilisierung (Kapitel 1.6).

Die Wirksamkeit der Behandlung gegenüber Tintenfraß ist die Voraussetzung für ihre Anwendung in der Praxis. Sie wurde durch die Ergebnisse der Analysen von Dr. Rebecca Reibke (UB Marburg und SABK Stuttgart) zur Effektivität von Calciumphytat, von Prof. Dr. Antje Potthast (BOKU Wien) zum Zustand der Cellulose und von Dr. Oliver Hahn (BAM Berlin) zum Zustand der Tinten bestätigt (vgl. Kapitel Effektivitätsanalysen 2).

Ergänzend zur nachfolgenden Darstellung erscheint zur Gesamtbehandlung noch eine Vortragspublikation von Enke Huhsmann und Ulrike Hähner: *Marburger Entwicklungen für einen standardisierten Ablauf der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung und der partiellen Stabilisierung* (Arbeitstitel, erscheint 2008 im *Restaurator*), <http://...>

Zu Teilaspekten der Behandlung siehe auch den bereits erschienenen Artikel: Enke Huhsmann und Ulrike Hähner: *Applikation of the Non-woven Viscose Fabric Paraprint OL 60 for Float Screen Washing of Documents Damaged by Iron Gall Ink Corrosion*, in: *Restaurator* 28, Saur, München (2007): 140-151, <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0004/>.

Für die Herstellung der Behandlungslösungen sowie zum Einsatz von Materialien und Hilfsmitteln siehe auch das Arbeitspapier: <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2009/0002/>.

1.1. MIKROCHEMISCHE VORUNTERSUCHUNGEN

Die mikrochemischen Voruntersuchungen dienen der Schadens- und Materialcharakterisierung. Sie sind neben der Zustandserfassung der Dokumente eine weitere wichtige Bewertungsgrundlage für die Auswahl der Erhaltungsmethode. Die Ergebnisse der Untersuchungen dienen zur Feststellung ob die Handschrift

- restauratorisch behandelt werden muss und wenn ja,
- sie im wässrigen Medium ohne absehbare Risiken der Migration und Rissbildung behandelt werden kann.

Die Voruntersuchungen erfolgen bei jedem zur Restaurierung vorgesehenen Objekt. Sie besitzen einen Einfluss auf den Ablauf der einzelnen Teilschritte der Behandlung. Ihre Ergebnisse werden auch in der Dokumentation erfasst (siehe dazu auch Kapitel 3.2).

Zur chemischen Charakterisierung des Schadensbildes wird der semiquantitative *Indikatortest auf freie Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen* des *Instituut Collectie Nederland Amsterdam* (ICN) eingesetzt. Ergänzend sollte noch ein *Indikatortest auf freie Kupfer-Ionen* vorgenommen werden. Im Projektzeitraum stand er für die allgemeine Anwendung in den Werkstätten jedoch noch nicht zur Verfügung. Die Untersuchungen können auch während der Behandlung zur Qualitätskontrolle erfolgen und die Ergebnisse vorher/nachher miteinander verglichen werden (siehe Kapitel 2.1.3).

Zur Charakterisierung der Materialeigenschaften erfolgen Untersuchungen zur Qualität und Quantität des Tintenauftrags sowie zum Benetzungsverhalten der Schriftträger an beschriebenen und unbeschriebenen Bereichen. Die Ergebnisse geben wichtige Hinweise zum Schadensstadium und zu den Risikopotentialen der Rissbildung und Migration. Sie erfordern ggf. Änderungen einzelner Parameter im Behandlungsablauf der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung, beispielsweise der Dauer der Befeuchtung im Zedernholzrahmen. Handschriften, die sich aus materialspezifischen Gründen nicht für eine Nassbehandlung eignen, werden spätestens durch diese Voruntersuchungen erkannt. Die Voruntersuchungen sind nicht zerstörungsfrei. Sie hinterlassen an den Teststellen jeweils sehr kleine partielle Veränderungen im Mikrobereich durch das Auftropfen von Wasser aus der Pipette oder das Auflegen der Teststreifen. Sie werden nur dann angewendet, wenn der Zustand des Blattes eine Restaurierung erforderlich macht.

1.1.1 **VORUNTERSUCHUNG I: INDIKATORTEST FREIE EISEN(II)-IONEN UND EISEN(III)-IONEN**

Die beiden Indikatortests auf freie Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen werden durchgeführt, um weitere Hinweise auf das Schadensbild Tintenfraß zu erhalten. Freie Eisen-Ionen sind in Anlehnung an die *Fenton-Reaktion* eine Hauptursache für Tintenfraß.³ Diese freien Eisen-Ionen werden durch die wässrige Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung komplexiert und/oder ausgewaschen.

Die Durchführung der Indikatortests erfolgt nach den Angaben des ICN (vgl. Neevel).⁴ Die Testpapiere sollten etwa 5 x 5mm groß sein, um sie im Anschluss an die Untersuchung zerschneiden zu können. Eine der beiden Hälften wird für den zweiten Untersuchungsschritt benötigt, für den indirekten Eisen(III)-Nachweis.

Die Testergebnisse zum Gehalt an Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen sind jeweils semiquantitativ. Sie ermöglichen eine ungefähre Einschätzung löslicher Eisen-Ionen an der Teststelle bzw. geben einen Hinweis auf ihr Vorhandensein. Das Ergebnis ist vom lokalen Gehalt an löslichen Eisen-Ionen der Tinte abhängig und kann innerhalb eines Blattes unterschiedlich farbintensiv erfolgen. Eine Quantifizierung und Bewertung des Farbumschlages ist noch nicht möglich. Die Untersuchung sollte an Schriftpartien mit einer größeren Auftragsdichte erfolgen, z.B. auf verlaufenden Buchstabenschleifen. Das Testergebnis ist von der applizierten Wassermenge, der Kontaktzeit sowie dem ausgeübten Druck auf die Teststelle abhängig. Für eine sachgerechte Durchführung der Untersuchung und vergleichbare Ergebnisse ist es wichtig, immer unter den gleichen definierten Bedingungen zu arbeiten. Zu den Aspekten einer fachgerechten Anwendung siehe Johan G. Neevel: *Eisen(II)/Eisen(III)-Ionen: Nachweismöglichkeiten mit Bathophenanthrolin. Störeffekte und Interpretation der Resultate in Bezug auf Eisengallustinten (Arbeitstitel, erscheint in englischer Sprache 2008 in der Zeitschrift Restaurator)*, <http://...>

³ Banik, G.: *Phänomene und Ursachen von Tintenfraß auf Papier – eine Einführung*, in: Banik, G.; Weber, H. (Hrsg.), *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Kohlhammer, Stuttgart (1999): 19.

⁴ Neevel, J. G.; Reißland, B.: *Bathophenanthroline Indicator Paper. Development of a New Test for Iron Ions*, in: *PapierRestaurierung* 6, Nr. 1, Stuttgart (2005): 28-36.

VORUNTERSUCHUNGEN		
Indikatortest freie Eisen (II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen		
Untersuchung 1a	Ausführung / Tätigkeiten	Materialien
Indikatortest Eisen(II)-Ionen (nichtblutend) <i>Oberflächentest</i>	Testpapier auf auftragsintensiven Bereichen der Schriftzüge anwenden: <ul style="list-style-type: none"> • Handschrift auf eine inerte Fläche legen, • Testpapier mit Wasser benetzen, Wasserüberschuss abgautschen (es darf nur feucht sein), • Testpapier auf die ausgewählte Stelle im Schriftzug auflegen, mit der Plastikfolie abdecken, • Testpapier 30 s mit dem Finger leicht andrücken, • Testpapier abnehmen und trocknen lassen (2-5 min), • <i>Ergebnis positiv:</i> Farbumschlag nach Magenta, <i>Ergebnis negativ:</i> Papier bleibt weiß. <i>Im Anschluss daran erfolgt der Indikatortest zum Nachweis auf Eisen(III)-Ionen.</i>	<i>Bathophenanthrolin-Testpapier</i> , kleine Quadrate von 5x5 mm, destilliertes /demineralisiertes Wasser, Schere und Pinzette aus rostfreiem Stahl oder Kunststoff, inerte Arbeitsunterlagen (z.B. Glas), Stück inerte Folie (Mylar, Melinex), sehr saugfähiger Löschkarton, Pipette, Stoppuhr.
Untersuchung 1b	Ausführung / Tätigkeiten	Materialien
Indikatortest Eisen(III)-Ionen <i>Indirekter Oberflächentest</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Bathophenanthrolin-Testpapier</i> halbieren und eine Hälfte des Papiers mit Natriumdithionit benetzen. • Testpapier trocknen lassen (2-5 min). Tritt eine Intensivierung der Indikatorfarbe Magenta ein, sind Eisen(III)-Ionen vorhanden. • Beide Hälften des Testpapiers werden miteinander verglichen. 	Ausreagiertes <i>Bathophenanthrolin-Testpapier (Untersuchung 1a)</i> , Schere und Pinzette aus rostfreiem Stahl oder Kunststoff, Pipette, Natriumdithionit (1% v/v wässrige Lösung).

Tabelle 1: Voruntersuchung Indikatortest freie Eisen (II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen

BEWERTUNG DES NACHWEISTESTS AUF FREIE EISEN(II)-IONEN:

Ist der Nachweis auf Eisen(II)-Ionen positiv und ein Farbumschlag nach Magenta sichtbar, so ist dieses Ergebnis ein Hinweis auf katalytisch wirksame und migrationsfähige freie Eisen-Ionen.

Ist der Nachweis auf Eisen(II)-Ionen bei einer Handschrift mit deutlich sichtbaren Anzeichen von Tintenfraß dennoch negativ, d.h. kein Farbumschlag nach Magenta sichtbar, so sollten mögliche Fehlerquellen in der Durchführung des Testes bedacht werden und/oder das Testpapier auf seine Indikatorwirkung geprüft werden. Bei negativen Testergebnissen muss auch berücksichtigt werden, dass die Untersuchung semiquantitative Aussagen ermöglicht und pH-Wert abhängig ist. Mit diesem Test wird jeweils nur ein sehr kleiner Bereich einer Handschrift untersucht, und es empfiehlt sich ggf. die Untersuchung an anderer Stelle zu wiederholen. Es ist auch möglich, dass erst die anschließende Untersuchung auf freie Eisen(III)-Ionen ein repräsentatives Ergebnis ergibt. Der Farbumschlag nach dem Eisen(III)-Ionen-Test ergibt die Gesamtsumme aus den freien Eisen(II)-Ionen und den freien Eisen(III)-Ionen, daher intensiviert sich der Farbumschlag. Aus diesem Grund sollten generell beide Untersuchungen bei tintenfraßgeschädigten Papieren durchgeführt werden.

BEWERTUNG DES NACHWEISTESTS AUF FREIE EISEN(III)-IONEN:

Der Indikatorrest zum Nachweis von Eisen(III)-Ionen wird mit Hilfe eines pH-Wert-neutralen Reduktionsmittels durchgeführt. Er macht die bereits oxidierten Eisen-Ionen sichtbar. Die in das Testpapier migrierten Eisen(III)-Ionen reagieren mit dem Nachweisreagenz über die Reduktion zu Eisen(II)-Ionen und erzeugen bei einem positiven Ergebnis eine Farbintensivierung des Testpapiers. Als Reduktionsmittel wird Natriumdithionit verwendet. Ein positives Untersuchungsergebnis bestätigt wirksame migrationsfähige Eisen-Ionen und spricht damit für die Notwendigkeit einer restauratorischen Behandlung. Auch bei dieser Untersuchung ist zu berücksichtigen, dass sie semiquantitativ ist. Ist der Nachweis auf Eisen(III)-Ionen negativ, so sind keine migrationsfähigen Eisen-Ionen in ausreichender Konzentration vorhanden.

1.1.2 VORUNTERSUCHUNG 2: CHARAKTERISIERUNG DES TINTENAUFTRAGES

Die Ergebnisse zum Erscheinungsbild des Tintenauftrags – oberflächlich aufliegend oder penetriert –, geben eine erste Auskunft darüber, ob äußere formale und/oder inhaltliche Informationen einer Handschrift durch eine Nassbehandlung gefährdet sind. Dabei geht es um Substanzverluste und/oder optische Veränderungen, die über das normale Auswaschen löslicher Abbauprodukte der Tinte und der Cellulose hinausgehen und welche das Ablösen von Tintenpartien oder Hofbildungen um die Schriftzüge betreffen.

Bei der mikroskopischen Betrachtung lassen sich die beiden wesentlichen Auftragsmerkmale für die Tinte unterscheiden, siehe Tabelle 2: Tintenauftrag. Gegenstand der Untersuchung sind optische Merkmale des Schriftauftrags. Die Untersuchungen erfolgen jeweils beidseitig.

VORUNTERSUCHUNGEN		
Charakterisierung des Tintenauftrags		
Untersuchung 2	Anzeichen	Equipment
<i>Visueller Test</i>	<p>Oberflächlich aufliegend</p> <p>Recto:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tinte liegt filmartig auf dem Papier, • besitzt häufig eine glänzende Oberfläche, • hoher Bindemittelanteil führt zu einem Aufbrechen der Tintenoberfläche. <p>Verso:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tinte ist nicht durchgeschlagen, • Verbräunungen auf der Rückseite im Umfeld des Tintenstrichs sind Folgen des Tintenfraßes. <p>Penetriert</p> <p>Recto:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tinte ist ins Papier eingedrungen, • Faservlies ist durch den Tintenauftrag sichtbar • eher matte Oberfläche. <p>Verso:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schriftzug ist ganz durchgeschlagen, • Schriftzug ist partiell durchgeschlagen, • ist vor allem an auftragsintensiven Stellen durchgeschlagen. 	Mikroskop mit mindestens 40facher Vergrößerung, Auflicht und Streiflicht

Tabelle 2: Voruntersuchung Charakterisierung des Tintenauftrags

BEWERTUNG DES TINTENAUFTRAGS:

Oberflächlich aufliegend: Die Tinte ist nur in einem geringen Maß ins Papiervlies eingedrungen, sie liegt auf der Oberfläche. Die Schriftzüge sind daher empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen. Partien mit einem intensiven Tintenauftrag bluten ggf. auch leichter aus und bilden Höfe um die Schriftzüge.

Penetriert: Die Tinte ist in das Papiervlies eingedrungen. Sie ist gegenüber einem oberflächlichen Substanzverlust weniger gefährdet. Die Schriftzüge können jedoch leichter perforieren. Partien mit einem intensiven Tintenauftrag bluten ebenfalls leichter aus (s.o.).

BEHANDLUNGSMAßNAHMEN ZUM SCHUTZ DER HANDSCHRIFTEN:

Die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung setzt sich aus mehreren Bädern zusammen. Durch ein unvorsichtiges Handling, beispielsweise beim Badwechsel, Ablegen zum Trocknen o.a., kann es zum Aufbrechen der Tintenoberfläche, zu Rissen innerhalb der Schriftzüge und/oder zum Ausbluten von Tintenbestandteilen kommen. Zur Risiko-Minimierung werden die straff gespannten Spezielsiebe der Water-Screen-Bathing-Methode eingesetzt. Die Handschriften werden zudem jeweils in ein Vlies-Sandwich aus Paraprint OL 60 gelegt. Es dient dem

Schutz der Tintenoberflächen und beugt neben einem Wegschwimmen von Partikeln auch der Hofbildung um den Tintenstrich bzw. dem Ausbluten von löslichen Tintenbestandteilen vor. Das Risiko des Substanzverlustes ist jedoch vor einer Behandlung abzuwägen. Ist es sehr hoch, sollte von einer Nassbehandlung Abstand genommen werden. Weitere Auskunft über Materialspannungen und den Anteil löslicher Bestandteile der Tinten geben die Benetzungsuntersuchungen und der Löslichkeitstest (s.u.).

1.1.3 *VORUNTERSUCHUNGEN 3: BENETZUNGSZEIT UND LÖSLICHKEIT DER TINTEN*

Im Rahmen der *Benetzungsuntersuchung* werden gleichzeitig das Absorptionsvermögen des beschriebenen und unbeschriebenen Papiers sowie die *Löslichkeit der Tinten* geprüft. Zu beiden Anliegen liefern der Untersuchungsablauf bzw. die Ergebnisse Informationen. Da es sich um einen Mikrottest handelt, müssen geeignete Handschriften- und Papierbereiche ausgewählt werden, wobei der Abbaugrad der Cellulose, die Papierqualität und Auftragsdichte der Tinte berücksichtigt werden sollten. Die Auswahl erfolgt im Durchlicht und/oder unter UV-Strahlung (320-380 nm). Unter UV-Strahlung werden auch Vorschädigungen des Papiers durch Fluoreszenz sichtbar, beispielsweise Veränderungen durch Wasserschäden oder mikrobiologischem Befall. An diesen Stellen ist die Papierstruktur ebenfalls geschwächt und ihr Benetzungsverhalten verändert.

Für die Untersuchungen sollten

- Papierbereiche, die unmittelbar an Schriftzüge mit Hofbildungen recto und Verbräunungen verso grenzen,
- ggf. besonders dünne Papierbereiche, z.B. mit Wasserzeichen, Stegen und Rippen und
- Bereiche mit intensiven Tintenaufträgen, d.h. breiter Strich und verlaufende Buchstabenschleifen,

ausgewählt werden.

VORUNTERSUCHUNG BENETZUNGSZEIT:

Papiere mit Tintenfraßschäden der Zustandsklasse 3 und 4 haben ein sehr heterogenes Wasseraufnahmevermögen (Reißland 1999: 176). Diese Unterschiede werden durch den Schadensgrad des Tintenfraßes, die Art der Beschriftung und die Papierqualität bestimmt. Abgebaute Schriftzüge reagieren hydrophob und damit wasserabweisend. Die unmittelbar an die Schriftzüge angrenzenden Papierzonen verhalten sich hingegen hydrophil und nehmen je nach Beschädigungsgrad der Cellulose Wasser sehr schnell auf. Unbeschriebene Papierbereiche nehmen entsprechend ihrer Blattstärke und Leimung Wasser langsamer oder schneller auf. Dieses unterschiedliche Aufnahmevermögen innerhalb eines Blattes, ggf. bei enger und beidseitiger Beschriftung auf sehr engem Raum, kann zu erheblichen Materialspannungen im wässrigen Medium und zu Rissbildungen innerhalb der abgebauten Schriftzüge führen. Das jeweilige Risikopotential angemessen einzuschätzen, ist schwierig.

Im Rahmen des Projektes wurde eine Untersuchung zur Benetzung erprobt, welche den Abbaugrad der Cellulose in den beschriebenen und unbeschriebenen Bereichen charakterisiert und Behandlungsrisiken durch Materialspannungen im Vorfeld besser einschätzbar macht. In welchem Ausmaß die papierinternen Spannungen zwischen beschriebenem und unbeschriebenem Papier zu erwarten sind, kann durch einen Vergleich des Benetzungsverhaltens beider Papierbereiche verdeutlicht werden. Für diese Untersuchung wird jeweils ein Wassertropfen auf die zu untersuchenden Papierzonen gesetzt. Visuelle Beobachtungen des Eindringverhaltens – gleichmäßig, ungleichmäßig – sowie die Geschwindigkeit werden dokumentiert. Die Benetzungszeiten der

beschriebenen und unbeschriebenen Papierbereiche können in ein Verhältnis gesetzt werden. Das Ergebnis dient der ersten Einschätzung zu den Unterschieden des Wasseraufnahmevermögens und zu auftretenden Materialspannungen, häufig auf engem Raum. Zwischen den zu testenden Papierbereichen kann es zu weit auseinander liegenden zeitlichen Differenzen kommen, je nach Papierqualität, d.h. Blattstärke, Oberflächenbeschaffenheit, Leimung und Schädigungsgrad der Cellulose.

VORUNTERSUCHUNG LÖSLICHKEIT DER TINTEN:

Die Untersuchung dient der Feststellung, ob und in welcher Menge Tinten lösliche Komponenten besitzen und ob sie stark ausbluten. Durch den Benetzungstest wird ein kleiner Bereich der Schriftzüge benetzt. Mit einem Filterpapier kann im Anschluss der Testbereich abgegauscht werden. Das Filterpapier wird dabei lösliche farbige Tintenbestandteile aufnehmen. Die Auswertung erfolgt visuell unter dem Auflichtmikroskop. Dabei ist zu beachten, dass gealterte Tinten neben wasserlöslichen Bestandteilen auch oberflächlich aufliegende Partikel besitzen können, die gegenüber mechanischen Belastungen durch Abrieb gefährdet sind.

Die Untersuchung zur Löslichkeit der Tinten gewinnt auch vor dem Hintergrund der Verwendung von feuchtigkeitsempfindlichen kopierfähigen Eisengallustinten an Bedeutung. Bei diesen Kopiertinten muss von einem besonders hohen Anteil an löslichen Bestandteilen ausgegangen werden. Handschriften, die mit Kopiertinte geschrieben sind sowie deren Kopien können nicht wässrig behandelt werden. Bisher gibt es zum direkten Erkennen von Kopiertinten in der Literatur wenige Hinweise auf zu beachtende Merkmale. Sonja Titus hat sich im Rahmen ihrer Diplomarbeit an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart mit diesem Thema beschäftigt, vgl.: Sonja Titus, Regina Schneller, Gerhard Banik, Enke Huhsmann, Ulrike Hähner, *The Copying Press Process: History and Technology, Part 1*, in: *Restaurator* 27, Saur, München (2006): 90-102, <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0002/>.

VORUNTERSUCHUNGEN		
Benetzungszeit und Löslichkeit der Tinten		
Untersuchung 3a	Ausführung / Tätigkeiten	Materialien
<p>Benetzungszeit beschriebener und unbeschriebener Papierbereiche <i>Vergleichender Materialtest</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Auswahl der Teststellen. • Die Zeit vom Aufsetzen des Tropfens bis zum Eintreten der Verdunkelung des Tropfenrandes wird gemessen. • Tropfen Wasser, 1µl, auf einen unbeschriebenen Papierbereich setzen. Benetzungszeit stoppen, Bewertungszeitraum 0 s – 240 s (4 min). Mit Filterpapier Restfeuchtigkeit abgautschen. • Tropfen Wasser, 1µl, auf den Grenzbereich Tintenstrich/Papier setzen. Benetzungszeit stoppen: Bewertungszeitraum 0 s – 240 s (4 min). Mit Filterpapier Restfeuchtigkeit abgautschen (Löslichkeitstest). 	<p>Mikropipette (1-10µl) oder kleine Kunststoffspritze (z.B. für Insulin), 1µl demineralisiertes Wasser, Filterpapier, Stoppuhr, Mikroskop, >40fache Vergrößerung, (Auflicht), Leuchttisch oder Leuchtfolie, UV-Strahlung, ~350nm.</p>
Untersuchung 3b	Ausführung / Tätigkeiten	Materialien
<p>Benetzungszeit unbeschriebener Papierbereiche, <i>Klassifizierung der Papiere</i></p>	<p>Anhand der Benetzungszeit (s.o.) wird das unbeschriebene Papier auf seine Absorptionseigenschaften charakterisiert:</p> <ul style="list-style-type: none"> • sehr gut: < 120s / 2 min, • normal: 120s – 240s /2-4 min, • schlecht: > 240s / 4 min. 	
Untersuchung 3c	Ausführung / Tätigkeiten	Materialien / Erläuterungen
<p>Löslichkeit der Tinten <i>Oberflächentest</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Nach dem Einziehen des Wassertropfens von 1µl den Tintenbereich mit Filterpapier abgautschen. • Filterpapier auf gelöste farbige Tintenkomponenten untersuchen. <p><i>oder</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Filterpapierstückchen mit destilliertem Wasser benetzen. • Wasserüberschuss abnehmen. • auf Teststelle im Grenzbereich Tinte/ Papier auflegen. • Filterpapier auf gelöste farbige Tintenkomponenten untersuchen. 	<p>Mikropipette (1-10µl) oder kleine Kunststoffspritze (z.B. für Insulin), demineralisiertes Wasser, Filterpapier ca. 5 x 5 mm, Stoppuhr, Auflichtmikroskop >40fache Vergrößerung.</p>

Tabelle 3: Voruntersuchung Benetzungszeit und Löslichkeit der Tinten

BEWERTUNG BENETZUNGSZEIT UNBESCHRIEBENE UND BESCHRIEBENE PAPIERBEREICHE (3A):

Der Benetzungstest ist dann abgeschlossen, wenn sich das Papier um den aufgesetzten Tropfen herum verdunkelt und es transparent wird. Die Zeit vom Aufsetzen des Tropfens bis zum Eintreten dieser Verdunkelung wird gemessen.

In der Regel erfolgt die Aufnahme von Wasser an den Rändern der Schriftzüge oder des Tintenstrichs erheblich schneller und zwar unabhängig von der allgemeinen Papierqualität. Durch den Tintenfraßschaden grenzen hydrophobe und hydrophile Papierzonen direkt aneinander. Die Benetzungszeit der hydrophilen Schrift angrenzenden Zonen wird in jedem Fall unter der Benetzungszeit unbeschriebener Blattbereiche liegen. Für eine Bewertung der Materialspannungen zwischen unbeschriebenen und beschriebenen Bereichen ist es wichtig, zu erfassen, wie viel mal schneller der Prozess der Benetzung in den abgebauten Bereichen der Cellulose um die Schriftzüge erfolgt. Die Bezugsgröße ist folglich die Benetzungszeit im unbeschriebenen Papierbereich. Diesem zeitlichen Messergebnis wird immer die EINS zugeordnet. Das Messergebnis der Benetzungszeit an den Tintenstrichen wird dazu ins Verhältnis gesetzt. Als ein erster Richtwert kann das Verhältnis 1:20 angesehen werden, vgl. nachfolgendes Beispiel von Messungen aus den Projektversuchen:

Ort	im unbeschrieben Papierbereich	am Tintenstrich
Benetzungszeit	240s	12s
Verhältnis	1 :	20

Tabelle 4: Benetzungszeiten

Ist das Verhältnis der Penetrationszeit des Wassers zwischen unbeschriebenen und beschriebenen Blattbereichen größer als 1:20 sind mechanische Gefährdungen im Tintenbereich und damit auch ein erhöhtes Risiko von Migration löslicher Tintenbestandteile nicht auszuschließen. Der Prozess der Benetzung läuft in den tintennahen Bereichen mehr als 20mal schneller ab als im unbeschriebenen Papier (bei schwer benetzbaren Papieren ggf. sogar um ein vielfaches mehr). Je höher der zweite Wert wird, umso höher sind die Risiken von Rissbildung, kleineren Ausbrüchen oder der Entstehung von Höfen durch die Migration im Schriftbereich.

Bei der Bewertung zu erwartender Materialspannungen ist das Mengenverhältnis von aufgetragener Tinte zur Papierstärke ein weiteres wichtiges zu berücksichtigendes Kriterium. Besonders feine und dünne Briefpapiere (mitunter $\sim 40\text{g/m}^2$) mit einem flächendeckenden Schriftbild sind gegenüber den Risiken der Rissbildung empfindlicher als die in der Regel stärkeren Manuskriptpapiere mit einer vergleichbaren Beschriftungsdichte.

BEWERTUNG BENETZUNGSZEIT UNBESCHRIEBENER PAPIERBEREICHE (3B):

Die Dokumentation und Bewertung des Wasseraufnahmevermögens im unbeschriebenen Papierbereich soll helfen, die entsprechenden Eigenschaften des Schriftträgers zu charakterisieren. Eine Kategorisierung des Benetzungsverhaltens der unbeschriebenen Blattbereiche in *gut*, *normal* und *schlecht benetzbar* ist für die Einstellung des Konditionierungsprozesses von Bedeutung. Je länger diese Bereiche benötigen, Wasser aufzunehmen, desto größer ist die zeitliche Differenz zu den beschriebenen Partien mit Tintenfraßschäden.

Wird ein Papier als *sehr gut benetzbar* eingestuft, dringt der Wassertropfen relativ schnell vollständig und gleichmäßig ein, dieser Prozess ist in weniger als 120 s (2 min) abgeschlossen. Schreibpapiere mit dieser Eigenschaft werden auch mit einem Tintenfraßschaden zu weniger

Materialspannungen im Rahmen ihrer Konditionierung neigen. Die Dauer der Befeuchtung im Zedernholzrahmen kann entsprechend verkürzt angesetzt werden. Man sollte allerdings beachten, dass diese Papiere in der Regel weniger geleimt sind und/oder ein geringes Flächengewicht besitzen. Feine Briefpapiere des 18./19. Jahrhunderts besitzen z.B. solche Eigenschaften. Diese Papiere sind, wenn sie Tintenfraßschäden aufweisen, im befeuchteten, benetzten und nassen Zustand zudem sehr instabil.

Die Bewertung *normal benetzbar* sagt aus, dass der Wassertropfen zum Eindringen mehr als 120s benötigt, der gesamte Prozess aber spätestens nach 240s (2-4min) abgeschlossen ist.

Papiere, die *schlecht benetzbar* sind, nehmen den Wassertropfen erst nach mehr als 240s (4min) auf. Dieses Verhalten kann bei sehr gut geleimten, ggf. auch mit Alaunzusatz, und/oder stark kalandrierten sowie in ihrer Oberfläche verdichteten Papieren auftreten.

BEHANDLUNGSMASSNAHMEN ZUM SCHUTZ DER HANDSCHRIFTEN:

Aus den Ergebnissen der Benetzungstests lassen sich erste Behandlungsempfehlungen für den Prozess der Konditionierung ableiten. Sie betreffen beide Schritte, die Befeuchtung im Zedernholzrahmen bei 80-85 % relativer Luftfeuchtigkeit (rF) und die Benetzung im Anschluss mit Alkohol-Wasser-Lösungen.

Für die Befeuchtung hat sich während des Projektes folgende Ableitung bewährt:

- Benetzungsverhältnis $< 1:20$ = mehr als 90 Minuten Befeuchtung im Zedernholzrahmen bei 80-85% rF mit Beobachtung der tintennahen Papierzonen auf Feuchtigkeitsgradienten.
- Benetzungsverhältnis $> 1:20$ = max. 60 bis 90 Minuten Befeuchtung im Zedernholzrahmen bei 80-85% rF mit Beobachtung der tintennahen Papierzonen auf Feuchtigkeitsgradienten.

Die Benetzung erfolgt mit Ethanol-Wasser-Lösungen. Der Alkoholanteil wird gestaffelt verringert von 80% bis 0% (vgl. Kapitel 1.2).

Zu den Voruntersuchungen der Benetzungszeit und ihrer Bedeutung für den ersten Behandlungsschritt der Konditionierung sind in Zusammenarbeit mit der SABK Stuttgart weitere Untersuchungen geplant. Sie werden ebenfalls in der Zeitschrift *Restaurator* als *Technical Note* publiziert und werden im Anschluss auch hier abrufbar sein, <http://...>

BEWERTUNG LÖSLICHKEIT DER TINTEN (3C):

Die zum Abgautschen verwendeten Filterpapiere aus den Benetzungsuntersuchungen werden unter dem Mikroskop mit einer mindestens 40fachen Vergrößerung auf gelöste und/oder aufliegende Tintenbestandteile im Auflicht und Streiflicht untersucht.

BEHANDLUNGSMASSNAHMEN ZUM SCHUTZ DER HANDSCHRIFTEN:

Die Behandlungsschritte der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung erfolgen für die Handschriften in einem Sandwich aus Paraprint OL60 Vliesen. Sie sorgen für einen zügigen Abtransport löslicher Tintenbestandteile, beugen der Migration im Papiervlies vor und schützen zudem empfindliche Oberflächen der Schriftzüge gegen mechanische Verluste.

1.2. KONDITIONIERUNG

Das Ziel der Konditionierung ist es, Handschriften langsam und gleichmäßig zu befeuchten und zu benetzen. Der Behandlungsteilschritt beugt Rissbildungen vor, die entstehen, wenn tintenfraßgeschädigte Papiere ohne Vorbehandlung, noch trocken, direkt in eine Behandlungslösung gegeben würden. Die erheblichen Materialspannungen zwischen hydrophilen und hydrophoben Bereichen können durch langsame und gleichmäßige Quellprozesse der Cellulosefasern ausgeglichen werden. Zudem wird die Oberflächenspannung des Wasserbades durch ein befeuchtetes und benetztes Blatt besser überwunden und die Behandlungslösung kann gleichmäßig eindringen. Letzteres ist auch für die Wirksamkeit der restauratorischen Behandlung von Bedeutung.

Der Feuchtigkeitseintrag erfolgt in einem ersten Schritt über die Dampfphase. Mit Hilfe einer Klimakammer (s.u.) wird das tintenfraßgeschädigte Papier über einen festzulegenden Zeitraum bei 80 bis 85% relativer Luftfeuchtigkeit (rF) konditioniert. Papier ist ein hygroskopisches Material und besitzt das Bestreben, in ein Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte zu treten. Auf diese Weise kann Feuchtigkeit in die Papierstruktur eingelagert werden. Im Anschluss an die Befeuchtung werden die Handschriften benetzt und dabei der Anteil an Feuchtigkeit im Papier weiter schrittweise erhöht. Die Benetzung erfolgt durch Aufsprühen von Alkohol-Wasser-Lösungen. Mit jedem Sprühvorgang wird der Alkoholanteil gestaffelt verringert. Der Übergang zur Badbehandlung erfolgt danach relativ spannungsfrei.

Ingeborg Fries hat im Rahmen der Diplomarbeit *Erprobung und Einsatz von Befeuchtungs- und Benetzungsmethoden an inhomogen benetzbaren tintenfraßgeschädigten Papieren in Vorbereitung auf eine wässrige restauratorische Behandlung* an der SABK Stuttgart verschiedene Befeuchtungs- und Benetzungssysteme erprobt und Empfehlungen zur Methodik der Konditionierung der Savigny-Handschriften erarbeitet. Vor allem durch eine langsame und damit allmähliche sowie gleichmäßige Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes können Materialspannungen reduziert werden.

1.2.1 BEFEUCHTUNG

Ingeborg Fries (SABK 2006) hat festgestellt, dass viele Schreibpapiere des 18. und 19. Jahrhunderts, Hadernpapiere mit einer Oberflächenleimung, in der Regel nach vier Stunden in der Klimakammer bei 80 bis 85% relativer Luftfeuchtigkeit befeuchtet und danach sehr gut, d.h. spannungsfrei, benetzbar sind.

Die Befeuchtung im Rahmen des Projektes erfolgte im *Zedernholzrahmen*. Diese Klimakammer beruht auf Alan Buchanans *Low-Technology-Humidification-Chamber*.⁵ In dieser Kammer aus Zedernholzrahmen können gleichbleibende Luftfeuchtigkeitswerte über einen längeren Zeitraum gehalten werden. Die größenvariablen Zedernholzwinkel können beliebig große Kammern bilden. Sie sind durch das Auflegen einer Glasscheibe auch gut einzusehen. Auf diese Weise ist ei-

⁵ Für den Behandlungsschritt der Befeuchtung wurden auch andere Methoden untersucht. Es sollten jedoch nur solche zum Einsatz kommen, die den Wassergehalt im Papier sehr langsam erhöhen und in ein Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte bringen sowie eine optische Kontrolle ermöglichen. Alternative Befeuchtungstechniken, beispielsweise auf der Basis von Aerosolen oder im GORE-TEX®-Sandwich, die innerhalb eines kurzen Zeitintervalls relativ hohe Luftfeuchtigkeiten erzielen, sind mit einem zu hohem Risiko von Migrationen verbunden. Bei der Anwendung von Aerosolen kann es an der Blattoberfläche zudem zu einer Anlagerung feiner Wassertropfen kommen, die im Schriftbereich erste unkontrollierte Lösungsprozesse der Tinte und chromatographische Transportvorgänge in unbeschriebene Papierzonen auslösen. GORE-TEX®-Sandwichs erzielen durch das kleine Raumvolumen einen unerwünscht schnellen Anstieg auf hohe Luftfeuchtigkeitswerte und sind zudem nicht einzusehen. Bei beiden Methoden besteht die Gefahr, dass entlang der Tintenaufträge bereits nach kurzer Einwirkungszeit gesättigte Zonen im Papier entstehen, die Wanderungen löslicher Tintenkomponenten in unmittelbar umgebende Papierbereiche auslösen. Vgl. auch Banik, G. und Brückle, I. (im Druck).

ne optische Kontrolle des Befeuchtungsprozesses möglich. Die für die Konditionierung erforderliche Luftfeuchtigkeit von 80 bis 85% stellt sich nach etwa einer Stunde ein. Dafür werden eingelegte Vliesmaterialien und die Wandinnenseiten mit Alkohol-Wasser-Lösungen und/oder Wasser besprüht. Der Kammerinnenraum ist durch die Konstruktion nicht vollständig vom Außenklima abgetrennt. Um das Kammerklima über einen längeren Zeitraum stabil zu halten, muss auch das Holz der Außenseiten regelmäßig benetzt werden.

Bei tintenfraßgeschädigten Handschriften, die zudem ein fortgeschrittenes Schadensstadium aufweisen, müssen bei der Wahl der Befeuchtungsdauer im Zedernholzrahmen die Ergebnisse der Voruntersuchungen, des Benetzungstests und des Löslichkeitstests, berücksichtigt werden. Sehr eng und/oder beidseitig beschriebene tintenfraßgeschädigte Papiere sind gegenüber Rissbildungen und Migrationen besonders gefährdet. Ein fortgeschrittener Abbaugrad der Cellulose in den tintennahen Bereichen ist immer auch ein Hinweis auf abgebaute Tinten mit einem entsprechend höheren Gehalt an löslichen Abbauprodukten.

Durch Tintenfraß entstandene hydrophile Zonen um die Schrift nehmen schneller Feuchtigkeit auf als die unbeschriebenen Bereiche. Auf eine beginnende Wasserdampf-Sättigung weisen Feuchtigkeitsgradienten hin, verdunkelte transparente Bereiche um die Schriftzüge. Sie sind daher erste Anzeichen dafür, dass wasserlösliche Bestandteile der Tinten im Papiervlies transportiert werden können. Der lokal unterschiedliche Wassergehalt in stärker abgebauten und weniger abgebauten Cellulosestrukturen begünstigt über ein Konzentrationsgefälle Migrationen von löslichen Tintenbestandteilen. Hilfreich bei der Ausweisung gefährdeter Papierzonen sind Durchlichtaufnahmen vom Objekt sowie Auswertungsergebnisse aus dem *Evaluationssystem Tinten-auftrag* (vgl. Kapitel 3.2 Dokumentation).

Die Festlegung der Dauer der Befeuchtung basiert auf den Voruntersuchungen zur Benetzungszeit und zur Löslichkeit der Tinten. Bei stärkeren und in ihrer Struktur festeren Hadernpapieren, wie sie z.B. für Manuskripte verwendet wurden, werden die Benetzungszeiten im unbeschriebenen Bereich höher als > 120 s liegen und die Differenz der beiden Messwerte entsprechend größer werden. Diese Papiere benötigen eigentlich eine relativ lange Konditionierungsphase, die Ingeborg Fries mit vier Stunden angibt. Allerdings wird man diese in der Praxis nicht durchführen können, da die Bereiche um den Tintenstrich sehr viel schneller benetzen und die Gefahr der Migration löslicher Tintenbestandteile besteht.

Ausgehend von den Untersuchungen zur Benetzung und ihrer Ergebnisse, hat sich für die Befeuchtung von Hadernpapieren im Zedernholzrahmen folgende Ableitung bewährt:

- Benetzungsverhältnis zwischen unbeschriebenen und beschriebenen Papieren = $< 1:20$, mehr als 90 Minuten Befeuchtung im Zedernholzrahmen bei 80 bis 85% rF mit Beobachtung der tintennahen Papierzonen auf Feuchtigkeitsgradienten.
- Benetzungsverhältnis zwischen unbeschriebenen und beschriebenen Papieren = $> 1:20$, max. 60 bis 90 Minuten Befeuchtung im Zedernholzrahmen bei 80 bis 85% rF mit Beobachtung der tintennahen Papierzonen auf Feuchtigkeitsgradienten.

Für die Befeuchtung kommt eine 2-Propanollösung, 40% (v/v in demineralisiertem Wasser) zum Einsatz. Der Alkoholzusatz verringert die Oberflächenspannung und Polarität des Wassers zugunsten eines verbesserten Penetrationsvermögens in die hydrophilen Papierbereiche. Der Einsatz von 2-Propanollösung, 40% v/v, bei der Befeuchtung macht auch die hydrophoben Schriftbereiche für die Befeuchtung zugänglich. 2-Propanol ist ein Netzmittel mit geringerer Polarität als Ethanol und Wasser. 2-Propanol verringert im Vergleich zu reinem Wasser in der Befeuchtungsphase das Löslichkeitsverhalten gegenüber organischen Komponenten aus der Tinte. Der Feuchtigkeitseintrag erfolgt systembedingt langsam und relativ homogen. (Vgl. dazu Fries und ihre Prozessauswertungen verschiedener Penetrationstests). Die Zugabe von Alkohol in das Be-

feuchtungssystem Zedernholz-Klimakammer stabilisiert zudem über einen längeren Zeitraum das Klima 80-85% rF. Ohne Alkoholzugabe liegen die Maximalwerte des Zedernholzrahmes leicht bei 98% rF.

Für den Prozess der Konditionierung ist die optische Kontrolle durch den Restaurator weiterhin von Bedeutung. Die Ausbildung von Feuchtigkeitsgradienten muss auch nach negativen Ergebnissen aus dem Löslichkeitstest der Voruntersuchungen noch beobachtet werden. Wird ein Ausbluten der Tinten sichtbar, ist es in der Regel zu spät. Auf diese Weise entstehende Hofbildungen bleiben häufig auch nach Abschluss der Behandlung sichtbar und verändern den optischen Eindruck des Schriftbildes. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des Projektes begonnen, mit Testpapieren zu arbeiten, die auf feuchtigkeitsbedingte Lösungsprozesse empfindlich reagieren und diese anzeigen (vgl. Kapitel zur Prozesskontrolle Kapitel 2.1.3). Sie bestanden aus einem Whatmann-Filterpapier und waren mit der Eisengallustinte nach Neevel in einem engen Rautenmuster bedruckt. (Whatmann-Papier No.1, besteht aus reiner α -Cellulose ohne Füllstoffe und ist ungeleimt, Eisengallustinte besteht aus Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.23g, Gummi Arabicum 0.78g). Es war vorgesehen, die Papierqualität den Originalpapieren anzugleichen, dazu ist es im Projektzeitraum nicht mehr gekommen. Ein solches Hilfsmittel wäre für die praktische Arbeit jedoch sehr wichtig. Es besteht an dieser Stelle noch weiterer Forschungsbedarf.

Werden Feuchtigkeitsgradienten entdeckt, sollte die Befeuchtung beendet, die Benetzung der Blätter zeitlich vorgezogen und danach mit der Badbehandlung begonnen werden. Durch den anteiligen Einsatz von Alkoholen zur Befeuchtung kann auch mit einer Verkürzung der Behandlungsdauer im Zedernholzrahmen ein relativ gleichmäßiges Endergebnis der Konditionierung erzielt werden, ohne dass die Handschriften durch Migration und/oder Materialspannungen gefährdet sind. Von einem Abbruch der Behandlung muss abgeraten werden. Das Einbringen von Feuchtigkeit begünstigt den Schadensverlauf bzw. kann ihn erneut katalysieren. Die Calciumphosphat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung muss daher im Anschluss erfolgen. Aus diesem Grund ist die gemeinsame Risikoabwägung mit Sammlungsleitern und wissenschaftlichen Benutzern für oder gegen eine Nassbehandlung von Handschriften auf der Basis der Zustandserfassung und der Ergebnisse aus den Voruntersuchungen wichtig (vgl. Kapitel 3 Aspekte der Informationserhaltung).

KONDITIONIERUNG	
Arbeitsschritt: Befeuchtung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Die Winkel des Zedernholzrahmens in der benötigten Kammergröße aufstellen. • In die Kammer ein Podest z.B. in Form einer umgedrehten Plastikwanne zur Verbesserung der Sicht auf das Objekt einbringen. • Zur Stabilisierung des Kammerklimas Rahmeninnen- und -außenflächen mit demineralisiertem Wasser besprühen bis eine Verdunklung des Holzes eintritt. • Separat das Capillary Matting auf eines der Kunststoffgitter legen. Die 2-Propanollösung gleichmäßig auf der verdichteten Seite des Vlieses versprühen, bis es mit der Lösung gesättigt ist. Das Vlies wenden und mit der unverdichteten faserigen Seite nach oben auf dem Gitter in die Kammer geben. • Zweites Kunststoffgitter als Abstandshalter zum Objekt auf das benetzte Polyestervlies legen. • Ein Klimamessgerät auf das Gitter in die Kammer geben. • Zedernholzrahmen mit der Glasplatte abdecken, über 60 min ein Kammerklima von 80-85% rF einstellen. Dabei regelmäßig die Rahmenaußenseiten mit demineralisiertem Wasser besprühen, um das Kammerklima stabil zu halten. • Bei 80-85% rF die Handschrift auf dem Paraprint OL 60 Viskosevlies und dem Behandlung-Siebrahmen auf das obere Gitter legen. • Zedernholzrahmen wieder abdecken. • Die durch die Voruntersuchung bestimmte Befeuchtungsdauer verkürzt sich, wenn Feuchtigkeitsgradienten an intensiven Tintenaufträgen entstehen. Damit können Migrationen von Tintenbestandteilen in das umgebene Papier vermieden werden. 	<p>Materialien</p> <p>(1) Zedernholzrahmen oder <i>Low-Technology-Humidification-Chamber</i> nach Alan Buchanan, (2) Plastikwanne - Podest, (3) Glasscheibe, (4) Capillary Matting, Polyestervlies mit einer faserigen (nach oben) und einer verdichteten Seite (nach unten), 2-Propanol 40%, demineralisiertes Wasser, 2 Sprühflaschen mit Luftpumpe Ø Düse: 0,4mm, (5) 2 Kunststoffgitter in 1.5 cm Stärke, Auflagefläche und Abstandshalter zwischen Objekt und Capillary Matting, (6) 1 Behandlungs-Siebrahmen, (7) 1 Viskosevlies Paraprint OL 60, Zuschnitt wie Siebrahmeninnenfläche minus 1cm an beiden Seiten, Dehnung des nassen Vliesmaterials beachten. (8) Klimamessgerät, Stoppuhr.</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Behandlungsparameter</p> <p>Behandlungskontrolle: Beweglichkeit des Papiers, es wird flexibler.</p> <p>Behandlungsdauer (Richtwerte): Benetzungsverhältnis < 1:20 = mehr als 90 min Befeuchtung, (bis max. 4 h möglich). Benetzungsverhältnis > 1:20 = max. 60-90 min, Befeuchtung in der Kammer abbrechen wenn Feuchtigkeitsgradienten an den Tintenaufträgen entstehen.</p>

Tabelle 5: Konditionierung – Befeuchtung

1.2.2 **BENETZUNG**

Durch die Befeuchtung im Zedernholzrahmen wurde der Feuchtigkeitsgehalt im Papier angehoben. Die Papieroberfläche kann nun eine Intensivierung des Feuchtigkeitseintrages leichter aufnehmen und Wasser allmählich in das Papier eindringen.

Um die unterschiedliche Absorptionsfähigkeit beschriebener, tintennaher und unbeschriebener Regionen anzugleichen und Verwerfungen zu vermeiden, erfolgt der Wassereintrag mit Alkohol-Wasser-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen.

Als Alkohol wird Ethanol eingesetzt. Ethanol setzt die Oberflächenspannung und Polarität des Wassers herab. Da Ethanol aus einem unpolaren und einem polaren Teil besteht, ist er in der Lage, sich auf der unpolaren Oberfläche der hydrophobierten Papierfasern anzulagern und die Benetzung zu begünstigen (vgl. Banik, G. und Brückle, I. im Druck). Der Wassereintrag erfolgt allmählich durch Aufsprühen von Ethanol-Wasser-Lösungen, beginnend mit einem Alkoholanteil von 80% über 50% und 30% bis zu 0% v/v. Der hohe Alkoholanteil in der Behandlungslösung zu Beginn der Benetzung verlangsamt und homogenisiert die Quellprozesse in den hydrophilen Papierzonen beim Übergang von der feuchten zur nassen Phase. Im letzten Schritt erfolgt die Benetzung ohne Alkoholzusatz. Bei dem Übergang ins Wässerungsbad dringt das Wasser anschließend gleichmäßig und zügig in das gesamte Blatt ein.

Der Prozess der Benetzung ist gut optisch kontrollierbar, denn mit ansteigendem Feuchtigkeitsgehalt verändert sich die Oberflächenerscheinung des Papiers. Durch die zunehmende Streuung des auftreffenden Lichts an der Papieroberfläche und die Veränderung des Brechungsindex durch das im Fasergefüge eingelagerte Wasser erscheint das Papier zunächst *hell und matt*, danach *dunkel und matt* und schließlich *glänzend und teiltransparent*. Die letzte Phase der Konditionierung ist dann abgeschlossen, wenn das gesamte Papiervlies gleichmäßig glänzend sowie nahezu transparent ist und das Blatt mechanisch entspannt auf der Oberfläche des Viskosevlieses Paraprint OL 60 liegt.

Bevor die konditionierte Handschrift in das Wasserbad gegeben wird, erhält sie auch als Auflage ein zuvor befeuchtetes Paraprint OL 60-Vlies. Die Handschrift wird auf dem Siebrahmen im Paraprint-Sandwich in die Badbehandlung gegeben.

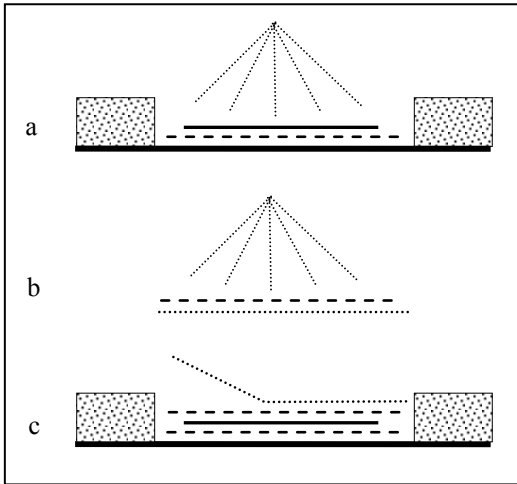
KONDITIONIERUNG	
Arbeitsschritt: Benetzung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Siebrahmen mit Vlies und Handschrift aus der Kammer nehmen. • Das Benetzen erfolgt in vier Phasen mit prozentual abnehmendem Alkoholanteil in der Lösung. • Aufsprühen des 80%igen Ethanol (a). Der Sprühvorgang erfolgt immer gleichmäßig linear über die Horizontale und Vertikale. • Nach jeweils ca. 15 s Penetrationszeit aufeinanderfolgend die 50%ige und 30%ige Ethanollösung aufsprühen. • Abschließend wird das Objekt mit demineralisiertem Wasser besprüht. • Zweites Paraprint-Viskosevlies separat auf einem Siebgewebe benetzen (b). Vlies entspannen lassen, denn mit dem Wassereintrag setzen starke Dehnprozesse ein. • Das benetzte Viskosevlies mit dem Trägermaterial auf das Blatt legen und anschließend das Siebgewebe abziehen (c). 	<p>Materialien</p> <p>(1) Siebrahmen, (2) zweites Viskosevlies Paraprint OL 60, Zugschnitt wie Siebrahmeninnenfläche minus 1cm an beiden Seiten, Dehnung des nassen Vliesmaterials beachten. (3) Siebgewebe als Träger für das Paraprint OL 60, Ethanol (80%, 50%, 30%, 0% v/v), demineralisiertes Wasser, 4 Sprühflaschen mit Luftpumpe, Düse Ø 0.4mm.</p> <p>Aufbau</p> <p>(a) Benetzung der Handschrift im Siebrahmen, (b) Benetzung des zweiten Viskosevlieses, (c) Transfer des benetzten Viskosevlieses auf die Handschrift.</p>  <p>Behandlungsparameter</p> <p>Optische Veränderung der Oberflächenerscheinung: Durch die Verringerung des Brechungsindex des auftreffenden Lichts erscheinen die Papiere zunächst <i>hell und matt</i> danach <i>dunkel und matt</i> und schließlich <i>glänzend und teiltransparent</i>.</p>

Tabelle 6: Konditionierung – Benetzung

1.3. CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG

1.3.1 GRUNDLAGEN DER WÄSSRIGEN BEHANDLUNG

Für die restauratorische Anwendung der wässrigen Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung wurde eine Arbeitstechnik gewählt, bei der geringe mechanische Belastungen auf das Objekt einwirken und die in Bezug auf die Wässerungsvorgänge im Blatt ein homogenes und effektives Behandlungsergebnis ermöglicht.⁶

Es kommt das *Water-Screen-Bathing-Principle* zum Einsatz. Die horizontale Behandlung von Einzelblättern auf einem System aus zwei straff bespannten Siebrahmen, das eine leicht steuerbare Unterdruckerzeugung erlaubt und in dem das Objekt gesichert in einem flachen, es nicht überspülenden Flüssigkeitsfilm liegt, wurde 1986 von Laura J. Stirton auf der *10th Anniversary Conference* des *Institute of Paper Conservation (IPC)* in Oxford vorgestellt (Stirton 1987). Diese Technik ist insbesondere für mechanisch empfindliche Objekte geeignet. Fragile Blätter werden durch die Auflage in der rückseitigen Vertiefung des oberen Siebes über die gesamte Behandlungsabfolge abgestützt und können sicher und in stabilisierter Planlage von einer Behandlungslösung in die nächste transportiert werden. Dieser Aspekt ist sehr wichtig, weil selbst bei leicht durchhängenden Siebgeweben abgebaute Papierbereiche gefährdet sind und leicht Risse sowie Migrationsvorgänge der löslichen Tintenbestandteile entstehen können. Die Siebe werden eigentlich im Offsetdruck verwendet. Sie sind kostengünstig und lassen sich nach individuellen Maßen herstellen.

Die Menge der jeweiligen Behandlungslösung wird beim *Water-Screen-Bathing* so eingestellt, dass das obere der beiden Siebgewebe mit dem aufliegenden Objekt in einem sehr flachen Wasserfilm liegt. Das Objekt wird dabei nicht überspült. Die Diffusionsprozesse werden durch das Auf- und Ab-Bewegen der beiden jeweils mit der Siebseite gegeneinander liegenden Rahmen erzielt. Über das leichte Anheben und Absenken des oberen Rahmens, auf dessen Sieb das Objekt liegt, wird eine Sogwirkung erzeugt. In Lösung gegangene Komponenten aus dem Papier und der Tinte werden auf diese Weise schnell in das Wasser nach unten abtransportiert und können sich nicht innerhalb des Blattes verteilen. Die Sogwirkung ist nicht zu unterschätzen und sollte je nach Beschaffenheit des Objektes entsprechend dosiert eingesetzt werden.

Als Träger bzw. Sandwich-Material wird das Vlies-Material *Paraprint OL 60* angewendet. *Paraprint OL 60* ist ein Viskosevlies mit hoher Kapillarwirkung und einer sehr gleichmäßigen Faserstruktur, die einen homogenen Durchfluss bewirkt. Die Handschrift wird zwischen zwei Vliese gelegt. Ein Vlies aus *Paraprint OL 60* dient bereits im Zedernholzrahmen während der Befeuchtung als Unterlage im Siebrahmen. Nach der Benetzung wird das zweite (zuvor befeuchtete) Vlies auf die Handschrift gelegt. Die Handschrift wird im Sandwich in die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung gegeben. Die *Behandlungseinheit* aus Vlies, Handschrift, Vlies ermöglicht zum einen den sicheren Abtransport löslicher Komponenten nach unten in die Behandlungslösungen und zum anderen ggf. auch nach oben in das aufliegende Vlies und vermeidet unerwünschte Migrationserscheinungen im Papier. Die Behandlungseinheit wird nach der Badbehandlung bzw. ihrer Entnahme aus dem Siebrahmen nicht aufgelöst. Die Handschrift verbleibt im Vlies-Sandwich über die erste Trocknungsphase hinweg. Erst dann lässt sich das Vlies ohne mechanische Belastungen für die Handschrift abnehmen, vgl. Kapitel 1.5 Trocknung.

⁶ Die Rezepte zur Herstellung der Calciumphytat-, der Calciumhydrogencarbonat- und der Gelatine-Lösungen sowie die Bezugsadressen der Chemikalien und der Hilfsmaterialien werden für das Lernmodul extra noch einmal zusammengestellt und sind über die Fortbildungen der Institutionen zu erhalten.

Die Übergänge von einem Bad zum nächsten sind prinzipiell kritische Phasen in Bezug auf die Entstehung von Migration löslicher Tintenkomponenten sowie auf Rissbildungen innerhalb der Schriftzüge. Sie sollten daher so schnell wie möglich erfolgen, um einem Ausbluten sowie einem unregelmäßigen Antrocknen und den damit verbundenen zusätzlichen Materialspannungen vorzubeugen. Die Oberflächenspannungen der einzelnen Behandlungslösungen müssen beim Eintauchen überwunden werden. Sie sind für gut benetzte Handschriften in einem Sandwich und auf einer starren Unterlage weniger risikoreich. Nasses Papier besitzt herabgesetzte Festigkeitseigenschaften (Sugarman und Vitale 1992: 187). Das absorbierte Wasser liegt in den verschiedenen Zonen des tintenfraßgeschädigten Papiers zudem in unterschiedlichen Mengen vor. Ein längeres Verbleiben außerhalb des Bades führt zu einem ungleichmäßigen Antrocknen und den damit verbundenen Risiken einer unkontrollierten Trocknung: Rissbildung und Migrationsneigung noch nicht abtransportierter gelöster Tintenbestandteile.

Am Ende eines jeden Behandlungsschrittes lässt sich der Lösungsüberschuss entlang der Unterseite des Siebrahmens durch vorsichtiges Abwischen mit einem saugfähigen Tuch reduzieren. Das Sieb kann unmittelbar danach in die nächste Behandlungslösung eingelegt werden.

1.3.2 *Wässerung*

Im Rahmen des Projektes wurde sich für eine Wässerung im Anschluss an die Konditionierung und vor der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung entschieden. Ausschlaggebend waren die Endergebnisse. Bei restaurierten Handschriften mit einer Vorwässerung waren weniger Migrationen von löslichen Tintenbestandteilen sowie geringere Farbtonveränderungen des Papiers und der Tinten festzustellen. Eine weiterführende Untersuchung dieser Ergebnisse, auch im Rahmen von Nachhaltigkeitsuntersuchungen zur Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung wird hiermit angeregt, vgl. dazu auch die Untersuchungen von Rebecca Reibke im Kapitel 2.1.1.1.

Eine Wässerung dient allgemein der Reduzierung von sauren Komponenten aus dem Papier und der Tinte. Zu den auswaschbaren Abbauprodukten der Papiere zählen Aldehyde und Carbonyle, zu den Abbauprodukten der Tinte Tannin- und Gallussäurederivate, sowie Schwefelsäure. Alle Komponenten sind in der Regel sauer und katalysieren über das niedrige pH-Milieu hydrolytisch bedingte Abbauprozesse. Die Auswässerung der Abbauprodukte begünstigt die spätere Aufnahme und Einlagerung von Calciumphytat und Calciumcarbonat. Wasserbäder verbessern auch die mechanischen Eigenschaften des gealterten bzw. beschädigten Papiers. Die Faser-zu-Faser-Bindungen werden flexibilisiert und damit das Fasergefüge gefestigt.

Der Behandlungsschritt Wässerung erfolgte mit demineralisiertem Wasser. Es besitzt einen konstanten Reinheitsgrad im Vergleich zu der im Endergebnis doch schwankenden Leitungswasserqualität sowie ein schwach saures pH-Milieu um 5.8 bis 6.5, das sich u.a. positiv auf das Löslichkeitsverhalten von Eisen-Ionen sowie auf den Übergang zum Calciumphytat-Bad mit pH 5.3 auswirkt. Das Bad wird bei Zimmertemperatur durchgeführt, bei ca. 18-20°C.

Die Kontrolle der Wässerung erfolgt über den Anstieg des Leitfähigkeitswertes ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Mit Beginn des Bades liegt der Leitfähigkeitswert bei 0-5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Innerhalb der ersten 5 Minuten der Wässerung eines Blattes steigt der Wert um etwa 5 Einheiten und stagniert schließlich im Bereich von 10-15 μS (bei einem Ausgangswert von 0 μS). Der Behandlungsschritt ist dann abgeschlossen. Erfahrungsgemäß dauert er etwa 10 Minuten. Der Messwert der Leitfähigkeit ist jedoch abhängig von der eingesetzten Lösungsmenge in Relation zur Summe der Konzentration gelöster ionisierter Komponenten aus dem Papier und der Tinte. Vgl. dazu auch Kapitel 2.1.3 Prozesskontrolle.

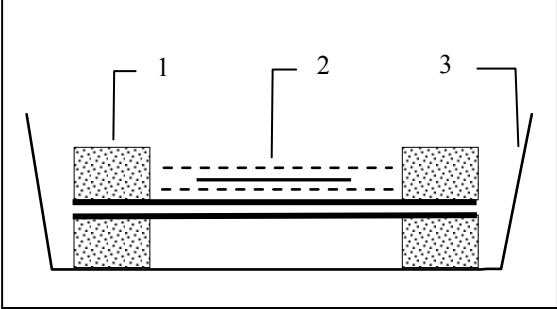
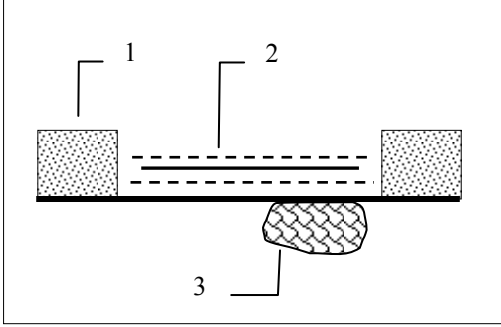
CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	
Arbeitsschritt: Wässerung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Den unteren Wässerungsrahmen mit der Siebseite nach oben in das Wasserbad legen. Den Rahmen dafür allmählich mit der Schmalseite beginnend über eine Längsseite absenken, damit unter der Siebfläche keine Luft eingeschlossen wird. Der Flüssigkeitsspiegel steht auf dem heruntergedrückten Sieb ca. 3mm über dem Siebgewebe und durchzieht später vollständig das aufliegende Vliessandwich. <i>Vorsicht:</i> Das Vliesssandwich darf nicht überspült werden. • Ausgangswert der Leitfähigkeit messen: 0-5µS/cm bei demineralisiertem Wasser. • Konditionierte Behandlungseinheit (2), d.h. Handschrift im Viskosevlies-Sandwich mit Siebrahmen (3) in das Bad geben (4). Den Rahmen dabei ausgehend von der rechten oder linken Schmalseite über die Längsseiten auf den unteren Rahmen allmählich absenken. Der Wasserfilm muss sich gleichmäßig im gesamten Vliessandwich verteilen. <i>Arbeitshinweis:</i> Das Absenken des Rahmens wird an die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme – sichtbar an der optischen Verdunklung der Behandlungseinheit – angepasst. • Wenige gleichmäßige vertikale Bewegungen, erzeugt durch das Anheben und Absenken des oberen Wässerungsrahmens, um einen Unterdruck zu erzeugen, der die gelösten Komponenten herauspült und nach unten ins Wasserbad oder nach oben ins Paraprint OL 60 Vlies abführt. • Wenn der Leitfähigkeitswert stagniert, ist das Bad abgeschlossen. • Herausnehmen des oberen Siebrahmens (1). Entfernen des Wasserüberschusses aus dem Viskosevlies-Sandwich durch das langsame Abwischen der Siebunterseite mit einem weichen saugfähigen Tuch (3). • Zweiten Siebrahmen aus dem Bad entfernen, mit Wasser abspülen und den Wasserfilm mit einem Tuch vollständig aus dem Siebgewebe entfernen. <i>Arbeitshinweis:</i> Vor dem Einlegen des unteren Siebes in das Folgebad muss das relativ dichte Siebgewebe abgetrocknet werden, damit die beim ersten Absenken des Rahmens in das Bad verdrängte Luft unter dem Siebgewebe nicht durch einen Wasserfilm eingeschlossen wird. 	<p>Materialien: zweiter Behandlungsrahmen, demineralisiertes Wasser 18-20°C, Leitfähigkeitsmessgerät, Stoppuhr, weiches saugfähiges Tuch.</p> <p>Aufbau: (1) Siebrahmen für Water-Screen-Bathing (2) Behandlungseinheit, (3) Wässerungswanne.</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Behandlungsparameter <i>Baddauer</i> : ca. 10 min <i>Füllstand</i>: 3 mm über heruntergedrückten Siebrahmen. <i>Bewegungsintervall</i>: wenige gleichmäßige Bewegungen des oberen Siebes. <i>Behandlungskontrolle</i>: Messung der Leitfähigkeit (µS/cm) während des Bades.</p> <p>Entfernen Wasserüberschuss: (1) Siebrahmen, (2) Behandlungseinheit, (3) saugfähiges Tuch.</p> <div style="text-align: center;">  </div>

Tabelle7: Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung – Wässerung

1.3.3 *CALCIUMPHYTAT-BEHANDLUNG*

Für die Behandlung von Tintenfraß wurde am Instituut Collectie Nederland Amsterdam (ICN) und an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart die Behandlungsmethode der wässrigen Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung entwickelt. Der Einsatz von Calciumphytat geht auf Forschungsarbeiten von Dr. Johann G. Neevel (ICN) Mitte der 1990er Jahre zurück (Neevel, 1995a: 143-160, 1999: 87-111, 2000: 125-132, 2002: 74-86). Das Ziel der Behandlung ist die Komplexbildung der katalytisch wirkenden Eisen-Ionen und die Entsäuerung des Tintenbereichs.

Der Behandlungsschritt des Calciumphytat-Bades dient der Inhibierung der katalytischen Aktivität der Eisen-Ionen. Im Rahmen des Projektes wurde die Effektivität der Calciumphytat-Badbehandlung sowie der gesamten kombinierten Behandlung anhand drei verschiedener Faktoren geprüft: Wirksamkeit der Behandlungslösung, Zustand der Cellulose sowie Zustand der Tinte im Vergleich von unbehandelten und behandelten Handschriften. Siehe dazu die Untersuchungsergebnisse von Prof. Dr. Antje Potthast der BOKU Wien, Dr. Oliver Hahn der BAM Berlin sowie Dr. Rebecca Reibke im Kapitel 2 Effektivitätsanalysen. Alle drei Forschungsarbeiten bestätigen die Wirksamkeit der Phytat-Behandlung. Diese Ergebnisse waren die Voraussetzung für die Anwendung der Methode an den Handschriften aus dem Nachlass Friedrich Carl von Savigny.

Zu den praktischen Arbeitsschritten der Behandlung bzw. ihres Ablaufes wurden Grundlagen von Reissland (1999: 113-220) erarbeitet und beschrieben. Die Nassbehandlungstechnik entspricht der Wässerungstechnik des *Water-Screen-Bathing-Principle*.

Die Behandlungsdauer von 20 min basiert auf den Untersuchungen zur Effektivität wässriger Entsäuerungen mit Calciumhydrogencarbonat-Lösungen durch Kolar, Šala, Strlič und Šelih (2005). Die Rezeptur der Calciumphytat-Lösung (Reißland 1999:172-174) wurde im Rahmen des Projektes in ihrer Herstellung etwas verändert: Die Phytinsäure wird vor der Zugabe des Carbonats mit demineralisiertem Wasser verdünnt, indem zur abgewogenen Menge Phytinsäure das gleiche Volumen an demineralisiertem Wasser hinzu gegeben wird. Durch die Verdünnung der Säure lässt sich das Carbonatpulver klumpenfrei auflösen und erleichtert die Herstellung einer klaren Calciumphytat-Lösung. Kristalline Ablagerungen auf Tintenoberflächen durch Calciumphytat wurden unter dem Mikroskop nicht festgestellt.

Zur Kontrolle der Wirksamkeit von Calciumphytat wurde die Leitfähigkeitstitration durchgeführt, vgl. Kapitel 2.1.1.2 ff. Vgl. Rebecca Reibke, *Untersuchungen zur Effektivität der Behandlung und Möglichkeiten der Prozesskontrolle mit analytischen Methoden (Arbeitstitel, erscheint 2008 im Restaurator)* [http://... .](http://...)

CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	
Arbeitsschritt: Calciumphytat-Behandlung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Den unteren Wässerungsrahmen mit der Siebseite nach oben in das vorbereitete Bad legen. Den Rahmen dafür allmählich über eine Längsseite absenken, damit unter der Siebfläche keine Luft eingeschlossen wird. Der Flüssigkeitsspiegel steht auf dem heruntergedrückten Sieb ca. 3mm über dem Siebgewebe und durchzieht später vollständig das auf dem oberen Siebrahmen liegende Vliessandwich. Vorsicht: Das Vliessandwich darf nicht überspült werden. • Die benötigte Lösungsmenge (Siebhöhe + Füllstand 3 mm) muss genau berechnet werden, um das Calciumphytat-Bad entsprechend der Rezeptur einzustellen. Das Bad vor Beginn der Behandlung mit Ammoniumhydroxyd-Lösung auf den pH-Wert 5,3 einstellen. • Unter vollständigem Herabdrücken des unteren Rahmens den zweiten Siebrahmen mit der Behandlungseinheit aus den Vliesen und dem Blatt auf der rechten oder linken Schmalseite auflegen und über die Längsseiten auf das untere Sieb absenken. Die Lösung muss gleichmäßig in das Sandwich eindringen. • Wenige gleichmäßige vertikale Bewegungen, erzeugt durch das Anheben und Absenken des oberen Wässerungsrahmens, um einen Unterdruck zu erzeugen. • Nach 20 min Herausnehmen des oberen Siebrahmens mit der Behandlungseinheit. • Entfernen des Wasserüberschusses aus der Behandlungseinheit durch das langsame Abwischen der Siebunterseite mit einem saugfähigen Tuch. • Zweiten Siebrahmen aus dem Bad entfernen, mit Wasser abspülen und das Siebgewebe gut abtrocknen. 	<p>Materialien Phytinsäurelösung 40%, Calciumcarbonat (Pulver), demineralisiertes Wasser 18-23°C, Ammoniumhydroxyd-Lösung 1.5%, Pipette Wässerungswanne, Leitfähigkeitsmessgerät, Stoppuhr, saugfähiges Tuch.</p> <p>Herstellung der Behandlungslösung Die Calciumphytat-Lösung wurde nach der Standardrezeptur Variante 2 (nach Neevel) auf der Basis von Phytinsäure und pulverisiertem Calciumcarbonat hergestellt. Die Endkonzentration: 1.75mmol/l Calciumphytat, entspricht einer 0.116%igen Phytinsäure. Die Calciumphytat-Lösung hat einen pH-Wert von 3. Das Einstellen der Lösung erfolgt mit 1,5%iger Ammoniumhydroxyd-Lösung auf pH 5.3.</p> <p>Behandlungsparameter Lösungsmenge: Der Flüssigkeitsspiegel der Behandlungslösung bedeckt vollständig die Siebfläche des oberen Siebrahmens mit dem aufliegenden Vliessandwich. Baddauer: 1 x 20 min Bewegungsintervall: max. alle 4 min, dazwischen ruhendes Bad. Behandlungskontrolle: Die Wirksamkeit der Behandlung wurde durch die Analysen von R. Reibke, A. Potthast und O. Hahn bestätigt. Die Kontrolle der Kapazität der Behandlungslösung soll zukünftig auch über einen Mikrotest der Titration erfolgen können.</p>

Tabelle 8: Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung – Calciumphytat

1.3.4 **CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG**

Das Calciumhydrogencarbonat-Bad schließt sich dem Calciumphytat-Bad unmittelbar an. Der Behandlungsschritt dient der Entsäuerung sowie dem Einbringen der alkalischen Reserve und damit einer chemischen Langzeitstabilisierung vor allem der geschädigten Blattbereiche um den Tintenstrich. (Vgl. zum Eintrag von Calcium auch die Untersuchungsergebnisse von Hahn und Potthast zur Anlagerung der Behandlungskemikalien an den Tintenstrich in den Kapiteln 2.1.3 und 2.3).

Die festgelegte Behandlungsdauer und die Mindestkonzentration der Behandlungslösung basiert auf Untersuchungen zur Effektivität wässriger Entsäuerungen mit Calciumhydrogencarbonat-Lösungen durch Kolar, Šala, Strlič und Šelih (2005:184). Die Baddauer beträgt 20 min, die Konzentration: 0.018mol/L $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, die Anwendung erfolgt bei Zimmertemperatur. Im Rahmen des Projektes wurden drei Möglichkeiten der Herstellung von Calciumhydrogencarbonat-Lösungen untersucht und miteinander verglichen, eines Sodawasserbereiters, einer Hochdruckpatrone der GMW Gabi Kleindorfer und eines Calciumreaktors der Firma Aqua Medic Bissendorf. Alle drei Systeme erreichen die vorgegebenen Konzentrationen an Calciumhydrogencarbonat. Sie unterscheiden sich jedoch in der Dauer der Anreicherung und in der hergestellten Menge. Die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten werden in der Zeitschrift Restaurator publiziert (<http://...>).

Für die Tintenfraßbehandlung ist eine Feststellung der Autoren Kolar, Šala, Strlič und Šelih (2005:184) von besonderer Bedeutung: Die Quantität der Carbonatanreicherung durch die Behandlung wird wesentlich vom Ausgangs-pH-Wert des unbehandelten Papiers bestimmt. Nach einem 20 min-Bad in einer 0.018mol/L $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung wurde in Papieren von 1870 mit Harzleimung (pH 5.0 im Extrakt) eine alkalische Reserve von 0.5% Calciumcarbonat erzielt. Das bedeutet, dass bei einem niedrigen pH-Wert die Anreicherung durch parallel stattfindende Neutralisationsprozesse behindert wird. Im Auftragsbereich der Tinte kann der pH-Wert noch wesentlich tiefer liegen als bei harzgeleimten Papieren. Das Auswaschen saurer Komponenten aus der Tinte und dem Papier im Wässerungsbad vor der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung könnte sich daher auch positiv auf den CaCO_3 -Eintrag in die behandelten Papiere auswirken. Inwieweit die Wässerung einen Einfluss auf die Behandlungsergebnisse besitzt, sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen werden.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Calciumhydrogencarbonat-Bades wurde im Rahmen des Projektes auf den Kriterienkatalog zur Qualitätssicherung von Massenentsäuerungsverfahren⁷ zurückgegriffen, siehe Tabelle 15 und vgl. Blüher (2006). Dafür wurden der Behandlung Testpapiere beigelegt, aus Whatman-Filterpapier. Die pH-Messung kann in den Werkstätten als Oberflächen-pH und Kaltextrakt-pH erfolgen, vgl. Kapitel 2.1.3.4 zur Prozesskontrolle des Calciumhydrogencarbonat-Bades.

⁷ Vgl. die *Empfehlungen zur Prüfung des Behandlungserfolgs von Entsäuerungsmaßnahmen für säurehaltige Druck- und Schreibpapiere*, 3. Messtechnik, in: Hoffmann, R.; Wiesner H.- J.: Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken, DIN deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Berlin 2007: 14-20.

CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	
Arbeitsschritt: Calciumhydrogencarbonat-Behandlung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Den unteren Wässerungsrahmen mit der Siebseite nach oben in das Bad legen, unter der Siebfläche darf keine Luft eingeschlossen sein. Der Flüssigkeitsspiegel steht auf dem heruntergedrückten Sieb ca. 3mm über dem Siebgewebe und durchzieht später vollständig das auf dem oberen Siebrahmen liegende Vliessandwich. Vorsicht: Das Vliessandwich darf nicht überspült werden. • Unter vollständigem Herabdrücken des unteren Rahmens den zweiten Siebrahmen mit der Behandlungseinheit auf der rechten oder linken Schmalseite auflegen und über die Längsseiten auf das untere Sieb absenken. • Wenige gleichmäßige vertikale Bewegungen, erzeugt durch das Anheben und Absenken des oberen Wässerungsrahmens. • Nach 20 min Herausnehmen des oberen Siebrahmens mit der Behandlungseinheit. Entfernen des Wasserüberschusses aus dem Viskosesandwich durch das langsame und sorgfältige Abwischen der Siebunterseite mit einem saugfähigen Tuch. • Zweiten Siebrahmen aus dem Bad entfernen, mit Wasser abspülen und das Siebgewebe gut abtrocknen. 	<p>Materialien Calciumcarbonat (Pulver), demineralisiertes Wasser 18-23°C, Kohlendioxid Sodawasserbereiter aus dem Einzelhandel oder Hochdruckpatrone der GMW Gabi Kleindorfer, Calciumreaktor der Firma Aqua Medic Bissendorf, Herco-Anreicherungsanlage.</p> <p>Herstellung der Behandlungslösung Calciumcarbonatlösung Konzentration >0.018 mol/L,</p> <p>Behandlungsparameter <i>Bestimmung der Gesamthärte:</i> Titrimetrisch mit dem Visicolor® Testbesteck zur Bestimmung der Gesamthärte. <i>Baddauer:</i> 1 x 20 min <i>Bewegungsintervall:</i> alle 4 min, dazwischen ruhen des Bad. <i>Behandlungskontrolle:</i> Messung des Oberflächen- und Kaltextrakt-pH-Wertes an mitbehandelten Testpapieren.</p>

Tabelle 9: Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung – Calciumhydrogencarbonat

1.4. GELATINE-BAD

Durch die Abbauprozesse des Tintenfraßes wird die ursprüngliche Leimung des Papiers im Schriftbereich angegriffen. Die wässrige Behandlung wäscht zudem lösliche Leimbestandteile aus. Die Handschriften benötigen deshalb im Anschluss an die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung eine Nachleimung.

Das Nachleimen erfolgt mit Gelatine. Im Rahmen der Projektarbeit wurde eine alkalisch aufgeschlossene niedrigbloomige Gelatine Typ B mit einem pH-Wert von 4,7-5,4 in einer niedrigen Konzentration von 0.15-0.2% verwendet. Die Behandlungsdauer beträgt 1 Minute. Das Einbringen der Gelatine erfolgt im Bad, denn die Handschrift muss im Vlies-Sandwich verbleiben. Die Badbehandlung wurde auch gewählt, weil die Handschriften im nassen Zustand mechanisch sehr empfindlich sind. Eine andere Applikation der Leimung, beispielsweise durch Aufstreichen mit einem weichen Pinsel, kann Tintenpartikel abheben und ggf. auf dem umliegenden Papier verteilen. Im Bad erfolgt der Gelatineeintrag berührungsfrei.

Gelatine ist ein Filmbildner. Der auf den Oberflächen der Papiere entstehende Gelatinefilm ist auch eine Schutzschicht gegen schädigende Einflüsse der Umwelt wie Feuchtigkeitsschwankungen oder Schadstoffe etc. und beugt somit erneuten endogenen Abbaureaktionen vor. In Bezug auf entstehende Tintenfraßschäden besitzt Gelatine durch ihre amphoteren Eigenschaften die Fähigkeit, Metall-Ionen zu binden. Der Einsatz von Gelatine zum Nachleimen unterstützt die Nachhaltigkeit der gesamten Behandlung. Sie ersetzt zum einen die beschädigte bzw. ausgewaschene Leimung und hilft schädigenden exogenen Einwirkungen entgegenzuwirken. Sie beugt zum anderen der erneuten Entstehung von Tintenfraßschäden vor. Die verschiedenen positiven Wirkungen der Gelatine wurden untersucht: Zum Binden von Metall-Ionen siehe Fabienne Meyer (2005) und Sonja Titus (2006), zu Messungen des Berstwiderstandes Gesa Kolbe (2004), zur inhibierenden Wirkung auf saure Bestandteile der Papiere und der Atmosphäre auch Barrett et al. (1995) und Dupont (2002).

Zur Wirksamkeit von Proteinen siehe auch Anke Neumann, *Herstellung und Einsatzmöglichkeiten von kupfer- und eisenbindenden Proteinen. Zukünftige Forschungsansätze im Rahmen der Tintenfraßrestaurierung (Arbeitstitel, erscheint 2008 in der Zeitschrift Restaurator)*, <http://...>.

ENTNAHME DER HANDSCHRIFT IM PARAPRINT-SANDWICH AUS DEM BEHANDLUNGSSIEB

Unmittelbar nach dem Gelatine-Bad muss die Handschrift im Vlies-Sandwich aus der Vertiefung des Siebrahmens herausgenommen werden. Dafür sind die intensiven Adhäsionskräfte zwischen Siebgewebe und Vlies-Sandwich zu überwinden. Das Entnahme-Prinzip beruht auf dem Auflegen eines auf die Innenfläche des Behandlungsrahmens zugeschnittenen *Stempels* aus mehreren Lagen leichter saugfähiger und plan liegender sowie formstabiler Materialien. Der Stempel besteht aus einem fest miteinander verbundenen Stapel Pappen sowie einem Löschkarton und einer Transportpappe. Er muss in der Höhe über das Siebrahmenprofil herausragen. Zuerst wird der Löschkarton auf die Behandlungseinheit gelegt, ihm folgen die Transportpappe und der Stapel. Gemeinsam mit den Materialien wird der Rahmen umgedreht. Die Behandlungseinheit liegt danach auf den Stempelmaterialien. Mit einem weichen saugfähigen Tuch wird im Anschluss von oben die Feuchtigkeit vorsichtig von der Sieboberfläche abgenommen. Das Reduzieren der Feuchtigkeit erfolgt solange, bis das Vlies-Sandwich mit der Handschrift nicht mehr anhaftet. Der Siebrahmen kann danach abgenommen werden. Das Vlies-Sandwich mit der Handschrift wird im Anschluss auf dem Löschkarton und der Transportpappe sicher auf die Trocknungsmaterialien der Stapel-Trocknung abgelegt. Die Behandlungseinheit aus Handschrift und Viskosevliesen muss bis zum Ende der Trocknung bestehen bleiben (vgl. Kapitel 1.5 Trocknung).

CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	
Arbeitsschritt: Gelatine-Bad	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Das Gelatinebad auf 50°C temperieren. Eine zweite Wanne mit temperiertem Wasser unter der Gelatinelösung kann als Wärmequelle dienen. • In das Gelatine-Bad wird nur der obere Siebrahmen mit der Behandlungseinheit gelegt. • Die Lösungsmenge (Füllstand in der Wanne) muss so abgestimmt sein, dass die Behandlungseinheit vollständig überspült wird ohne aufzutreiben. • Siebrahmen mit Vliesssandwich in die Gelatine-Lösung geben. Rahmen wieder ausgehend von einer der Schmalseiten über die Längsseite absenken. Bei der Handhabung ist zu beachten, dass die Handschrift im Sandwich nicht auftreibt. • Nach 1 min Rahmen aus dem Bad entnehmen und abtropfen lassen. • Entfernen des Wasserüberschusses durch langsames sorgfältiges Abwischen der Siebunterseite mit einem saugfähigen Tuch. 	<p>Materialien niedrigbloomige Gelatine, Typ B, 0.15% - 0.2% demineralisiertes Wasser, Verarbeitungstemperatur 50°C bis max. 60°C, 2 Wannen: für Gelatinebad und heißes Wasserbad, Thermometer, Stoppuhr, saugfähiges Tuch.</p> <p>Herstellen der Behandlungslösung Die Herstellung niedrigviskoser Gelatinelösungen kann zeitsparend erfolgen. Die Quellung des Gelatinepulvers (oder Gelatinegranulat) ist abhängig vom Malgrad. Wird Pulver verwendet dauert der Quellprozess in kaltem Wasser nur wenige Minuten. Danach kann gleich heißes Wasser (50°C bis maximal 60°C) zum Lösen und Verdünnen zugesetzt werden.</p>

Tabelle 10: Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung – Gelatine-Bad

CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	
Arbeitsschritt: Entnahme der Handschrift im Paraprint-Sandwich aus dem Behandlungssieb	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Zur Entnahme des Sandwichs aus dem Siebrahmen einen formstabilen Löschkarton und eine Transportpappe auflegen und darauf einen Pappenstapel (a). • Siebrahmen und Stapel mit den Händen umfassen und wenden (b). Die Handschrift im Sandwich liegt nun auf dem Pappenstapel und das Siebgewebe zeigt nach oben. Das Sandwich haftet jedoch fest am Siebgewebe. Mit einem saugfähigen Tuch solange Feuchtigkeit aus dem Siebgewebe entfernen, bis die Haftung nachlässt. • Durch vorsichtiges Anheben des Rahmens entlang einer der Längskanten kann das Ablösen vom Siebgewebe überprüft werden (c). • Die Behandlungseinheit aus Vlies-Sandwich mit Handschrift auf dem Löschkarton und Transportpappe, in starrer Planlage, auf die Materialien der Stapel-Trocknung überführen, vertikale Bewegungen dabei vermeiden. 	<p>Materialien Löschkarton und Transportpappe, Pappenstapel, saugfähiges Tuch.</p> <p><u>Pappenstapel:</u> mit leichten und saugfähigen Pappen, miteinander verbunden, <i>Höhe:</i> doppelte Siebrahmenstärke, <i>Länge und Breite:</i> entspricht der Siebrahmen-Innenfläche.</p> <p><u>Formstabiler Löschkarton:</u> mit gleichmäßigem Feuchtigkeitsaufnahmevermögen, <i>Größe:</i> entsprechend der Rahmeninnenfläche, eine planliegende Pappe zum Transport.</p> <p>Aufbau Löschkarton und Transportpappe (3), Pappenstapel (2), saugfähiges Tuch (4)</p> <div style="text-align: center;"> </div>

Tabelle 11: Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung – Entnahme der Handschrift

1.5. TROCKNUNG

Eine gleichmäßige spannungsfreie Trocknung behandelte tintenfraßgeschädigter Papiere ist – ähnlich wie die Konditionierung – ein komplexer Prozess. Das Ziel sind behandelte *getrocknete* Handschriften, die keine mechanischen Beschädigungen, keine Verwerfungen, keine Verpressungen der charakteristischen Oberflächenstruktur und/oder Benutzungsspuren, keine relevanten Dimensionsänderungen der Blattstärke und Formate sowie kein in sich verzerrtes Schriftbild aufweisen.

Während des Trocknungsvorgangs wird das aus der Behandlung stammende physikalisch gebundene Wasser aus dem Papiervlies allmählich entfernt. Papier reagiert hygroskopisch und ist bestrebt, in einen Gleichgewichtszustand mit der Feuchtigkeit der Umgebungsluft zu treten. Trocknet ein nasses Papierblatt, so gibt es das überschüssige Wasser über die Verdunstung, in Form von Wasserdampf, an die Umgebung ab. Die Voraussetzung ist, dass der Wasserdampfgehalt der Raumluft geringer als der des Papiers ist. Dieser Prozess ist optisch anhand der Oberflächenerscheinung des Papiers zu beobachten: von *glänzend und teiltransparent* über *matt und dunkel* zu *matt und hell* bis zu *weiß und opak*. Sugarman und Vitale (1992:185-190) unterscheiden insgesamt sieben Trocknungsphasen. Für die Tintenfraßbehandlung ist das fünfte Stadium wahrscheinlich ein besonders kritisches. Wesentliche Vorgänge in diesem Trocknungsstadium sind die Ausbildung der Faser-zu-Faser-Bindungen und damit das Verdichten des Papiers. Die Fasern ziehen sich zusammen. Erfolgt dieser Prozess unkontrolliert, resultieren daraus Spannungen, die zu Rissen und/oder irreversiblen Verwerfungen des Faservlieses führen können. Innerhalb eines tintenfraßgeschädigten Blattes liegen in den beschriebenen und unbeschriebenen Bereichen unterschiedliche Wasseraufnahmeeigenschaften und Quellvermögen der Fasern vor. Sie werden von den hydrophilen und hydrophoben Zonen zwischen Schriftbereich, Schriftrandbereichen und unbeschriebenen Bereichen auf engem Raum bestimmt. Entsprechend heterogen ist der Wassergehalt im Papier auch nach der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung. Sie trocknen daher ungleichmäßig. Verläuft die Trocknung eines solchen Blattes jedoch nicht gleichmäßig, kommt es zu Materialspannungen und ggf. auch zu Rissbildungen. In den schneller trocknenden Bereichen werden Faserbindungen allmählich fixiert und das Blatt zieht sich zusammen, während es in den langsamer trocknenden feuchten Bereichen noch gedehnt und mechanisch empfindlich ist. Trocknen diese Bereiche entsprechend zeitversetzt, verbleiben diese Spannungen im Papier. Untersuchungen zu Dimensionsveränderungen haben zudem gezeigt, dass Verwerfungen von Papieren, an den Blattkanten z.B., eher durch schnell ablaufende Trocknungsprozesse entstehen, als bei langsamen und gleichmäßigen. (Nielsen und Priest 1997:26). Folglich werden Rissbildungen und Verwerfungen durch eine langsame gleichmäßige Trocknung reduziert. Das bestätigt auch Mentjes (2006: 49). Der Grund hierfür liegt in der Wasserdampfdiffusion, die bei einer langsamen Trocknung das Konzentrationsgefälle zwischen trocknen und feuchten Bereichen ausgleicht. Die Technik und Dauer der Trocknung sowie die dafür verwendeten Materialien sind daher entscheidende Kriterien.

Darüber hinaus sind die weitestgehende Beibehaltung der Beschaffenheit der Paperoberfläche, historischer Benutzungsspuren und die Rückführung in das ursprüngliche Format bedeutend. Im Savigny-Nachlass finden sich z.B. stärkere und dünnere, gerippte oder veline, handgeschöpfte und maschinell hergestellte Papiere. Sie haben unebene oder kalandrierte Blattoberflächen, besitzen unterschiedliche Formate und Blattstärken, haben charakteristische Benutzungsspuren. Für den Trocknungsvorgang müssen diese Eigenschaften der Papiere berücksichtigt werden und in die Auswahl der Technik und der Trocknungsmaterialien einbezogen werden.

Als Trockentechnik hat sich die *Stapel-Trocknung* mit Gewichten bewährt. Grundlage war u.a. die Publikation von Antoinette Dawn *Use of GORE TEX[®] to Dry Smooth, Calandered and Modern Papers* (1992), worin für die Trocknung von kalandrierten Papieren GORE-TEX[®]-Vlieslaminat, Löschkarton und Wollfilze verwendet wurden.⁸ Durch diese Trocknung *im Stapel* mit den verschiedenen Materialien, die Feuchtigkeit in unterschiedlicher Weise aufnehmen und transportieren können, wird eine relativ gleichmäßige Wasserabgabe ermöglicht. Die Steuerung des Trocknungsverlaufs erfolgt über den Aufbau des Stapels bzw. die Wahl und Anordnung der Trocknungsmaterialien.

Für die Trocknung im Rahmen des Projektes wurde diese Methode von Dawn (1992) etwas adaptiert. Der Stapelaufbau besteht (von außen nach innen) aus zwei Brettern, zwei leicht befeuchteten Wollfilzmatten, zwei GORE-TEX[®]-Vlieslaminaten, den beiden Viskosevliesen Paraprint OL 60 mit der darin liegenden Handschrift. Zum Stapelaufbau vgl. auch die Skizze in der Tabelle 11: Trocknung.

Im Kern des Trocknungsstapels liegt die Behandlungseinheit aus Vliessandwich und Handschrift. Die Viskosevliese müssen an allen vier Seiten ca. 5 cm größer als das Format der Handschrift sein. Nach Untersuchungen von Mentjes verhindern auf der Objektebene eingelegte feuchte Filterpapierstreifen eine unkontrollierte Antrocknung der Blattkanten über die Seitenflächen des Stapels. Anhand von Feuchtigkeitsindikatorpapieren konnte sie nachweisen, dass durch die Maskierung des Randbereiches mit befeuchteten Streifen eine gleichmäßige Trocknung von der Blattmitte bis zu den Blattkanten erzeugt wird. Die Streifen verhindern das seitliche Abtrocknen über die offenporigen Kanten der Blätter zugunsten einer vertikalen Feuchtigkeitsbewegung in die ober- und unterhalb liegenden Stapelmaterialien (Mentjes 2006: 144). Die überstehenden Ränder der Viskosevliese erfüllen die Funktion der befeuchteten Papierstreifen. Paraprint OL 60 besitzt zudem die Eigenschaft, Wasser aus dem feuchten Blatt vertikal von der Papieroberfläche abzutransportieren. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Trocknung ermöglicht. Die mitbehandelten und daher gleichermaßen feuchten Viskosevliese dienen als Feuchtigkeitsbarriere gegen eine schnelle und ungleichmäßige Trocknung. Sie verbleiben über den gesamten Trocknungsprozess in Kontakt mit der Handschrift. In der letzten Trocknungsphase sinkt der Feuchtigkeitsgehalt in der Behandlungseinheit soweit ab, dass die Oberflächenhaftung zwischen Vliesen und Handschrift aufgehoben wird. Erst in diesem Stadium kann sie ohne Risiken mechanischer Beschädigungen aus dem Sandwich genommen werden.

Das GORE-TEX[®]-Vlies lässt Wasser oder Feuchtigkeit aufgrund der mikroporösen Struktur nur in Form von Wasserdampf penetrieren. Während des beginnenden Trocknungsvorgangs steigt die Luftfeuchtigkeit an den Objektoberflächen und wird durch die Membran an die umgebenden Wollfilze abgegeben, die eine hohe Aufnahmekapazität besitzen (Padfield 1999). Zwischen der Umgebungsatmosphäre und den feuchten Materialien wird immer ein Gleichgewicht aufgrund des unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrucks angestrebt (Singer et al. 1991: 103). Um die anfänglichen starken Feuchtigkeitsunterschiede vom Objekt zum Wollfilz zu dämpfen und den Trocknungsverlauf langsam einzuleiten, werden die Wollfilze leicht befeuchtet. Der somit als Feuchtigkeitsspeicher wirkende Wollfilz verzögert in Verbindung mit der GORE-TEX[®]-Membran über einen Zeitraum von ca. 48 bis 60 Stunden eine ungleichmäßige und zu schnelle Wasserdampfabgabe und reguliert den Trocknungsvorgang. Innerhalb dieses Zeitintervalls durchläuft das Papier risikofrei auch das kritische fünfte Trocknungsstadium nach Sugarman und Vitale, in welchem die Faserschrumpfung und damit das Risiko der Rissbildung im Tintenauftrag während der Trocknung am größten sind.

⁸ Neben GORE TEX[®]-Vlieslaminaten wurden auch alternative Materialien getestet. Als Ersatz können GORE-TEX[®]-Laminat von Anton Glaser oder Sympatex-Vlieslaminat von Gabi Kleindorfer verwendet werden.

Die Hilfsmaterialien Viskosevlies Paraprint OL 60 und GORE-TEX[®]-Membran besitzen zwei verschiedene Materialoberflächen. Paraprint OL 60 hat eine glatte und eine leicht angeraute Seite, GORE-TEX[®] eine glatte Teflon- und eine raue Filzseite. Sie können der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit der Handschriften angepasst werden. Für ein kalandriertes Papier nimmt man die glatte Seite des Viskosevlieses und die glatte teflonbeschichtete Seite des GORE-TEX[®] als unmittelbare Kontaktfläche. Entsprechendes gilt für Blätter mit einer strukturierten Oberfläche, die zwischen die rauen Seiten der Materialien gelegt werden. Zudem ergeben sich weitere Abstufungen durch die Kombination von glatten mit rauen Kontaktoberflächen.

Die Wollfilze werden in zwei verschiedenen Festigkeitsgraden verwendet, es gibt sie in einer weicheren und in einer festeren Qualität. Besonders für die erste Phase der Trocknung empfiehlt sich die Verwendung der weichen Filze. Sie gewährleisten zudem den Erhalt der Oberflächenbeschaffenheit, Faltungen etc. eines Blattes.

Der Trocknungsstapel, bestehend aus der Handschrift, den Vliesmaterialien, den Klimamembranen und den Wollfilzen, wird zwischen Bretter gelegt und mit Gewichten beschwert. Aufliegende Gewichte dienen der Erzeugung eines gleichmäßigen Kontaktes zwischen den Trocknungsmaterialien. Werden Handschriften oder andere Objekte allerdings zu sehr beschwert, sind Formatveränderungen sowie ein Verpressen der Oberflächentextur der Papiere nicht auszuschließen. Im Rahmen des Projektes wurde ein Druck von 1.2g/cm² angewendet.

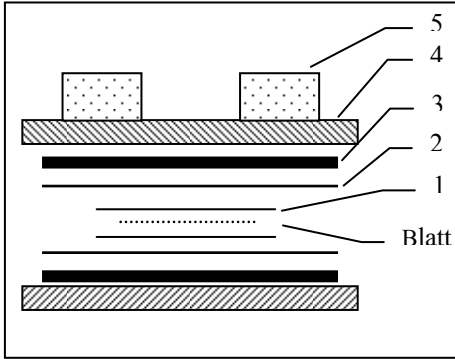
CALCIUMPHYTAT-CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BEHANDLUNG	
Arbeitsschritt: Trocknung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Bereitlegen der Trocknungsmaterialien in der Reihenfolge (von unten nach oben): Brett, leicht befeuchtetes Wollfilze, GORE-TEX®-Vlieslaminat. • Je nach Textur der Handschrift (gerippt oder velin) werden die glatte oder die raue Seite des GORE-TEX®-Laminats der Handschrift zugewandt und weiche oder harte Wollfilze verwendet. • Die Behandlungseinheit mit der Löschkarton und Transportpappe auf das GORE-TEX®-Vlieslaminat legen. Starre Planlage für die Handschrift gewährleisten, starke vertikale Bewegungen vermeiden z.B. durch ein Herüberziehen. • Trocknungsstapel analog zur unteren Seite aufbauen: Zuerst das GORE-TEX®-Laminat, raue oder glatte Seite zum Objekt hin, darauf Wollfilz und Brett. • Gesamten Stapel vorsichtig wenden. Brett, Filz und oberes GORE-TEX®-Laminat abheben und den auf der Behandlungseinheit liegenden Löschkarton entfernen. • Überstehende Ränder der Sandwichvliese Paraprint OL 60 müssen mindestens 5cm betragen, ansonsten zusätzlich 5 cm breite Streifen aus Paraprint, vollständig benetzt, an die Behandlungseinheit legen. • Stapel wieder aufbauen: GORE-TEX®-Laminat, raue oder glatte Seite zum Objekt hin, darauf Wollfilz und Brett. • Oberes Brett mit Gewichten beschweren. • Nach der ersten Trocknungsphase, nach ca. 48 Stunden, Wollfilze wenden. Dabei sollte das Vliessandwich mit der Handschrift so wenig wie möglich bewegt werden: Nur gesamten Stapel wenden. • Die Trocknung ist nach ca. 72 Stunden abgeschlossen. Das Paraprint-Vlies muss sich gut von der Handschrift lösen können. 	<p>Materialien Wollfilze Festigkeit 0.20/weich und 0.40/hart, GORE-TEX®-Laminat oder Sympatex-Vlieslaminat, Bretter, ggf. vier 5 cm breite Paraprint OL 60 Streifen, vollständig benetzt, demineralisiertes Wasser. <i>Hinweise zum Format:</i> Die Trocknungsmaterialien müssen an allen vier Seiten 15 cm größer als die Behandlungseinheit aus Handschrift und Viskosevliesen sein, um eine gleichmäßige Trocknung zu gewährleisten. Vier Gewichte mit jeweils 1250 g.</p> <p>Aufbau (1) Behandlungseinheit, (2) GORE-TEX®-Vlieslaminat oder andere wasserdampfdurchlässige Materialien wie Sympatex-Vlieslaminat (3) befeuchtete Wollfilze (oben und unten), (4) Holzbretter (oben und unten), (5) Gewichte an allen vier Seiten.</p>  <p>Das Diagramm zeigt einen Querschnitt durch den Trocknungsstapel. Von unten nach oben sind folgende Schichten dargestellt: ein Brett (5), ein Wollfilz (4), ein GORE-TEX®-Vlieslaminat (3), die Behandlungseinheit (1) und ein weiteres GORE-TEX®-Vlieslaminat (2). Über dem Vlieslaminat (2) befindet sich ein befeuchtetes Wollfilz (3) und ein Brett (4). Auf dem Brett (4) liegen vier Gewichte (5). Die Behandlungseinheit (1) ist als ein Blatt mit einer gestrichelten Linie in der Mitte dargestellt.</p>

Tabelle 11: Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung – Trocknung

1.6. STABILISIERUNG

Die wässrige Tintenfraßbehandlung einschließlich des Gelatinebades festigt das Fasergefüge der Handschriften und sorgt für eine größere Flexibilität. Allerdings müssen im Anschluss stärker abgebaute Papierbereiche der Zustandsklasse 3 und 4 (nach ICN) lokal mit Faservliesen oder mit Papierergänzungen stabilisiert werden.⁹

Beschädigungen an tintenfraßgeschädigten Handschriften entstehen häufig in auftragsintensiven Schriftbereichen und/oder entlang der mechanisch beanspruchten Blattkanten und Faltungen von Briefen. Sie sind ein Resultat endogener und exogener Faktoren, der Schädigung der Cellulose sowie der Aufbewahrung und Benutzung.

Gefährdete Bereiche lassen sich erfahrungsgemäß gut durch visuelle Untersuchungen auf das Vorkommen intensiver Verbräunungen als Folge des oxidativen und hydrolytischen Abbaus der Cellulose erkennen. Potenziert wird das Schadensrisiko bei deckungsgleichen oder sich überschneidenden Tintenaufträgen. Handschriften sollten zur Schadensprävention daher auch entfaltet und in geeigneten Schutzumschlägen aufbewahrt werden. (Vgl. dazu das Konservierungssystem zur sachgerechten Aufbewahrung und Handhabung in Kapitel 1.7).

Charakteristische mechanische Schäden des zu behandelnden Nachlassbestands sind vereinzelte Ausbrüche in den Schriftzügen innerhalb des Blattes und entlang der Blattkanten, Risse in mechanisch beanspruchten Tintenaufträgen entlang von Brieffaltungen und Haarrisse insbesondere in breiten Tintenlinien.

Die lokale Stabilisierung erfolgt nach Abschluss der Trocknung, nach ca. 72 Stunden. Sicherungsarbeiten an einem noch feuchten Objekt werden aufgrund des relativ schnell einsetzenden Prozesses der offenen und dadurch unregelmäßigen spannungsreichen Trocknung ausgeschlossen. Sie führen ggf. zur Bildung von neuen Rissen im Tintenauftrag. Zudem bestehen mechanische Risiken für die Handschriften, wenn das Paraprint OL 60 Vlies im feuchten Zustand entfernt / abgezogen wird.

Die Bewertung der Authentizität eines Dokumentes wird nach den Untersuchungen von Dr. Gudrun Bromm (siehe Kapitel 3.1) durch ein ganzflächiges Aufbringen eines verstärkenden Faservlieses erschwert. Das Erkennen von feinen Mikromerkmalen einer Handschrift wird z.T. nur erschwert möglich. Ausgehend von diesen Untersuchungsergebnissen werden die Stabilisierungstechniken im Rahmen des Projektes auf lokale Eingriffe beschränkt.

Risse und Ausbrüche signalisieren einen fortgeschrittenen Abbau der Cellulose. Für die lokale Rissicherung und Fehlstellenergänzung muss deshalb eine Methode angewendet werden, bei der die Festigung über die instabilen abgebauten Papierzonen hinaus die unmittelbar angrenzenden intakten Bereiche mit einbezieht, um eine nachhaltige Stabilität zu erzielen. Ausgehend von den Untersuchungen zur Authentizität durch Bromm, sollten Risse einseitig gefestigt werden, um die Fläche der überklebten Schriftzüge gering zu halten. Bei beidseitig beschriebenen Handschriften, bei denen die Schriftzüge nicht deckungsgleich sind, können die Risse jeweils rückseitig geschlossen werden. Ästhetische Belange, beispielweise generell keine lokalen Stabilisierungen auf der Vorderseite anzubringen, sollten dabei zurückstehen. Bei überwiegend eng und deckungsgleich beschriebenen Handschriften sollten die zu stabilisierenden Partien zuvor festgelegt werden.

Für die lokale Riss-Sicherung werden Cellulosefasern (Flachs, Kozu, Mitsumata) eingesetzt. Die Vliese erzielen trotz ihrer geringen Flächengewichte von 2-5g/m² eine gute Stabilität verbunden mit einer hohen Transparenz und damit Lesbarkeit der überklebten Schriftbereiche. Die jeweils eingesetzte Vliesstärke ist abhängig von der Rissqualität. Kurze nicht klaffende Haarrisse wer-

⁹ Reißland B.; Hofenk de Graaff, J.: *Zustandsklassifizierung für Papierobjekte mit Eisengallustintenaufträgen*. ICN-Information Nr. 1, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam (2000).

den ausreichend mit dem 2g/m² starken *Gossamer Tissue* gesichert. Klaffende und lange Risse benötigen im Bereich der Bruchstelle eine stabilere Verstärkung durch die Japanpapiere (Rollpapiere) RK-0 und RK-00 mit 5,0g/m² und 3.6g/m².

Auch für die Ergänzung von Fehlstellen im Schriftbereich wird versucht, die vollständige Überklebung von Schriftpartien zu vermeiden. Um eine zur Blattstärke äquivalente Stabilität zu erzeugen, müssen für die Fehlstellenergänzung Papiere mit einem Flächengewicht von mindestens 30g/m² verwendet werden. Da die dickeren Papiere opak sind, verdecken sie bei einer die Fehlstelle überlappenden Fixierung Teile des Textes und es entstehen Sollbruchstellen im versprödeten Papiervlies entlang der Klebekante. Im Rahmen der Kooperation mit dem Institut für Buchrestaurierung (IBR) der Bayerischen Staatsbibliothek München wurden lokal einsetzbare Ergänzungs- und Sicherungstechniken zu Hilfe genommen.

Für die Fehlstellenergänzung wurde die Methode der Papierintarsie gewählt. Aus Leinenhadern oder α -Cellulose hergestellte Papiere werden mit einem dünnen Japanpapier kaschiert, das rund herum etwas größer als die Intarsie ist. Die überstehenden Japanpapierfasern (s.o.) dienen der Befestigung der Intarsie auf der Handschrift. Die Herstellung wird in der Tabelle 13 beschrieben.

Die Anforderungen an den Klebstoff sind:

- hohe Transparenz, um das Lesen der Schriftzüge zu gewährleisten,
- spannungsfreier Auftrag, um Verwellungen nach dem Trocknen zu vermeiden,
- geringe Penetration, um eine Rückführbarkeit zu ermöglichen,
- gute Verbindung zwischen der Handschriftenoberfläche und dem Stabilisierungsmaterial, um eine Benutzbarkeit herzustellen.

Als Klebstoff wurden verschiedene Qualitäten untersucht und angewendet, darunter ein Klebstoffgemisch aus 3%iger Tylose MH 300 und 3.5%igem Weizenstärkekleister, Mischungsverhältnis 1:1 sowie die reinen Klebstoffe 3%ige Methylcellulose MC 400, 3%ige Tylose MH 300 und 2%ige niedrigbloomige Gelatine, Typ B.

Die Klebstoffe eignen sich zur Stabilisierung von Rissen und Fehlstellen gleichermaßen. Sie sind Standardanwendungen der Papierrestaurierung und die Unterschiede der Endergebnisse sind optisch geringfügig. Ihre Auswahl kann gut von der Beschaffenheit des Schadens und der Originalmaterialien abhängig gemacht werden.

Die dünnen Faservliese erhalten durch die Klebstoffaufträge jeweils eine relativ hohe Transparenz bei guter Haftung, auch auf den dünnen Briefpapieren des Nachlasses. Jedes wässrige Verkleben birgt die Gefahr einer Überdosierung.¹⁰ Der Klebstoff sollte daher prinzipiell sparsam angewendet werden, da es ansonsten in den lokal zu stabilisierenden Bereichen zu Materialspannungen durch den erhöhten Klebstoff- und Feuchtigkeitseintrag sowie zu optischen Verdunkelungen des Papiers kommen kann.

Die Klebstoffe können im Anschluss an die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung auf den getrockneten Papieren eingesetzt werden. Die stabilisierten Bereiche und ihr unmittelbares Umfeld sollten unmittelbar nach der Bearbeitung mit einem nicht anhaftenden Vlies (Hollytex) und einem Löschkarton zur schnellen Aufnahme der Feuchtigkeit abgedeckt und leicht beschwert werden.

Zum Einsatz von Klebstoffen, ihren Möglichkeiten und Grenzen siehe auch Andrea Pataki, *Lokale Stabilisierung von Tintenfraßschäden. Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes traditioneller Klebstoffe* (Arbeitstitel, erscheint im *Restaurator* 2008), <http://...>

¹⁰ Bei unbehandelten Handschriften können wasserhaltige Klebstoffe das Schadensbild Tintenfraß katalysieren und Schwemmränder durch den Auftrag hervorrufen.

STABILISIERUNG	
Arbeitsschritt: Lokale Sicherung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Im ersten Schritt wird untersucht, auf welcher Seite des Blattes die Risse geschlossen werden. Entscheidungskriterien sind die geringst mögliche Überklebung von Schriftzügen und eine optimale Lesbarkeit des stabilisierten Bereichs. • Entsprechend der Rissqualität wird die Stärke des verwendeten Japanpapiers ausgewählt, <i>Vorschläge</i>: kurzer Haarriss bis zu 0.5cm mit Gossamer Tissue, langer Riss ab 0.5cm mit RK-00, klaffender Riss mit RK-00 oder RK-0. • Die Länge des Japanpapierstreifens wird in Anpassung an den Riss manuell zugerissen, siehe Bearbeitungshinweise. • Den gerissenen Japanpapierstreifen ggf. mit einer Pinzette auf den Riss auflegen und mit einem ersten dünnen Klebstoffstrich in der Position fixieren. • Den Klebstoff anschließend mit dünnem Pinsel weiter auf dem zu sichernden Riss sparsam entlang der Risskante, im umgebenden Tintenauftrag und bis in den intakten Papierbereich hinein auftragen. Das aufgelegte Faservlies wird zunächst durch den Klebstoffauftrag sehr transparent. • Die Verklebung mit einem Hollytex-Vlies abdecken und unter geringem Druck anreiben. Darauf anschließend Löschkarton und ein Gewicht legen. • Um das Stabilisierungsergebnis zu kontrollieren, empfiehlt sich der Einsatz eines Leuchttisches oder einer Leuchtfolie durch die auch feine Haarrisse besser zu lokalisieren sind. • Je nach Papierqualität tritt eine leichte bis stärkere Verschleierung des Papierbereiches bzw. Schriftzuges ein. • Auch kleinere Ausbrüche im Schriftbereich oder instabile Bereiche erhalten ausreichend Stabilität durch eine Hinterlegung/ Übervliesung mit RK-00. Für größere Fehlstellen muss abgewogen werden, ob nicht besser ein Ergänzungspapier (Intarsie) eingesetzt werden sollte, siehe Tabelle 13. 	<p>Materialien</p> <p>Japanpapiere: Gossamer Tissue: ca. 2g/m², Fasermaterial Mitsumata und Kozu. RK-00: 3.6g/m², Maschinenpapier, Fasermaterial Mitsumata. RK-0: 5g/m², Maschinenpapier, Fasermaterial Kozu.</p> <p>Klebstoffe: 3%ige Methylcellulose MC 400, 3%ige Tylose MH 300, 2%ige niedrigbloumige Gelatine, Typ B oder 3% Tylose MH 300 und 3.5% Weizenstärkekleister Mischungsverhältnis 1:1. Hollytex-Vlies, Löschkarton, Leuchttisch oder Leuchtfolie, kleine leichte Gewichte z.B. Sandsäckchen mit ca. 2.75g/cm².</p> <p>Bearbeitungshinweise</p> <ul style="list-style-type: none"> • Für ein rationelles Arbeiten sollten die einzusetzenden Faservliese in Form von unterschiedlich breiten Streifen konfektioniert werden. Das Gossamer Tissue kann bereits als Bogenware in Streifen gekauft werden. Die etwas dichteren Maschinenpapiere des RK-0 und RK-00 lassen sich in kleinen Stücken fixiert mit Lineal und Nadel o.ä. in feine Streifen unterteilen. • Im Schriftbereich werden Risse mit dem Klebstoffgemisch und einem dünnen Pinsel durchgeführt. Über einen dünnen Pinsel wird die Gefahr einer Überdosierung der eingesetzten Klebstoffmenge reduziert. • Die Rissüberklebung durch aufgebrauchte stützende Faservliese bezieht die an die Tintenlinien grenzenden intakten Papierzonen ein.

Tabelle 12: Stabilisierung – Lokale Sicherung

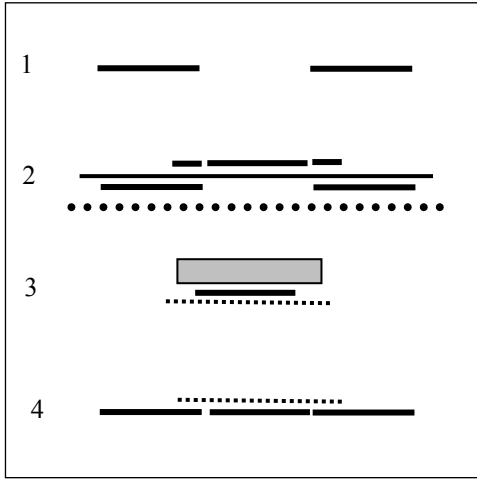
STABILISIERUNG – LOKALE SICHERUNG	
Arbeitsschritt: Ergänzung	
Ausführung / Tätigkeiten	Equipment
<ul style="list-style-type: none"> • Im ersten Schritt wird untersucht, auf welcher Seite des Blattes die Intarsie eingesetzt werden kann. Entscheidungskriterium ist eine möglichst geringe Überklebung von Schriftpartien, um die Lesbarkeit zu gewährleisten. • Entsprechend der Papierstärke, -struktur und -farbe der Handschrift wird ein Ergänzungspapier ausgewählt. Es sind zwei Verfahren zur Anfertigung der Intarsie möglich, als Hilfsmittel dienen Leuchttisch oder -folie: <ol style="list-style-type: none"> 1. Die Konturen der Fehlstelle werden mit einem Stift auf einer aufliegenden Kunststoffolie nachgezeichnet und auf das Ergänzungspapier übertragen. 2. Die Konturen werden direkt von der Fehlstelle auf das Ergänzungspapier übertragen, indem sie z.B. mit einer Nadel auf dem einzusetzenden Papier perforiert werden, siehe Schritt (2) der <i>Papierergänzung</i>. • Die Intarsie wird mit einem dünnen Japanpapier kaschiert, RK-0 und RK-00. Es sollen für die Befestigung rund herum Fasern, ca. 2mm überstehen, siehe Schritt (3) der <i>Papierergänzung</i>. Die Verklebung beschwert austrocknen lassen. • Die Intarsie einsetzen, indem die überstehenden Japanpapierfasern auf der Handschrift fixiert werden, siehe Schritt (4) der <i>Papierergänzung</i>. Die Verklebung unter einem Hollytex-Vlies anreiben, mit Hollytex, Löschkarton beschwert trocknen lassen. • Nach dem Trocknen die Passgenauigkeit der angefertigten Ergänzung überprüfen. 	<p>Materialien Klebstoffe: 3%ige Methylcellulose MC 400, 3%ige Tylose MH 300, 2%ige niedrigbloomige Gelatine, Typ B oder 3% Tylose MH 300 und 3.5% Weizenstärkekleister Mischungsverhältnis 1:1. Hinterlegen der Fehlstellen: RK-00, 3.6g/m², Maschinenpapier, Fasermaterial: Mitsumata, RK-0, 5g/m², Maschinenpapier, Fasermaterial: Kozu Fehlstellenergänzung: Hadernpapiere, velin oder gerippt, ca. 30-55g/m², Handpapiere, Oberflächenleimung mit Gelatine. Hollytex-Vlies, Löschkarton, feiner Kunsthaarpinsel, Leuchttisch oder Leuchtfolie, kleine leichte Gewichte z.B. Sandsäckchen mit ca. 2.75g/cm².</p> <p>Aufbau Papierergänzung (1) Blatt mit Fehlstelle, (2) Aufbau von unten nach oben: Leuchtfolie, Blatt mit Fehlstelle, Kunststoffolie, Ergänzungspapier mit übertragenem Fehlstellenumriss, (3) Intarsie aus Ergänzungspapier mit Japanpapierüberklebung, aufliegendes Gewicht (4) Eingesetzte Intarsie.</p> 

Tabelle 13: Stabilisierung – Ergänzung

1.7. KONSERVATORISCHE ASPEKTE DER AUFBEWAHRUNG UND BENUTZUNG

Zur sicheren Aufbewahrung und Benutzung tintenfraßgeschädigter und restaurierter Handschriften des Nachlasses Friedrich Carl von Savigny sollte ein Mappensystem entwickelt werden, welches ausreichenden Schutz im Magazin und mechanische Stabilität bei der Benutzung gewährleistet.

Der Handschriftenbestand ist in seinem Charakter inhomogen. Er umfasst Schriftstücke in unterschiedlichen Formaten und Umfang, ist auf verschiedenen Papieren geschrieben und von unterschiedlichem Erhaltungszustand. Die Handschriften waren bisher lose in alterungsbeständigen Papierumschlägen, in Autographenmappen und in Schutzkartonagen aufbewahrt. Sie lagern bei einer konstanten Raumtemperatur von 19°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit im Sondermagazin der Bibliothek.

Die Nachteile der bisherigen Aufbewahrungsform liegen vor allem in ihrer Gebrauchsfähigkeit aber auch in der relativen mechanischen Instabilität des bisherigen Mappensystems. Mehrere Objekte liegen mitunter übereinander, auch ungleiche Formate, und es besteht kein ausreichender Schutz gegen ein Verrutschen und gegenseitiges Verkanten.

Die Ziele der Zusammenarbeit mit den Studentinnen Anais Ott und Antje Penz des Studiengangs Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut der SABK Stuttgart waren eine Aufbewahrungs- und Nutzungsverbesserung für Handschriften mit einem fortgeschrittenen Schadensbild, der Tintenfraß- Schadensstadien drei und vier sowie für restaurierte Handschriften.

Die Aufgaben bestanden in der Konstruktion eines Aufbewahrungssystems, dass

- eine risikoarme Benutzung der Objekte ohne Berührung der Originale,
- ein Verringern der mechanischen Instabilität des Aufbewahrungssystems,
- eine indirekte Fixierung der Handschriften zur Vorbeugung gegen Verrutschen ermöglicht sowie
- eine variable Anwendung für Einzelblätter, Doppelblätter sowie für Kombinationen aus Einzel- und Doppelblättern erlaubt.

Die äußeren Schutzkartonagen und die Autographenmappen, die für die Aufbewahrung in der Universitätsbibliothek Marburg charakteristisch sind, sollten beibehalten werden. Die neuen Schutzmaterialien müssen einfach herstellbar und kostengünstig sein.

Im Ergebnis wurde ein Baukastensystem entwickelt, dass je nach Umfang der Handschriften variabel erweiterbar ist. Die Konstruktion besteht aus einem Unterlagekarton, einem Umschlagpapier und einzuheftenden Schutzpapieren. Letztere sind transparent, um nachfolgende Handschriftenseiten nicht vollständig zu verdecken. Als Materialien wurden alterungsbeständige Archivkartone, Naturpapier und Restaurierseidenpapiere ausgewählt. Alle Materialien entsprechen der DIN/ISO 9706, haben einen pH-Wert im wässrigen Extrakt von 7,5 bis 8,0 besitzen einen 3%igen Calciumcarbonatanteil und sind neutral geleimt.

Der Aufbau dieses Systems wurde in einer Plakatserie beschrieben und bildlich dargestellt, vgl. Anais Ott, Antje Penz, Ulrike Hähner, Enke Huhsmann: *Aufbewahrung und Nutzung tintenfraßgeschädigter Handschriften*, <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0005/>.

2 EFFEKTIVITÄTSANALYSEN

Eine weitere Hauptaufgabe des Projektes war der Nachweis der Wirksamkeit der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung gegenüber Tintenfraßschäden. Neben Untersuchungen zur Effektivität der Behandlungslösungen wurden der Zustand der Cellulose sowie der Tinte vor und nach der Restaurierung miteinander verglichen. Die *Effektivitätsanalysen zu den Behandlungslösungen* (Kapitel 2.1) erfolgten durch die Projekt-Mitarbeiterin Dr. Rebecca Reibke. Die *Effektivitätsanalysen zum Zustand der Cellulose* erfolgten extern durch Prof. Dr. Antje Potthast (Kapitel 2.1.3) und die *Effektivitätsanalysen zum Zustand der Tinte* durch Dr. Oliver Hahn von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin (Kapitel 2.3).

Ergänzend zum Projektbericht erscheinen weitere Vortragspublikationen zum Thema der Effektivität (s.u.).

2.1. EFFEKTIVITÄTSANALYSE ZU DEN BEHANDLUNGSLÖSUNGEN

Die Überprüfbarkeit der Effektivität der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung mit Hilfe chemischer Untersuchungsmethoden steht im Zentrum dieses Kapitels. Zielsetzung dieser naturwissenschaftlichen Untersuchungen ist die Aufklärung mechanistischer Aspekte der auf den Schadensverlauf inhibierend wirkenden Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Methode. Ein Verständnis der chemischen Prozesse wird in einem zweiten Schritt im Hinblick auf die restauratorische Umsetzung diskutiert und in Richtung einer für den Restaurator verwertbaren Prozesskontrolle weiter entwickelt. Vgl. dazu auch Rebecca Reibke: *Untersuchungen zur Effektivität der Behandlung und Möglichkeiten der Prozesskontrolle mit analytischen Methoden* (Arbeitstitel, erscheint in der Zeitschrift *Restaurator* 2008), <http://...>

2.1.1 MECHANISTISCHE ASPEKTE

Das Kapitel zu den mechanistischen Aspekten umfasst Untersuchungen zu den Behandlungsschritten *Wässerung*, *Calciumphytat-Bad* und *Calciumhydrogencarbonat-Bad*.

Die Auswertung aller Titrationsdiagramme erfolgt über die Bestimmung der Äquivalenzpunkte und über eine theoretische Beschreibung des Messkurvenverlaufs. Eine theoretische Beschreibung des pH-Titrationskurvenverlaufs, basierend auf den Ausführungen von H. Rilbe [*pH and Buffer Theory: a New Approach*/ H. Rilbe, in *Wiley series in solution chemistry* 1997], wurde in der Zwischenzeit auf die im Rahmen dieser Effektivitätsanalyse aufgenommenen pH Titrationskurven übertragen. Die theoretische Beschreibung des Kurvenverlaufes wurde mit der Zielsetzung vorgenommen, mögliche Bindungen von Metall-Ionen an die Phytinsäure über Veränderungen des Titrationskurvenverlaufes zu detektieren und möglicherweise zu quantifizieren. So sagen beispielsweise H. Bieth et al. [*H. Bieth, P. Jost, B. Spiess, C. Wehrer: Analytical Letters* 22 (3), 703-717 (1989)], dass das Ausmaß der Komplexbildung von Metallionen zum Anteil der Protonen, welche von dem Liganden, also der Phytinsäure, entfernt wurden, in Bezug gesetzt werden kann.

Eine weitere Fragestellung kann, basierend auf diesem Ansatz ebenfalls beleuchtet werden, nämlich die der pH-Abhängigkeit der Metallkomplexbildung. So geben Martin und Evans zu bedenken, dass möglicherweise das Auftreten der Metallkomplexbildung abhängig ist von der Existenz zweifach dissoziierter Dihydrogenphosphatgruppen der Phytinsäure [*C.J. Martin und W.J. Evans; Journal of Inorganic Biochemistry* 27, 17-30 (1986)]. Abbildung 1, S. 53 zeigt die Konzentrationsentwicklung der Phytinsäureanionen als Funktion des pH-Wertes.

2.1.1.1 WÄSSERUNG

Die Untersuchung der Wässerung umfasst die Leitfähigkeitsentwicklung im Bad während des stattfindenden Wässerungsvorganges. Sie dient der Prozesskontrolle. Die Entwicklung der Leitfähigkeit gibt Aufschluss über die Kinetik der aus der Papiermatrix heraus stattfindenden Lösungs- und Transportvorgänge. Sie erlaubt die Feststellung einer optimalen Behandlungsdauer (vgl. Kapitel 2.1.3 Prozesskontrolle).

Im Sinne einer mechanistischen Beschreibung liefert die Untersuchung der Wässerungsbäder mit nasschemischen Verfahren eine Konzentrationsbeschreibung heraus gelöster Celluloseabbauprodukte, anorganischer Säuren und deren Salze. Sie können bezüglich des Ausmaßes und der Eigenschaften der wirkenden Degradationsprozesse ausgewertet werden.

Es erfolgten chemische Analysen von verschiedenen Wässerungsbädern, die aus der Behandlung unterschiedlicher Papiertypen, beschrieben mit verschiedenen Tintenmodifikationen in unterschiedlichen Alterungsstadien resultierten. Beispielsweise wurden mit einer unausgewogenen *Neevel-Tinte*¹¹ beschriebene und drei Tage dynamisch gealterte Whatmanpapiere einer 10 min. Wässerung unterzogen und die Wässerungslösungen anschließend gegen NaOH titriert.

Abbildung 2, S. 54 zeigt die pH Titrationsdiagramme. Man erkennt sowohl in den pH-Titrationsdiagrammen, als auch in den Leitfähigkeits-Titrationsdiagrammen (vgl. Abbildung 3, S. 55) qualitativ unterschiedliche Kurvenverläufe.

Die Auswertung der jeweiligen Titrationsdiagramme erfolgt für die Leitfähigkeitstitrationen über die Bestimmung der kurvencharakteristischen Punkte 1 bis 4 und über eine Abschätzung der Einzelbeiträge der Lösungsbestandteile zur Gesamtleitfähigkeit. Abbildung 4, S. 56 zeigt eine Auswertung der pH-Titrationsdiagramme entsprechend der Bestimmung der zum Erreichen eines pH-Wertes von 7 nötigen OH⁻ Konzentration. Aufgrund des unterschiedlichen Kurvenverlaufes wurde für alle pH-Titrationsdiagramme die Lage des Äquivalenzpunktes auf einen pH-Wert von 7 zunächst vereinfachend festgelegt. Der Gesamtbedarf an OH⁻ ist als Funktion der aufgetragenen Tintenmenge dargestellt und enthält Beiträge ausgewaschener saurer Abbauprodukte, gelöster Salze und durch den Tinteneintrag eingebrachter Säure sowie einen Beitrag von gelöster Kohlensäure. Die Aufschlüsselung der Einzelbestandteile erfolgt über einer der Bestimmung der Pufferkapazität analogen Vorgehensweise¹². Dazu wird zunächst der experimentell gefundene Titrationskurvenverlauf gefittet und anschließend normiert auf die zugesetzte OH⁻ Konzentration im Kehrwert dargestellt. Der sich so ergebende Kurvenverlauf gibt die „Pufferkapazität“ als Funktion des pH-Wertes an.

Das heißt, eine entsprechende Auswertung ermöglicht eine Abschätzung der in Lösung befindlichen pH-aktiven Substanzen im Hinblick auf ihre Konzentrationen und pKs-Werte.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probenpapiere ergab sich (im Sinne einer ersten Abschätzung über die Ermittlung der benötigten OH⁻ Konzentration zum Erreichen des bei pH 7 festgelegten Äquivalenzpunktes) bei einem durchschnittlichen Tintenauftrag von 0.5 g pro Blatt nach einer dynamischen Alterungsdauer von drei Tagen zusammenfassend eine ausgewaschene Gesamtkonzentration saurer Bestandteile von ca. 0.25 mmol. Diese Gesamtkonzentration enthält allerdings noch einen Beitrag gelöster Kohlensäure. Die Charakterisierung der gelösten Säuren beziehungsweise der gelösten Salze kann einen wichtigen Hinweis auf den Ursprung der ausgewaschenen Substanzen geben, wodurch eine realistischere Abschätzung des Gefährdungsgrades

¹¹ Eisengallustinten mit Eisensulfatüberschuss nach Neevel: Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.23g, Gummi Arabicum 0.78g und ausgewogene Eisengallustinte (stöchiometrisch berechnet): Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.7g, Gummi arabicum 0.78g

¹² Rilbe, H.: *pH and Buffer Theory – A New Approach*, in: Wiley Series in Solution Chemistry, 1, Wiley & Sons (1997).

des Papiers ermöglicht wird. Eine im Raum stehende Frage ist die nach der Notwendigkeit des Wässerungsbades, da die beiden nachfolgenden Behandlungsschritte ebenfalls im wässrigen Medium erfolgen. Eine wichtige Funktion dieser Nassbehandlung wäre das Ausspülen migrationsfähiger Metall-Ionen und der für das Papier schädlichen sauren Tintenabbauprodukte vor dem eigentlichen Behandlungs- (Komplexierungs-) Bad. Wie in Abbildung 4, S. 56 anhand der untersuchten Whatmanprobenpapiere dargestellt, ist in der Tat ein deutlicher Auswascheffekt in der vorgeschalteten Wässerung zu beobachten. Es ist aber anzumerken, dass Abbauprodukte aus Leimung, ligninhaltigen Papieren oder anderen Papierbestandteilen bei den untersuchten Whatmanproben nicht auftreten, so dass in Abhängigkeit des untersuchten Papiers ebenso wie des vorliegenden Degradationszustandes der Auswascheffekt in der Realität als wesentlich wirkungsvoller anzunehmen ist. Eine weiterführende Untersuchung der Wässerungslösungen unterschiedlich lange gealterter Probenpapiere auf den Anteil von sauren Abbauprodukten im Waschwasser wäre in diesem Zusammenhang sicherlich sinnvoll.

2.1.1.2 *CALCIUMPHYTAT-BAD*

Die Untersuchung des Calciumphytat-Bades mittels der nasschemischen Verfahren zielt auf ein tieferes Verständnis der im Behandlungsbad stattfindenden sich gegenseitig beeinflussenden Gleichgewichtsreaktionen ab. Dieses Verständnis ist notwendig, um die Effektivität der Behandlungslösung im Sinne der Parameter *Zusammensetzung*, *Konzentrationsbereich* und *pH-Bereich* zu optimieren. Die entscheidenden Schlüsselgrößen sind die Komplexbildungs- und Löslichkeitskonstanten aller im Behandlungsbad vorliegenden Phytatkomplexe und die Kenntnis über die sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration ausbildenden Strukturen.

Eine bezüglich der Effektivität des Calciumphytat-Bades entscheidende Frage ist, ob die Phytinsäure oder das Calciumphytat für die Komplexierung der freien Eisen-Ionen die aktive Substanz ist. Die Beantwortung dieser Frage setzt die Kenntnis der sich ausbildenden Strukturen und Bindungsverhältnisse in den sich gegenseitig beeinflussenden Gleichgewichtsreaktionen voraus.

2.1.1.3 *PHYTINSÄURE*

Die Titrations der reinen Phytinsäure gegen NaOH bilden in diesem Kontext den Ausgangspunkt der Untersuchung. Die Auswertung der Leitfähigkeits-Titrationsdiagramme erfolgt dabei zum einen über die Bestimmung der Äquivalenzpunkte und zum anderen, aufbauend auf dem im Zwischenbericht vom September 2006 vorgestellten Modell, unter Berücksichtigung einer theoretischen Beschreibung des Kurvenverlaufs. Entsprechendes ist für die Auswertung der pH-Titrationsdiagramme in Abbildung 7, S. 59 am Beispiel der Titrationskurve einer 1.75 mmolaren Phytinsäurelösung (entspricht der Konzentration Phytinsäure im Behandlungsbad) gegen 0.5 molare KOH dargestellt. Wie in Abbildung 1, S. 53 dargestellt, kann die Phytinsäure insgesamt zwölf Protonen über einen weiten pH-Bereich abspalten. Die Lage der entsprechenden Dissoziationsgleichgewichte ist über die für die Phytinsäure charakteristischen 12 pK_s-Werte gegeben, die somit auch den pH-Titrationskurvenverlauf bestimmen. Das bedeutet beispielsweise, dass die Phytinsäure in den pH-Bereichen eine größere Pufferkapazität besitzt, in denen mehrere Dihydrogenphosphateinheiten Protonen abspalten. Dieses ist dann der Fall, wenn die Dihydrogenphosphateinheiten ähnliche pK_s-Werte haben. Sind nun durch Metallkomplexierung einige dieser Dihydrogenphosphatgruppen gebunden, so sind diese nicht mehr in der Lage, Protonen in dem für sie charakteristischen pH-Bereich abzuspalten, was dann zu einer Veränderung des Titrationskurvenverlaufes, beziehungsweise der Pufferkapazität in diesem pH-Bereich führt. Ausgangspunkt für die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen zu den Phytinsäuremetallkomplexen ist somit die Untersuchung der Phytinsäure selbst.

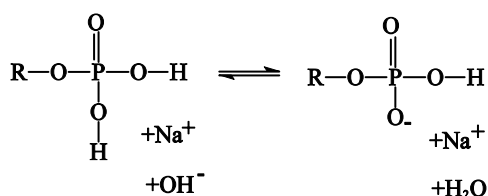
2.1.1.4 CALCIUMPHYTAT

Die Untersuchungen zum Calciumphytatkomplex basieren auf pH- und Leitfähigkeits-Titrations unterschiedlich zusammengesetzter Calciumphytatlösungen gegen NaOH beziehungsweise KOH (vgl. Abbildung 8, S. 60 bzw. Abbildung 10, S. 62). Abbildung 9, S. 61 zeigt ausgehend von den pH-Titrationsdiagrammen die Entwicklung der „Pufferkapazität“ der jeweiligen Calciumphytatlösungen als Funktion des pH-Wertes. Man erkennt eine deutliche Veränderung der „Pufferkapazität“ mit steigendem Calciumcarbonatgehalt, was auf eine Wechselwirkung von Calcium-Ionen mit der Phytinsäure hinweist. Eine Auswertung der Leitfähigkeitstitrationsdiagramme bezüglich der im Kurvenverlauf sichtbaren Äquivalenzpunkte 1 bis 4 ist in Abbildung 11, S. 63 dargestellt. Die dem Kurvenverlauf des Leitfähigkeitstitrationsdiagrammes zugeordneten Teilreaktionen sind:

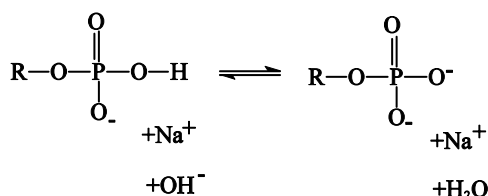
- bis zum Äquivalenzpunkt 1 eine Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe der sechs Dihydrogenphosphateinheiten der Phytinsäure,
- von Äquivalenzpunkt 1-2 eine Verdrängungsreaktion von Calcium-Ionen aus dem Calciumphytatkomplex durch die stärkere Base NaOH (beziehungsweise KOH),
- und von Äquivalenzpunkt 2-4 eine Neutralisationsreaktion der zweiten Dissoziationsstufe der Dihydrogenphosphateinheiten der Phytinsäure.

In Abbildung 11, S. 63 sind die aus der Auswertung von Leitfähigkeitstitrationsdiagrammen unterschiedlich konzentrierter Calciumphytatlösungen und aus theoretischen Überlegungen resultierenden Konzentrationen bezogen auf die Einzelbestandteile der Lösung dargestellt. Auf der x-Achse ist dabei die jeweilige Ausgangskonzentration zugesetzten Calciumcarbonates aufgetragen. Die Konzentrationsbeiträge zur Gesamtzusammensetzung der Lösung sind bezogen auf acht unterschiedliche Spezies dargestellt.

Der in Abbildung 11 unter 2) genannte Punkt beschreibt die erforderliche OH⁻Konzentration der für die Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe der freien Phytinsäure. In den nachfolgenden Gleichungen werden die Reaktionen der Phytinsäure anhand einer Dihydrogenphosphatgruppe repräsentiert. Das Kürzel *R* steht für den nicht dargestellten Teil des Phytinsäuremoleküls.

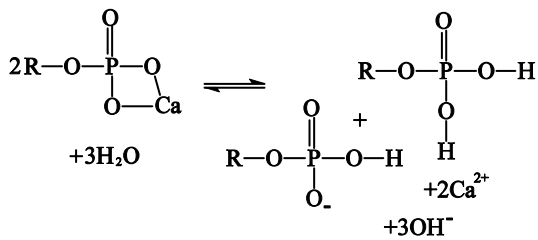


Es wird durch den OH⁻ Verbrauch bis zum Äquivalenzpunkt 1 im Leitfähigkeitstitrationsdiagramm bestimmt. Entsprechend stellt sich die unter Punkt 3) genannte Neutralisationsreaktion der zweiten Dissoziationsstufe der freien Phytinsäure wie folgt dar:



Dieser Beitrag entspricht dem OH⁻ Verbrauch zwischen den Äquivalenzpunkten 2 bis 4 im Leitfähigkeitstitrationsdiagramm.

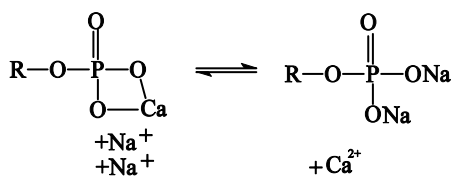
Die in Abbildung 11, S. 63 unter 1) genannte Konzentrationsentwicklung gibt den durch den Lösungsvorgang des zu Beginn undissoziiert vorliegenden Calciumphytatkomplexes induzierten Beitrag zur OH⁻ Bilanz an. Dieses ist schematisch anhand nachfolgender Reaktionsgleichung verdeutlicht.



Das undissoziierte Salz setzt durch den Vorgang der Dissoziation beim Lösen des Calciumphytates in Wasser theoretisch, und hier sehr vereinfachend dargestellt, pro freiwerdendem Calcium-Ion rechnerisch ein Dianion frei. Dieses tritt in Wechselwirkung mit Wasser unter Ausbildung der undissoziierten beziehungsweise einfach dissoziierten Dihydrogenphosphateinheit, wobei OH⁻ Ionen freigesetzt werden. Die Calcium-Ionen tragen in dem betrachteten pH-Bereich < 4.5 nicht zur OH⁻ Bilanz bei, sondern erst im alkalischen Bereich unter Ausbildung von Calciumhydroxid.

Man kann damit aus dem Anfangs-pH der Calciumphytatlösung die theoretische Konzentration an freigesetztem OH⁻ berechnen und somit eine Entsprechung von zugesetztem CaCO₃ zum Titrans NaOH ermitteln. Das heißt, man bestimmt den Titrationsgrad der Phytinsäure, welcher durch Zusatz von CaCO₃ erreicht wird.

Unter Punkt 4) (Abbildung 11, S. 63) ist der NaOH (KOH) Verbrauch angegeben, der einer Verdrängungsreaktion zugeordnet wird. Im Leitfähigkeitstitrationsdiagramm ist das der Bereich zwischen den Äquivalenzpunkten 1 und 2. Folgende Darstellung der Verdrängungsreaktion ist schematisch zu betrachten. Weiterhin ist zu beachten, dass die Ausbildung des nicht dissoziierten Salzes und die Ausbildung der dissoziierten Form wiederum durch eine Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden.



Unter Berücksichtigung der Neutralisationsreaktion bezogen auf die freie Säure, des Beitrags von Calciumcarbonat zur OH⁻-Bilanz und der Verdrängungsreaktion hat man alle zur Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe der Phytinsäure beitragenden Teilprozesse. Daraus lässt sich eine Gesamtkonzentration der Phytinsäure berechnen. Dieses zeigen in Abbildung 11, S. 63 die Punkte 6) und 7). Entsprechend ergibt sich für die Konzentrationsberechnung der für die Neutralisation der zweiten Dissoziationsstufe nötige OH⁻ Bedarf aus der für die Neutralisation der freien Säure und dem Anteil der Verdrängungsreaktion notwendigen NaOH (KOH) Zugabe (vgl. 3) und 4) und bezüglich der Gesamtkonzentration 8).

Die Berechnung der Gesamtkonzentration in Lösung vorliegender Phytinsäure auf Grundlage der Konzentrationsbestimmung der für die Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe notwendigen OH⁻ Äquivalente muss gleich einer entsprechenden Berechnung für die zweite Dissoziationsstufe sein (vgl. Abbildung 11, S. 63, 6), 7) und 8)). Die Punkte 6) und 7) unterscheiden sich in ihrem Beitrag des Calciumcarbonates im Hinblick auf die im Lösungsprozess des undissoziierten Cal-

ciumphytats freigesetzten OH^- -Ionen. Unter Punkt 6) wird der Anteil der in der Verdrängungsreaktion nötigen OH^- Konzentration (Zusatz von NaOH für den Bereich der Verdrängung 4)) von dem Beitrag des durch den Lösungsvorgang 1) erzeugten OH^- Konzentration abgezogen. Das beruht auf der vereinfachten Überlegung, dass beim Lösen des undissoziierten Calciumphytats der Anteil Calciumphytat undissoziiert verbleibt, welcher in der Verdrängungsreaktion detektiert wird. Unter Punkt 7) wird davon ausgegangen, dass die Gesamtkonzentration undissoziiert vorliegenden Calciumphytats beim Lösungsprozess zur OH^- Bilanz beiträgt. Man erkennt, dass die berechneten Gesamtkonzentrationen auf Grundlage der Konzentrationsbestimmung zur ersten beziehungsweise zweiten Dissoziationsstufe der Phytinsäure, für die Punkte 7) und 8) übereinstimmen. Weiterhin erkennt man mit zunehmender Konzentration zugesetzten Calciumcarbonats eine Verringerung der sich ergebenden Gesamtkonzentration der Phytinsäure (vgl. 7) und 8)). Daraus errechnet sich der Anteil ausgefallenen Calciumphytats. Für den Bereich der Verdrängungsreaktion kann man von der Ausbildung einer im Dissoziationsgleichgewicht vorliegenden undissoziierten Calciumphytatstruktur ausgehen.

Bei dieser Modellvorstellung handelt es sich um ein sehr vereinfachtes Bild. Man kann allerdings auf Grundlage des Modells folgende Arbeitshypothesen formulieren:

- Calciumphytat liegt im pH-Bereich < 3 vollständig dissoziiert vor.
- Im pH-Bereich der Verdrängungsreaktion von ungefähr 4 – 5.5 (das entspricht dem pH Bereich des Behandlungsbades) liegt Calciumphytat undissoziiert vor.
- Die Anbindung des Calcium-Ions geschieht an das Dianion (Martin und Evans¹³). Der OH^- Verbrauch für die Verdrängungsreaktion wird zur Hälfte der Konzentrationsbestimmung der ersten Dissoziationsstufe und zur anderen Hälfte der Konzentrationsbestimmung der zweiten Dissoziationsstufe zugerechnet. Die Auswertung der Leitfähigkeits-Titrationsdiagramme über die Bestimmung der Äquivalenzpunkte erlaubt weiterhin Aussagen zum Löslichkeitsprodukt sowie zu Komplexstöchiometrien des Calciumphytatkomplexes in Abhängigkeit der Badzusammensetzung.

Die hinsichtlich der inhibierenden Wirksamkeit des Calciumphytats gegenüber freien Eisen-Ionen entscheidende Frage ist die der Bindung des Eisens im Calciumphytatkomplex. Dabei ist die Kenntnis der Bindungsform und damit Bindungsstärke und der sich dabei ausbildenden Strukturen notwendig. Dieses führt zurück zu der Fragestellung bezüglich der eigentlich wirksamen Komponente im Calciumphytat-Bad. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Phytinsäurebeziehungsweise Calciumphytat-Lösungen mit Eisensalzen versetzt und titriert.

2.1.1.5 EISENPHYTAT

Die Abbildung 12, S. 64 und Abbildung 13, S. 65 zeigen exemplarisch einen Ausschnitt der durchgeführten Messungen zu den Eisenphytatlösungen.

Abbildung 12, S. 64 zeigt pH-Titrationsdiagramme für die Titration reiner Phytinsäure versetzt mit Eisen(III)-sulfat in unterschiedlichen Konzentrationen titriert gegen KOH.

Abbildung 15, S. 67 zeigt Leitfähigkeits-Titrationsdiagramme von mit Eisen(III)-sulfat versetzten Phytinsäurelösungen titriert gegen KOH.

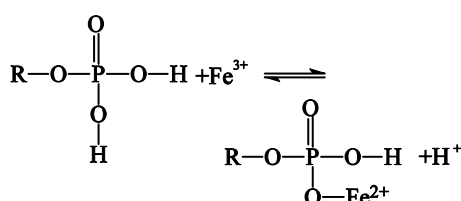
Man erkennt im Falle der pH-Titrationsdiagramme keine so deutliche Änderung des pH-Titrationsverlaufes wie sie beispielsweise für Calciumphytatlösungen zu beobachten war.

Allerdings zeigt sich mit steigender Eisen(III)-salzzugabe eine deutliche Verschiebung des Gesamtkurvenverlaufes nach rechts, also zu höheren KOH Konzentrationen. Ebenso ist eine Erniedrigung des Anfangs-pH-Wertes bei Eisen-(III)-salzzugabe zu beobachten.

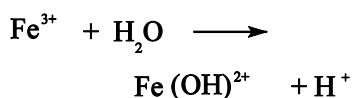
¹³ Martin, C. J.; Evans, W. J: *Phytic Acid-Metal-Ion Interactions, II., The Effect of pH on Ca(II) Binding*, Journal of Inorganic Biochemistry 27 (1986): 17-30.

Die Leitfähigkeits-Titrationsdiagramme zeigen mit steigender Eisen-(III)-salzzugabe eine Verschiebung des charakteristischen Punktes 1 (Kurvenminimum) nach rechts. Dieser entspricht der zur Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe der Phytinsäure nötigen OH^- Konzentration. Für mit Eisen(II)-salzen versetzte Phytinsäure-Lösungen zeigt sich ebenfalls eine Erniedrigung des Anfangs-pH-Wertes im Vergleich zu den entsprechenden reinen Phytinsäure-Lösungen. Allerdings ist der Effekt auf die Verschiebung des charakteristischen Punktes 1 im Leitfähigkeits-Titrationsdiagramm (hier nicht dargestellt) nicht so deutlich. Ein Vergleich ist in Abbildung 14, S. 66 dargestellt.

Diese Beobachtung gibt einen Hinweis auf die Bindung des Eisens an die Phytinsäure gibt. Es sind prinzipiell zwei Reaktionen der Eisensalze möglich. Zum einen die Komplexierung der Eisen-Ionen an die Phytinsäure, wodurch Protonen freigesetzt würden und die pH-Erniedrigung erklärt wäre:



Zum anderen ist eine Reaktion der Eisensalze mit Wasser denkbar:



Beide Reaktionen erklären die Erniedrigung des Anfangs-pH-Wertes der mit Eisensalzen versetzten Phytinsäurelösungen. Ein zusätzlicher Säureeintrag, welcher zu einer Verschiebung des charakteristischen Punktes 1 im Kurvenverlauf der Leitfähigkeits-Titrationsdiagramme führt, kann über eine Bindung des Eisen-Ions an eine zweifach deprotonierte Dihydrogenphosphateinheit oder über die Wechselwirkung der Eisen-Ionen mit Wasser unter Ausbildung einer Eisenhydroxidstruktur erklärt werden. Somit ist es denkbar, dass Eisen(II)-Ionen mit der Phytinsäure unter Freisetzung eines Protons je Dihydrogenphosphateinheit in einer Wechselwirkung stehen, was zu keiner Verschiebung des charakteristischen Punktes 1 im Leitfähigkeits-Titrationsverlauf führt, wohingegen die Eisen(III)-Ionen zusätzlich entweder unter Freisetzung eines weiteren Protons mit einer Dihydrogenphosphateinheit reagieren oder eine Reaktion mit Wasser unter Ausbildung einer Eisenhydroxidstruktur eingehen.

2.1.1.6 CALCIUMPHYTAT VERSETZT MIT EISENSALZEN

Die Abbildung 15, S. 67 zeigt pH-Titrationsdiagramme von mit Eisen(III)-salzen versetzten Calciumphytat-Lösungen. Wie schon im Falle der mit Eisen(III)-salzen versetzten Phytinsäurelösungen erkennt man einen zusätzlichen Säureeintrag, welcher zu einer zunehmenden Verschiebung des Titrationskurvenverlaufes nach rechts mit steigender Eisensalzzugabe führt. Eine Veränderung des Titrationskurvenverlaufes, wie sie für die pH-Titrationskurven der Calciumphytat-Lösungen mit zunehmendem Calciumcarbonatzusatz zu beobachten war, ist hier nicht zu erkennen.

In Abbildung 16, S. 68 sind Leitfähigkeitstitrationsdiagramme für die Titration von mit Eisen(III)-sulfat versetzten Calciumphytat-Lösungen gezeigt. Auch hier ist der steigende Säureeintrag durch den Zusatz von Eisensalzen erkennbar, welcher sich in einer Vergrößerung des Berei-

ches bis zum charakteristischen Punkt 1 im Kurvenverlauf niederschlägt. Weiterhin ist erkennbar, dass mit steigender Eisensalzzugabe der Bereich der Verdrängungsreaktion, also der Bereich zwischen den Punkten 1 und 2 zunimmt; weiterhin nimmt der Bereich für die Neutralisation der zweiten Dissoziationsstufe, zwischen den Punkten 2-4, ab. Die Berechnung der noch in Lösung befindlichen Phytinsäurekonzentration ist entsprechend Abbildung 11, S. 63 für die mit Eisensalzen versetzte Calciumphytat-Lösung in Abbildung 17, S. 69 gezeigt. Die berechnete Phytinsäurekonzentration ist dabei dargestellt als Funktion der Gesamtkonzentration zugesetzter Metall-Ionen. Die Konzentrationsberechnungen für die Calciumphytat-Lösungen (grün) zeigen die Berechnung basierend auf der ersten und der zweiten Dissoziationsstufe der Dihydrogenphosphateinheiten (vgl. Abbildung 11, Punkte 7 und 8). Die Berechnungen der noch in Lösung befindlichen Phytinsäurekonzentration der mit Eisensalzen versetzten Calciumphytat-Lösungen basieren auf der Konzentrationsberechnung für die zweite Dissoziationsstufe der Dihydrogenphosphateinheiten. Es ist für die mit Eisensalzen versetzten Calciumphytat-Lösungen zu erkennen, dass der Calciumphytatkomplex mit Eisen-Ionen reagiert. So verringert der Zusatz von Eisen-Ionen die Phytinsäurekonzentration in Lösung. Dieses kann so gedeutet werden, dass Eisen-Ionen in den Calciumphytatkomplex eingebunden werden, was die Löslichkeit des entstehenden Komplexes in ähnlicher Weise herabsetzt, wie dieses für reine Calciumphytatkomplexe beobachtet worden war.

Die Zusammensetzung der Calciumphytat-Lösungen, welche mit Eisensalzen versetzt wurden, entspricht der Behandlungsbadzusammensetzung. Man kann also davon ausgehen, dass das Behandlungsbad Eisen-Ionen zu binden vermag. Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, weist der Calciumphytatkomplex des Behandlungsbades ein Calcium/Phytinsäure-Verhältnis von etwas über 2:1 auf. Das heißt, ein Mechanismus, der Eisen-Ionen aus dem Behandlungsbad entfernt, verläuft über die Ausbildung eines Mehrkernigen Komplexes, d.h. über Ausfällung der Eisen-Ionen. Die Wirksamkeit der Phytinsäure gegenüber Eisen-Ionen in Bezug auf die Inhibierung der Hydroxylradikalbildung durch Chelatbildung bezieht sich auf die Ausbildung von 1:1 Phytinsäure: Eisenionen-Komplexen (Jean Blair Smith, Joanne C. Cusumano and Charles F. Babbs; Free Rad. Res. Comms., Vol.8, No 2, pp.101-106). Inwieweit die Chelatisierung im Behandlungsbad stattfindet ist nicht geklärt.

2.1.1.7 CALCIUMHYDROGENCARBONAT-BAD

Für die Bestimmung der Effektivität der Calciumhydrogencarbonat-Behandlung ist, wie auch für die davor notwendigen Behandlungsschritte, eine genaue Charakterisierung der Behandlungslösung erforderlich. Die Untersuchungen zum Calciumhydrogencarbonat-Behandlungsbad wurden in weit geringerem Ausmaß angelegt als die Untersuchungen zum Calciumphytat-Bad, da dieser Behandlungsschritt in seiner Wirksamkeit schon weitreichender erforscht ist. So existiert ein Normenkatalog, welcher den Erfolg der Behandlung abfragt (vgl. Tabelle 14 Prozesskontrolle und Fußnote 16).

2.1.2 ABBILDUNGEN

Nachfolgend werden die 17 Abbildungen zum Teil mit Messdaten und Auswertungen dargestellt. Auf diese Diagramme wurde sich im Textteil in der Hauptsache bezogen.

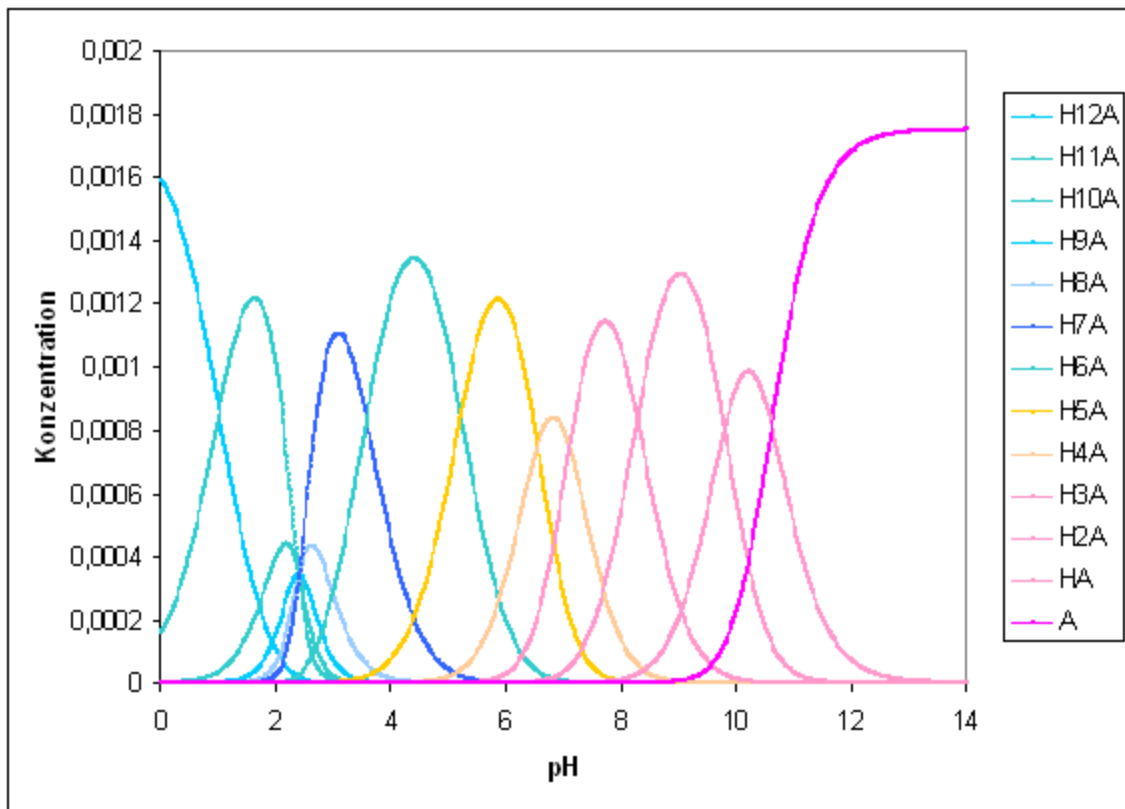


Abbildung 1 Darstellung der Konzentrationsentwicklung der unterschiedlichen Phytinsäure Dissoziationsprodukte als Funktion des pH-Wertes. Dabei wird mit H12A die undissoziierte Phytinsäure beschrieben, mit H11A bis H6A die Formen der einfach dissoziierten Phytinsäure und mit H5A bis A die Formen der Phytinsäure, welche zweifach dissoziierte Dihydrogenphosphatgruppen enthält. Die verwendeten pK_s -Werte lauten: $pK_s1 = 1.0$, $pK_s2 = 2.4$, $pK_s3 = 2.4$, $pK_s4 = 2.4$, $pK_s5 = 2.4$, $pK_s6 = 3.6$, $pK_s7 = 5.2$, $pK_s8 = 6.53$, $pK_s9 = 7.1$, $pK_s10 = 8.3$, $pK_s11 = 9.8$, $pK_s12 = 10.6$. Die verwendeten pK_s -Werte weichen von vorliegenden Literaturdaten ab [C.J.Martin und W.J.Evans; *Journal of Inorganic Biochemistry* 27, 17-30 (1986)].

Man erkennt, dass erst ab einem pH-Wert größer 4 zweifach dissoziierte Dihydrogenphosphatgruppen vorliegen. Unter der Annahme, dass die Metallkomplexierung von der Existenz zweifach dissoziierter Dihydrogenphosphateinheiten abhängt [C.J.Martin und W.J.Evans; *Journal of Inorganic Biochemistry* 27, 17-30 (1986)], wird die mögliche Bedeutung des pH-Wertes für die Effektivität des Calciumphytat-Behandlungsbades deutlich.

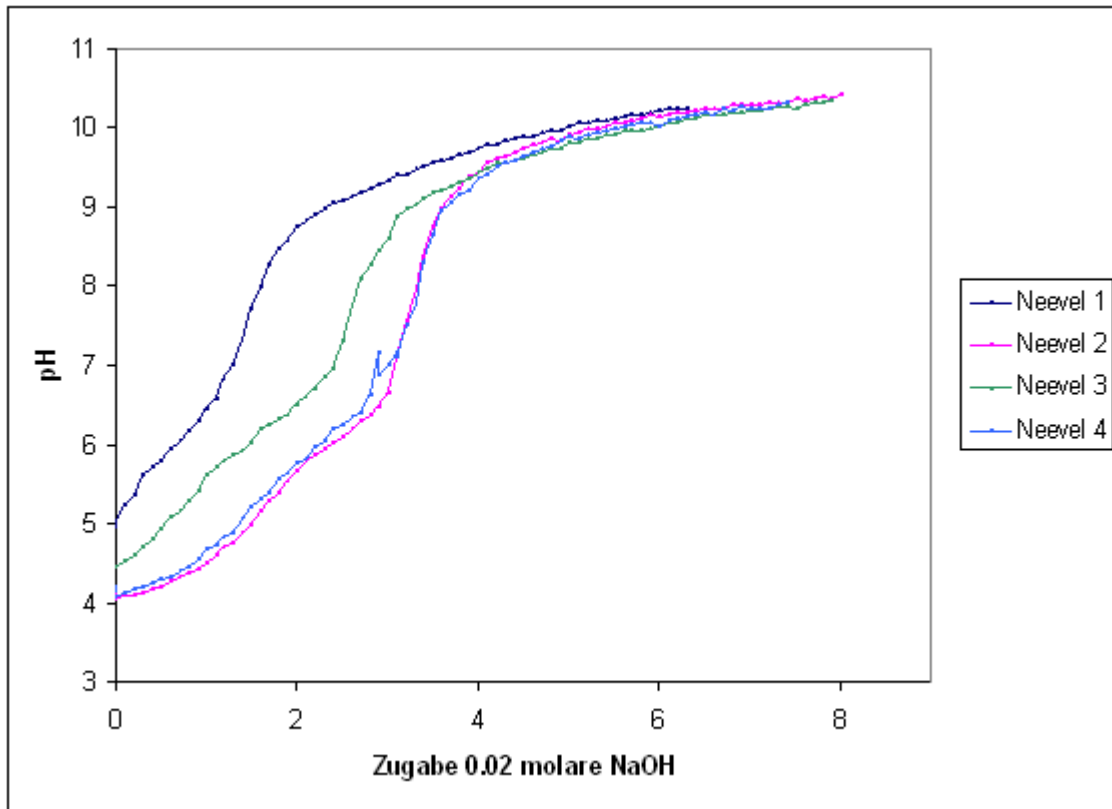


Abbildung 2 pH-Titrationsdiagramme von Wässerungslösungen gegen 0.02 molare NaOH. Bei den gewässerten Proben handelt es sich um Whatmanpapiere, welche mit einer Neeveltinte bedruckt und anschließend gealtert wurden (Beschreibung siehe Text).

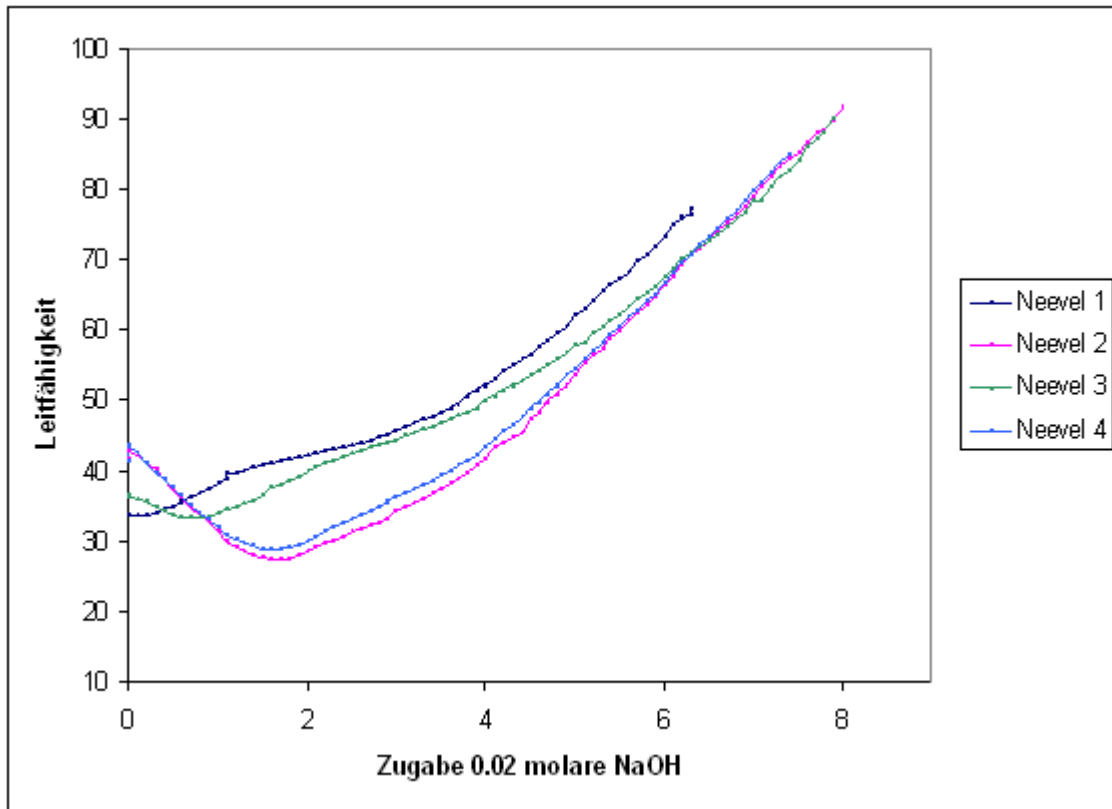


Abbildung 3 Leitfähigkeits-Titrationsdiagramme von Wasserungslösungen gegen 0.02 molare NaOH.
Bei den gewässerten Proben handelt es sich um Whatmanpapiere, welche mit einer Neeveltinte bedruckt und anschließend gealtert wurden (Beschreibung siehe Text).

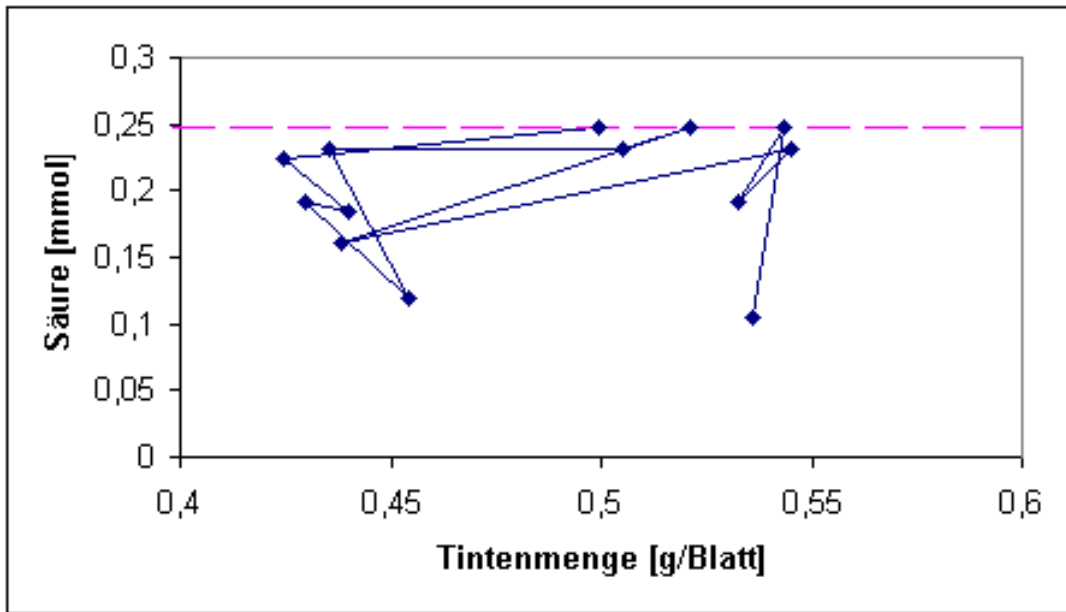


Abbildung 4 Aus den pH-Titrationskurven von Wässerungsbädern (s.o) errechneter OH Bedarf bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7. Bei den gewässerten Probenpapieren handelt es sich um mit den im Rahmen der Arbeit verwendeten Tintenmodifikationen bedruckte Whatmanpapierproben. Der bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7 nötige OH Bedarf setzt sich zusammen aus sowohl den aus dem Papier ausgewaschenen sauren Komponenten, Säuren und Salzen, als auch aus möglicherweise gelöster Kohlensäure.

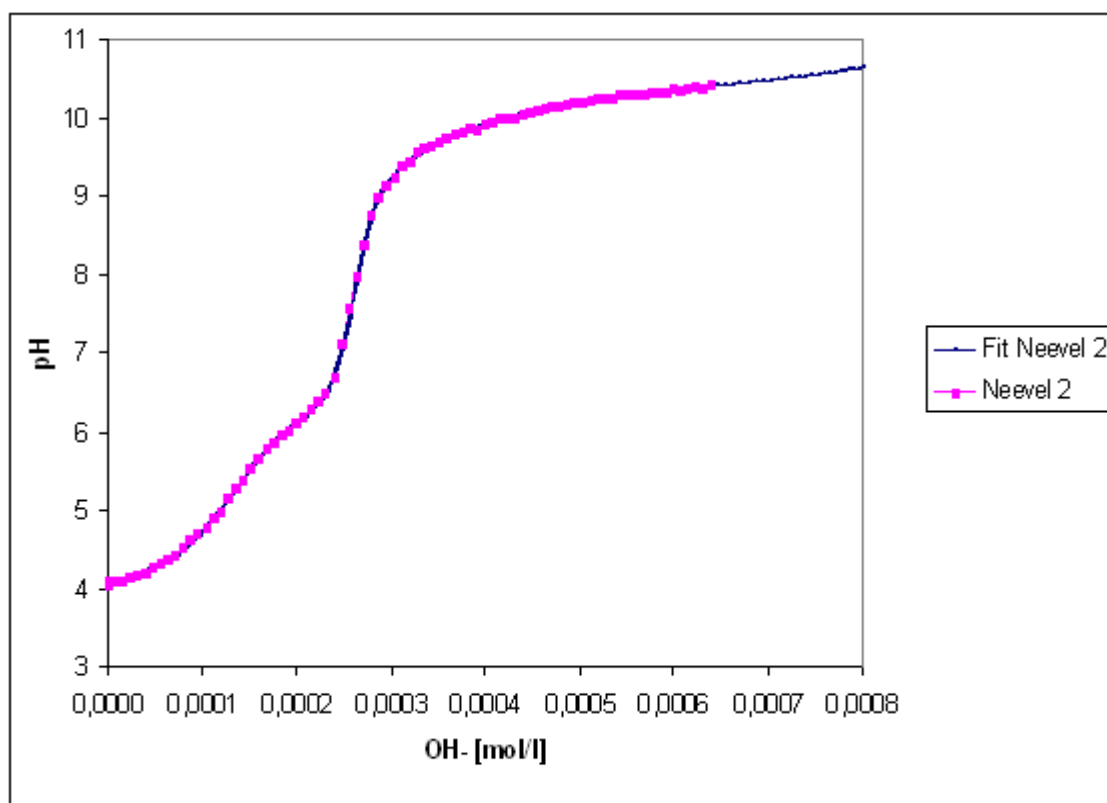


Abbildung 5 pH-Titrationsdiagramm für die Titration einer Wässerungslösung gegen 0,02 molare NaOH. Die Messdaten (magenta-Neevel 2) sind mit einer Fitfunktion unterlegt (blau-Fit Neevel 2). Vgl. Text.

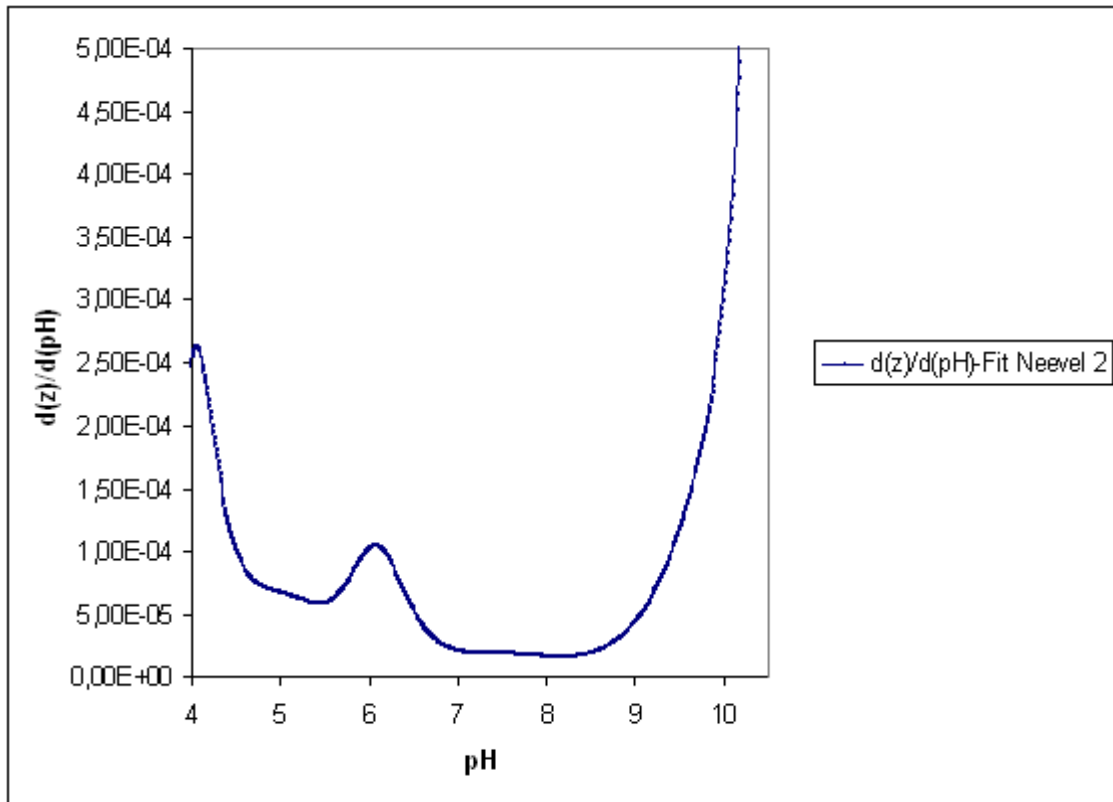


Abbildung 6 Eine der Bestimmung der Pufferkapazität analoge Darstellung des pH-Titrationskurvenverlaufes für das Wasserungsbad der Probe Neevel 2. Die Maxima geben den pH-Bereich an, für den die titrierte Lösung die größte Pufferwirkung zeigt. Dieses erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Lösung im Hinblick auf die Konzentrationen und pKs-Werte der gelösten Substanzen.

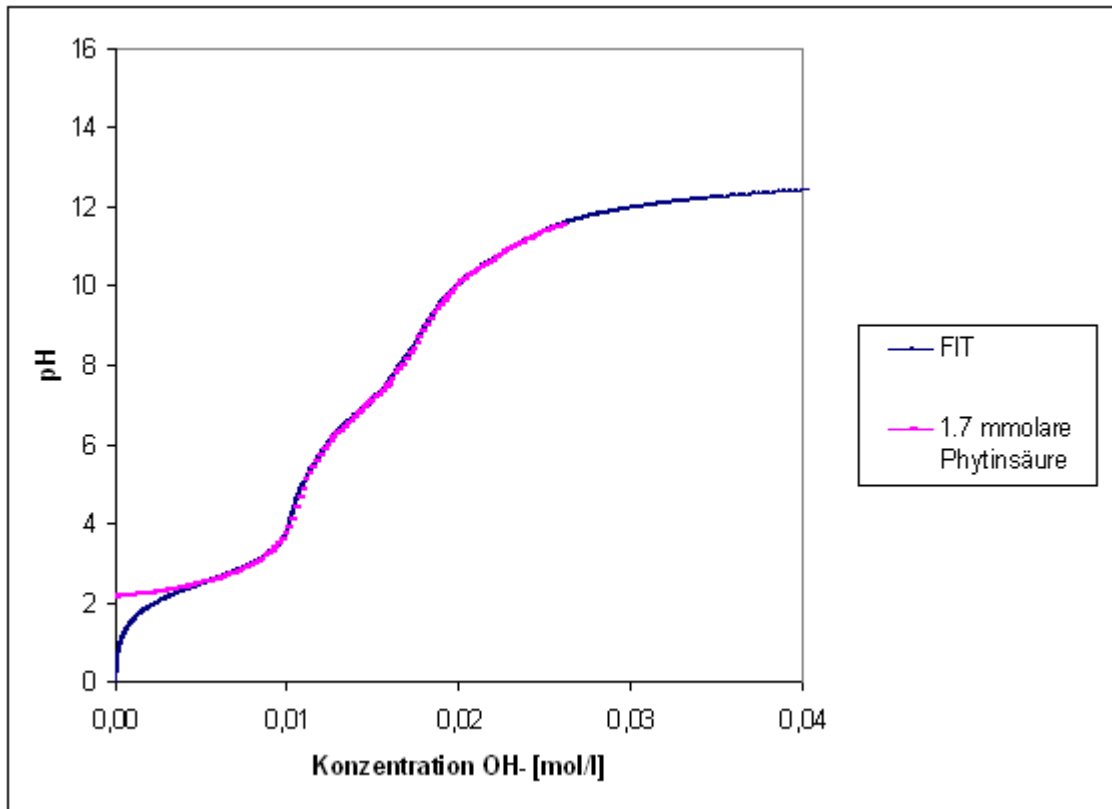


Abbildung 7 Darstellung der pH-Titrationskurve für die Titration einer 1.75 mmolaren Phytinsäurelösung gegen 0.5 molare KOH (magenta) und einer entsprechenden Fitfunktion (blau). Die verwendeten pK_s -Werte lauten: $pK_{s,1} = 1.0$, $pK_{s,2} = 2.4$, $pK_{s,3} = 2.4$, $pK_{s,4} = 2.4$, $pK_{s,5} = 2.4$, $pK_{s,6} = 3.6$, $pK_{s,7} = 5.2$, $pK_{s,8} = 6.53$, $pK_{s,9} = 7.1$, $pK_{s,10} = 8.3$, $pK_{s,11} = 9.8$, $pK_{s,12} = 10.6$. Die verwendeten pK_s -Werte weichen von vorliegenden Literaturdaten ab (Phytinsäure [C.J.Martin und W.J.Evans; *Journal of Inorganic Biochemistry* 27, 17-30 (1986)]. Erläuterungen siehe Text.

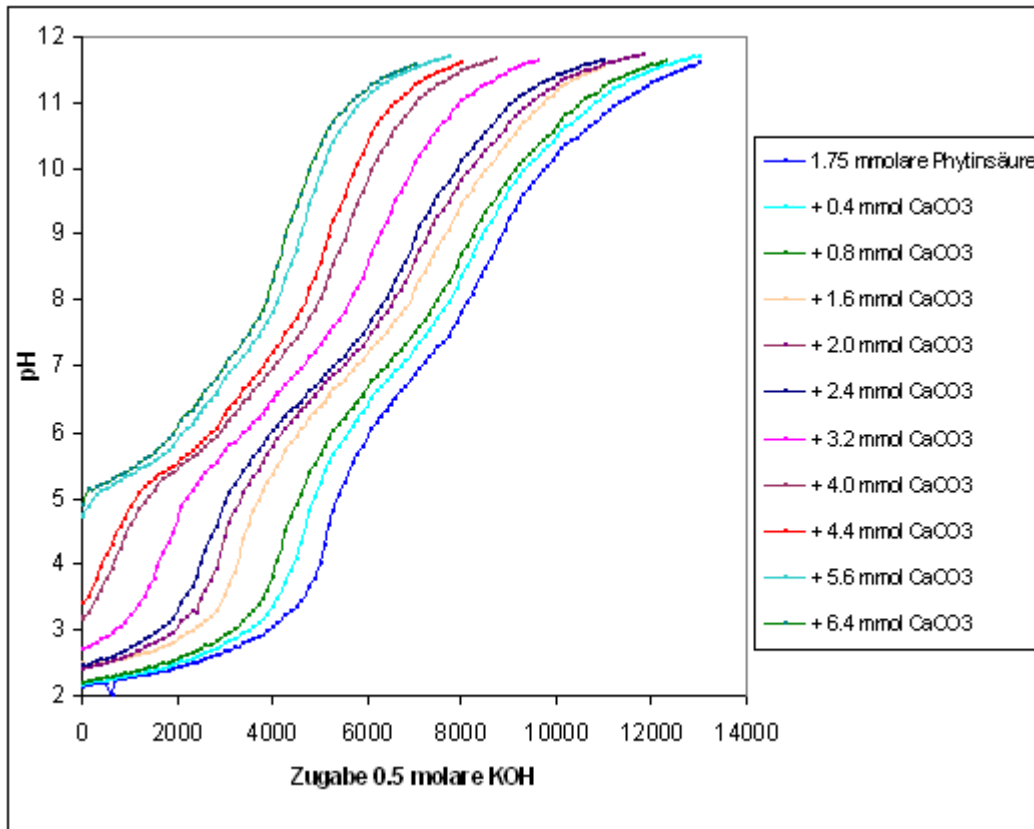


Abbildung 8 pH-Titrationskurven unterschiedlich konzentrierter Calciumphytatlösungen gegen 0.5 molare KOH: 1.75 mmolare Phytinsäure ; 1.75 mmol Phytinsäure + 0,4 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 0,8 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 1,6 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 2,0 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 2,4 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 3,2 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 4,0 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 4,4 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 5,6 mmol CaCO₃ ; 1.75 mmol Phytinsäure + 6,4 mmol CaCO₃ ; die Zuordnung ergibt sich aus der Farbcodierung.

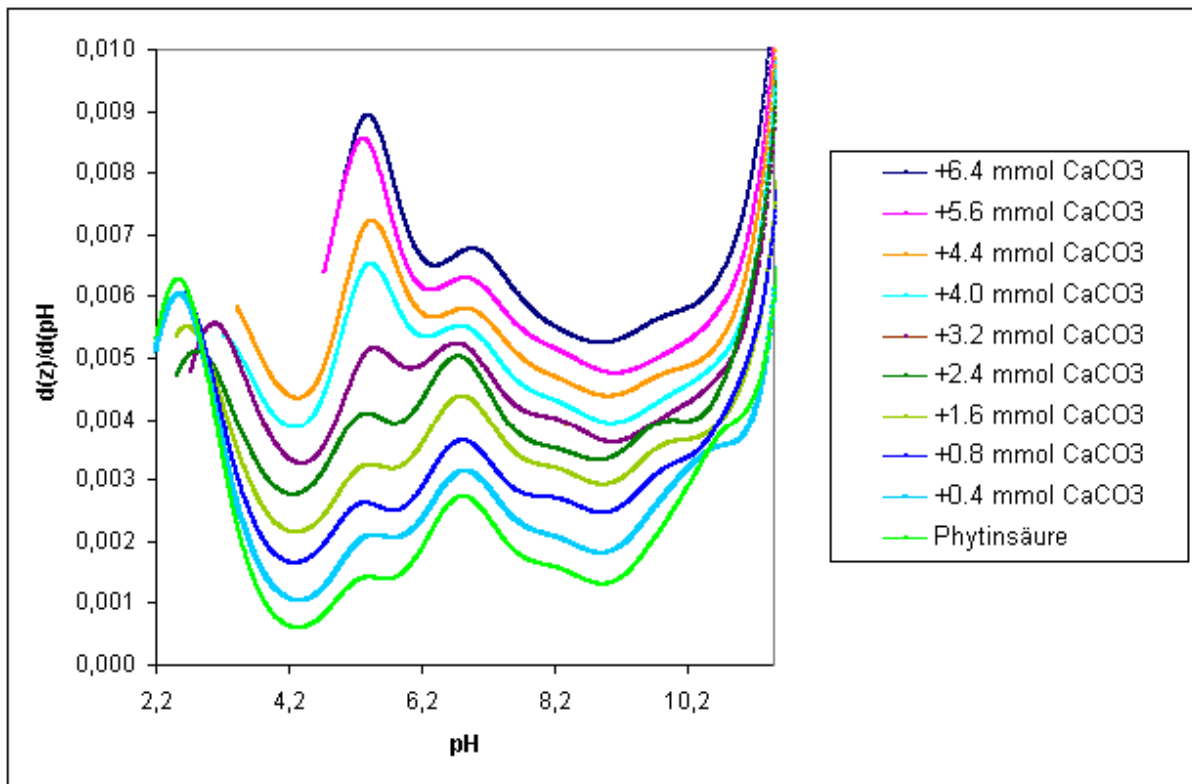


Abbildung 9 $d(z)/d(pH)$ -Darstellungen der Titrationskurven unterschiedlich konzentrierter Calciumphytatlösungen gegen 0.5 molare KOH: 1.75 mmolare Phytinsäure; 1.75 mmol Phytinsäure + 0,4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 0,8 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 1,6 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 2,0 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 2,4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 3,2 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 4,0 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 4,4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 5,6 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 6,4 mmol CaCO_3 ; die Zuordnung ergibt sich aus der Farbcodierung.

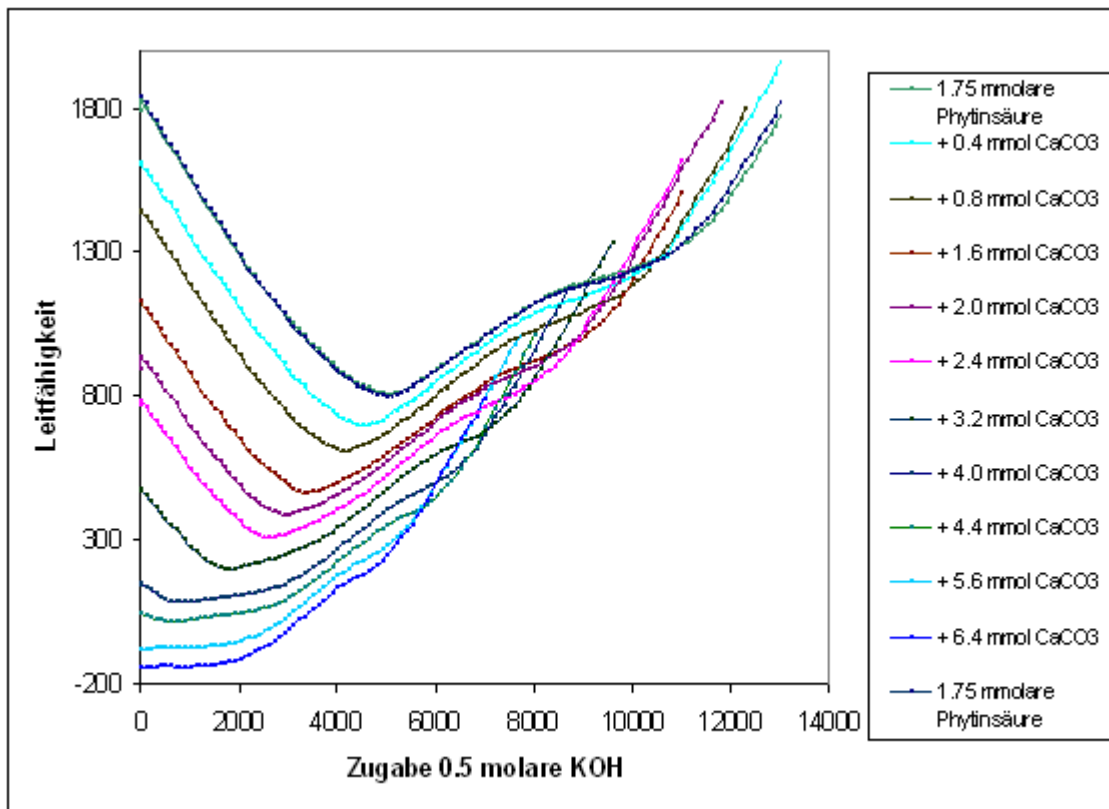


Abbildung 10 Leitfähigkeits-Titrationskurven unterschiedlich konzentrierter Calciumphytatlösungen gegen 0.5 molare KOH: 1.75 mmolare Phytinsäure ; 1.75 mmol Phytinsäure + 0,4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 0,8 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 1,6 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 2,0 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 2,4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 3,2 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 4,0 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 4,4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 5,6 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure + 6,4 mmol CaCO_3 ; die Zuordnung ergibt sich aus der Farbcodierung. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber mit einem Leitfähigkeitsoffset versehen.

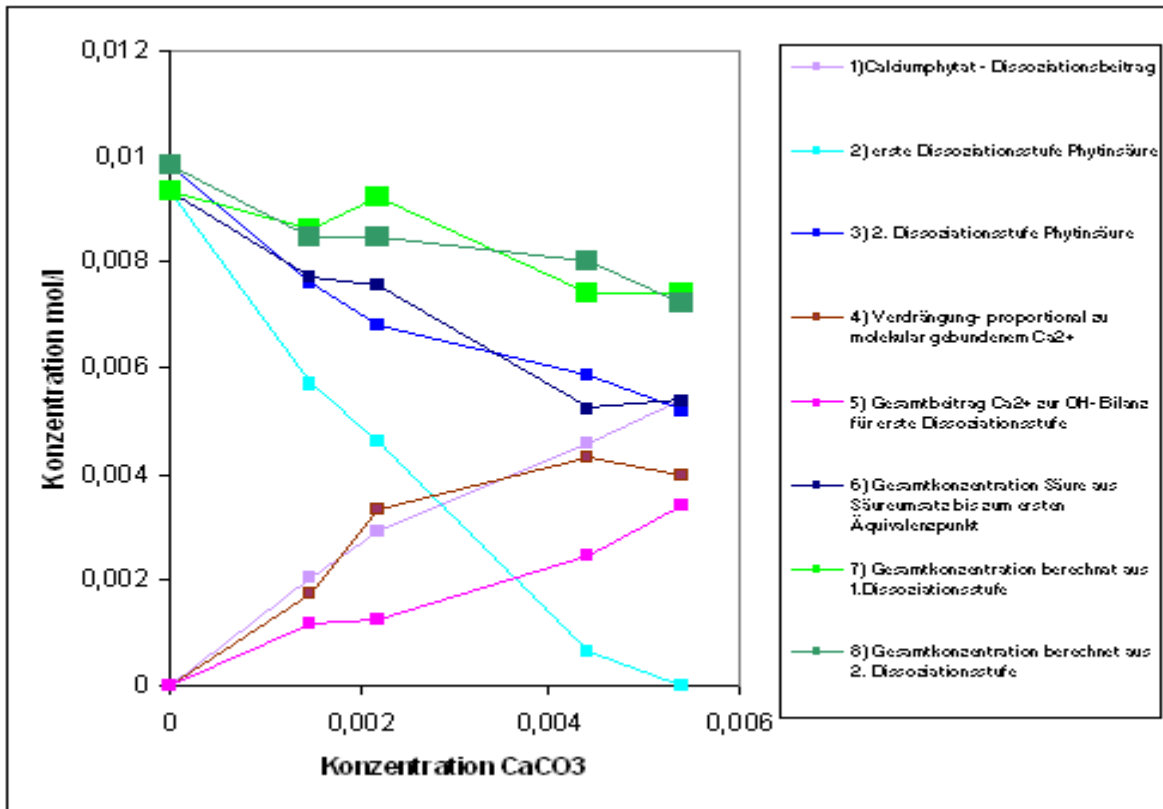


Abbildung 11 Auswertung der Leitfähigkeitstitrationsdiagramme für die Titration 1.75 mmolarer Phytinsäurelösungen, mit unterschiedlichem Calciumcarbonatzusatz: 0.0 mmol CaCO₃, 1.48 mmol CaCO₃, 2.2 mmol CaCO₃, 4.4 mmol CaCO₃ und 5.4 mmol CaCO₃. Der entsprechende Calciumcarbonatgehalt ist auf der x-Achse aufgetragen. Die y-Achse gibt für die jeweils betrachtete Spezies die aus den Leitfähigkeitstitrationsdiagrammen berechneten Konzentrationen wieder: 1) Gibt den Beitrag des molekular gebundenen Calciumphytatkomplexes zur OH Bilanz an. Dieser resultiert aus der Dissoziation des Calciumphytatkomplexes und dem daraus resultierenden Effekt auf die Autoprotolyse des Wassers. Mit zunehmendem Calciumgehalt der Lösung steigt der Beitrag zur OH-Bilanz. 2) Beschreibt den OH Verbrauch für die Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe der Dihydrogenphosphatgruppen der freien Phytinsäure. Dieses entspricht im Leitfähigkeitstitrationsdiagramm dem NaOH-Verbrauch bis zum Äquivalenzpunkt 1. 3) Beschreibt den NaOH-Verbrauch für die Neutralisation der zweiten Dissoziationsstufe der Dihydrogenphosphatgruppen der Phytinsäure, diese entspricht im Leitfähigkeitstitrationsdiagramm dem NaOH-Verbrauch vom Äquivalenzpunkt 2 – 4. 4) Beschreibt den NaOH Bedarf, welcher einer Verdrängungsreaktion zugeordnet wird. Das ist im Titrationsdiagramm der Bereich 1 – 2. 5) Gibt den Beitrag von Ca²⁺ zur OH- Bilanz bis zur Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe an. Es handelt sich dabei um den Beitrag aus (1)) verringert um einen Betrag zur OH Bilanz, welcher sich aus der Verdrängungsreaktion (4)) ergibt. Dieses trägt dem möglichen Umstand Rechnung, dass nur ein Teil des zu Beginn gebildeten molekularen Calciumphytats dissoziiert und ein weiterer Teil undissoziiert in der Lösung verbleibt und somit nicht zur OH-Bilanz der Ausgangslösung beiträgt. 6) Gibt die Berechnung der Phytinsäuregesamtkonzentration aus der Summe zur Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe beitragenden Teilprozesse an. Diese Teilprozesse sind: Neutralisation der freien Säure (2)), Beitrag des Calciumphytats zur OH-Bilanz unter der Voraussetzung, dass ein Teil des Calciumphytats undissoziiert in Lösung vorliegt (5)) und dem Beitrag aus der Verdrängungsreaktion (4)). Letzter Punkt geht nur zur Hälfte ein, da die Gesamtverdrängungsreaktion sich auf beide Dissoziationsstufen der Dihydrogenphosphateinheit verteilt. 7) Gibt die Gesamtkonzentration wie sie sich aus der Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe (2)), dem Beitrag des Calciumphytats zur OH- Bilanz (1)) und dem aus der Verdrängung (wiederum zur Hälfte) resultierenden Beitrag (4)) berechnet. 8) Beschreibt die ermittelte Gesamtkonzentration aus der Ermittlung der Konzentration der zur Neutralisation der zweiten Dissoziationsstufe nötigen OH Konzentration (3)) unter Berücksichtigung des Beitrages welcher aus der Verdrängungsreaktion resultiert (4)).

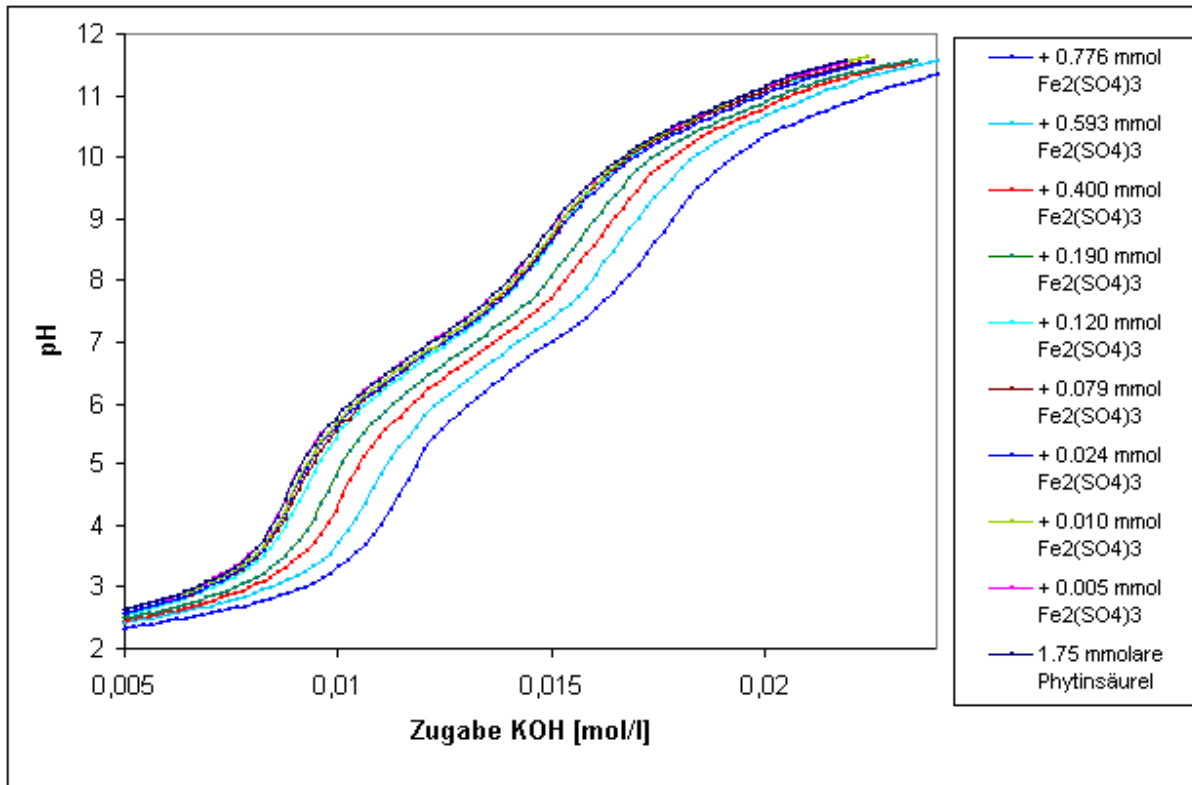


Abbildung 12 pH-Titrationskurven für die Titration von mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ versetzten Phytinsäurelösungen gegen 0.5 molare KOH: 1.75 mmolare Phytinsäure; 1.75 mmolare Phytinsäure + $4,9 \times 10^{-6}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $9,8 \times 10^{-6}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $2,4 \times 10^{-5}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $7,9 \times 10^{-5}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $1,2 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $1,9 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $4,0 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $5,9 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $7,7 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Zuordnung ergibt sich aus der Farbcodierung.

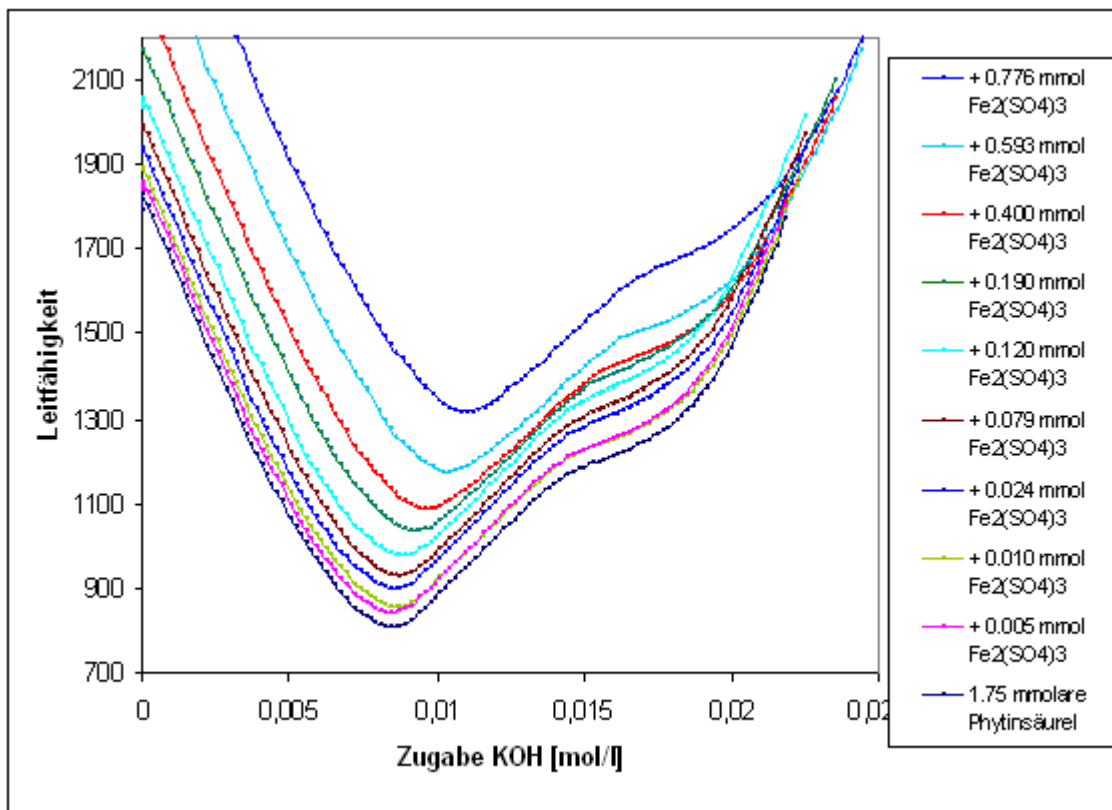


Abbildung 13 Leitfähigkeitstitrationskurven für die Titration von mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ versetzten Phytinsäurelösungen gegen 0.5 molare KOH: 1.75 mmolare Phytinsäure; 1.75 mmolare Phytinsäure + $4,9 \times 10^{-6}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $9,8 \times 10^{-6}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $2,4 \times 10^{-5}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $7,9 \times 10^{-5}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $1,2 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $1,9 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $4,0 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $5,9 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmolare Phytinsäure + $7,7 \times 10^{-4}$ mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Zuordnung ergibt sich aus der Farbcodierung. Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einem Leitfähigkeitsoffset versehen.

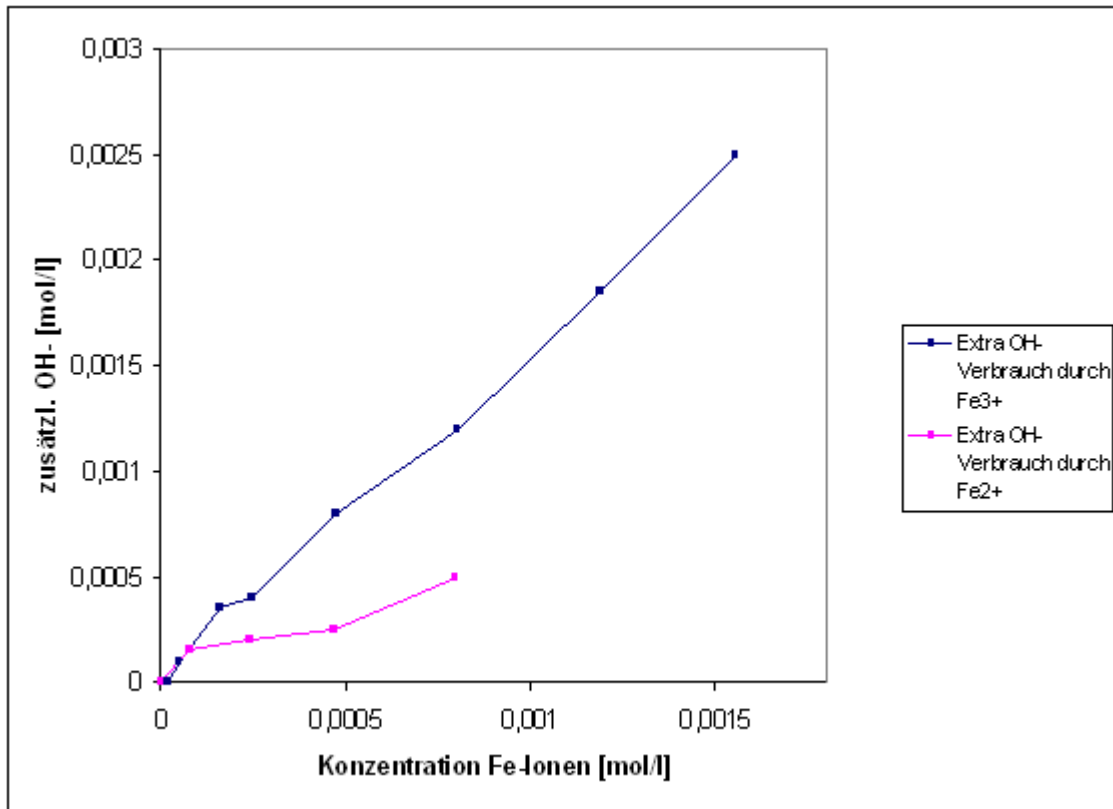


Abbildung 14 Dargestellt ist die Verschiebung des charakteristischen Punktes 1 im Leitfähigkeitstitrationsverlauf für die Titration von mit Eisen(II)- beziehungsweise Eisen(III)-salzen versetzten Phyinsäurelösungen gegen KOH als Funktion der zugesetzten Eisenionenkonzentration. Die Verschiebung des Punktes 1 nach rechts ist als zusätzlicher OH- Bedarf in [mol/l] angegeben.

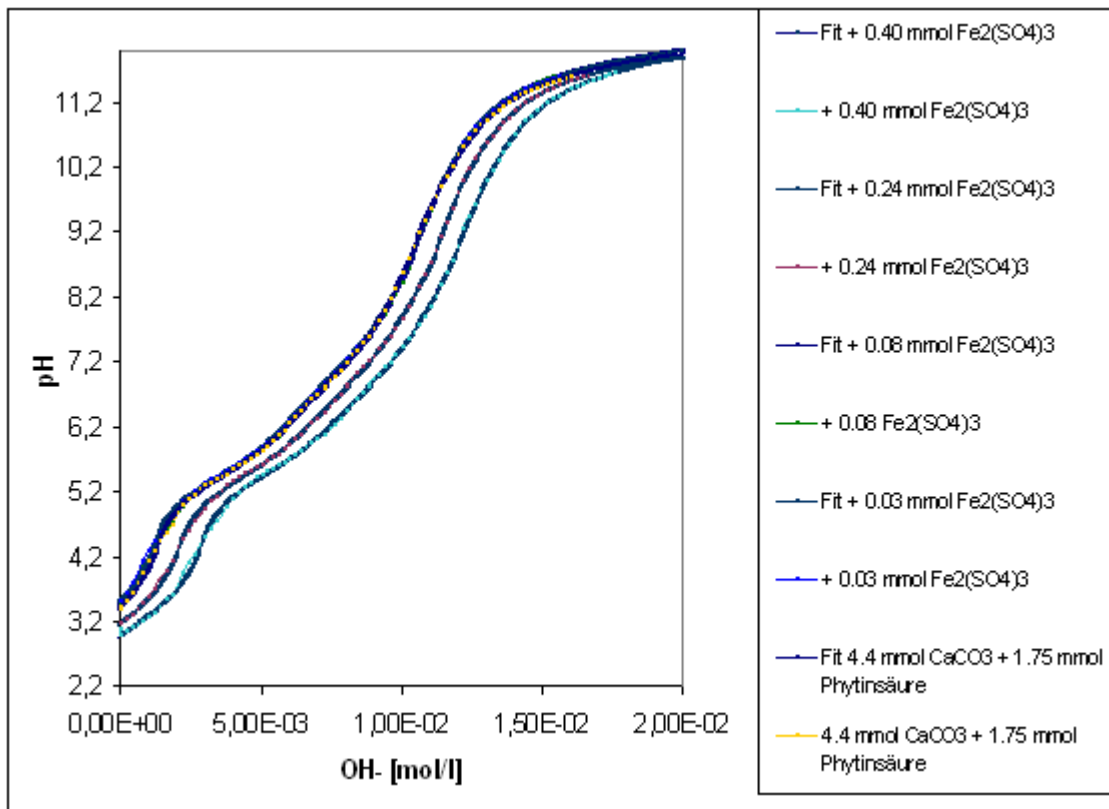


Abbildung 15 pH-Titrationskurven für die Titration von einer Calciumphytatlösung (1.75 mmol Phytinsäure; 4.4 mmol CaCO_3 ; entspricht den Konzentrationen im Behandlungsbad) versetzt mit unterschiedlichen Konzentrationen des Eisensalzes $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gegen 0.2 molare NaOH. Die Konzentration zugesetzter Basen ist angegeben in der Einheit mol/l. Die Lösungen sind wie folgt zusammengesetzt: 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.03 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.08 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.24 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; die Messdaten sind mit einer jeweiligen Fitfunktion unterlegt. Die Zuordnung der Konzentrationsangaben zu den Messdaten erfolgt über die Farbcodierung.

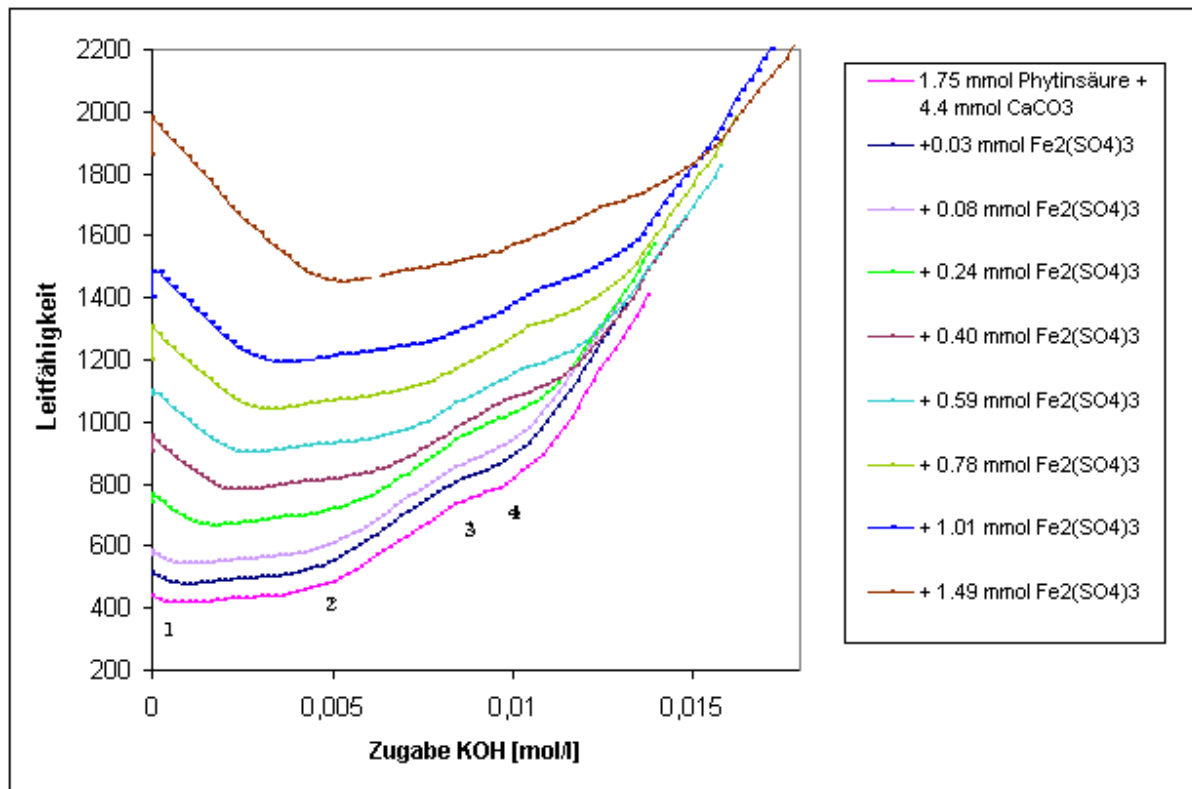


Abbildung 16 Leitfähigkeitstitrationskurven für die Titration von einer Calciumphytatlösung (1.75 mmol Phytinsäure; 4.4 mmol CaCO_3 ; entspricht den Konzentrationen im Behandlungsbad) versetzt mit unterschiedlichen Konzentrationen des Eisensalzes $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gegen 0.5 molare KOH. Die Konzentration zugesetzter Basen ist angegeben in der Einheit mol/l. Die Lösungen sind wie folgt zusammengesetzt: 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 ; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.03 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.08 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.24 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.40 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.59 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 0.78 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 1.01 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 1.75 mmol Phytinsäure, 4.4 mmol CaCO_3 + 1.49 mmol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Zuordnung der Konzentrationsangaben zu den Messdaten erfolgt über die Farbcodierung. Die Kurvenverläufe sind der Übersichtlichkeit wegen mit einem Leitfähigkeitsoffset versehen.

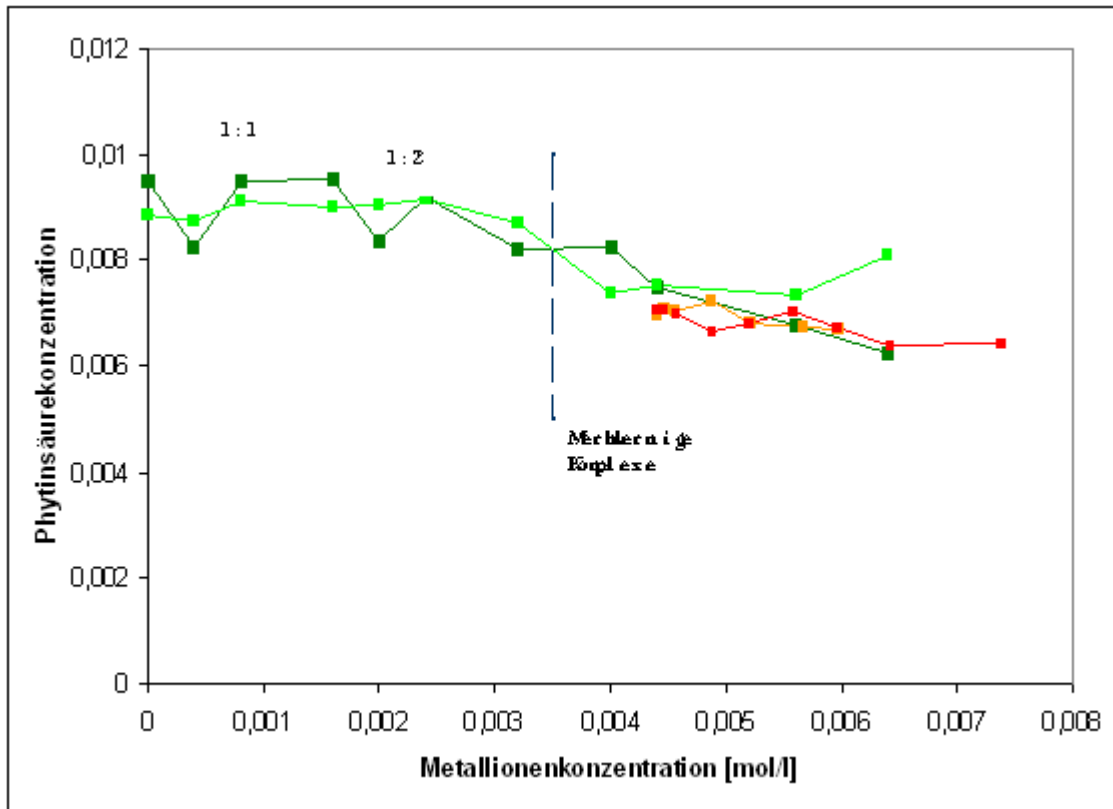


Abbildung 17 Darstellung der berechneten Gesamtkonzentration in Lösung befindlicher Phytinsäure für Calciumphytatlösungen (grün), mit Eisen(II)-Salzen versetzte Calciumphytatlösungen (orange) und mit Eisen(III)-salzen versetzte Calciumphytatlösungen (rot). Die zu erwartende Stöchiometrie der gebildeten Komplexe ist für niedrige Metallionenkonzentrationen Phytinsäure: Calcium von 1:1 beziehungsweise 1:2. In diesem Bereich sind die gebildeten Komplexe löslich. Bei höheren Metallionenkonzentrationen kommt es zur Ausbildung von mehrkernigen Komplexen, welche aus der Lösung ausfallen.

2.1.3 PROZESSKONTROLLE

Die Prozesskontrolle dient der Sicherstellung der Behandlungsqualität und damit einer reproduzierbaren Festlegung der optimalen Behandlungsdauer. In diesem Zusammenhang ist die zeitliche Begrenzung der Immersionsbehandlung von Bedeutung, denn je länger die Handschriften einer Badbehandlung ausgesetzt sind, desto größer die Gefahr von mechanischen Beschädigungen der instabilen Handschriften und/oder optischen Veränderung der Materialien, z.B. einer Aufhellung der Papierfarbe und/oder der Tinten. Mit einer Prozesskontrolle soll den Restauratoren ermöglicht werden, die Wirksamkeit der Behandlung zu überprüfen und ggf. zu steuern. Die vier Behandlungsschritte stehen dabei im Mittelpunkt:

- Konditionierung,
- Wässerung,
- Calciumphytat-Bad und
- Calciumhydrogencarbonat-Bad.

Weil einige der vorgeschlagenen Testmethoden nicht zerstörungsfrei sind und deshalb an Handschriften nicht direkt angewendet werden können, müssen dem Behandlungsablauf geeignete Testpapiere mitgegeben werden, an denen die verschiedenen Untersuchungen zur Effektivität erfolgen. Die Entwicklung von Untersuchungen der Prozesskontrolle wurde im Projektzeitraum nicht abgeschlossen, siehe Tabelle 14. An den einzelnen Aufgaben wird weiter gearbeitet.

2.1.3.1 LÖSLICHKEIT DER TINTE

Im Rahmen des Projektes wurden Anzeigepapiere zum frühzeitigen Erkennen von Tinten-Migrationen bei der Konditionierung hergestellt und getestet. Dabei handelte es sich um Whatman-Papiere mit einem relativ dichten aufgedruckten Raster aus Eisengallustinte, die vor ihrem Einsatz nach DIN ISO Norm 5630/3 (sechstägige dynamische Alterung) gealtert wurden.¹⁴ Die Papiere waren in ihrem Anzeigeverhalten noch nicht empfindlich genug. Es war auch vorgesehen, Hadernpapiere mit einem relativ geringen Flächengewicht (30-55g/m²) an Stelle der Whatman-Papiere zu verwenden, die vor allem den originalen historischen Briefpapieren ähnlicher sind. Dieses Vorhaben ist jedoch eine Zukunftsvision, dass sich nur in einem Anschlussprojekt realisieren lässt.

2.1.3.2 WÄSSERUNGS-BAD

Die Dauer der Wässerung wurde auf 10 Minuten festgelegt. Dieser Zeitraum ist auf der Leitfähigkeitsentwicklung in den Wässerungsbädern begründet. Die Leitfähigkeit steigt zu Beginn der Behandlung kontinuierlich an. Sobald der Messwert konstant bleibt, erfahrungsgemäß nach ca. 10 Minuten, kann die Behandlung als abgeschlossen angesehen werden.

2.1.3.3 CALCIUMPHYTAT-BAD

Zur Kontrolle der Wirksamkeit von Calciumphytat wurde die Leitfähigkeitstitration durchgeführt, vgl. Kapitel 2.1.1.2 ff. Vgl. Rebecca Reibke, *Untersuchungen zur Effektivität der Behandlung und Möglichkeiten der Prozesskontrolle mit analytischen Methoden (Arbeitstitel, erscheint 2008)*. [http:...](http://...)

Zur korrekten Anwendung des Bathophenanthrolin-Tests auf freie Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen siehe Johan G. Neevel, *Eisen(II)/Eisen(III)-Ionen: Nachweismöglichkeiten mit Bathophenanthrolin. Störeffekte und Interpretation der Resultate in Bezug auf Eisengallustinten (Arbeitstitel, erscheint 2008)*. [http:...](http://...)

¹⁴ Eisengallustinten mit Eisensulfatüberschuss nach Neevel: Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.23g, Gummi Arabicum 0.78g und ausgewogene Eisengallustinte (stöchiometrisch berechnet): Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.7g, Gummi arabicum 0.78g.

Behandlungsschritt/Problemstellung	Test
<p>Konditionieren, Wässerung</p> <p>Auslaufen der Tinte, beziehungsweise der Tintenabbauprodukte. <i>Die Handschriften werden in den Voruntersuchungen auf lösliche Komponenten der Tinten untersucht.</i></p>	<p>Löslichkeit der Tinten</p> <p>Nach DIN ISO Norm 5630/3 gealterte Teststreifen mit in ihrem Löslichkeitsverhalten gegen Alkohol und Wasser definierten Tintenaufdruck, welcher die gesamte Behandlung über als optische Kontrolle dient.¹⁵</p>
<p>Wässerungsbad</p> <p>Endpunktkontrolle</p>	<p>Dauer der Wirksamkeit</p> <p>Kontrolle der Leitfähigkeitsentwicklung des Wässerungsbades. Die Leitfähigkeit steigt zu Beginn der Behandlung sehr schnell an. Sobald der Messwert konstant bleibt, gilt die Behandlung abgeschlossen.</p>
<p>Calciumphytatbad</p> <p>Kontrolle der Behandlungskapazität des Bades zur Information, ob das Calciumphytat verbraucht ist.</p> <p>Konzentration der in der Papiermatrix eingelagerten Phytinsäure.</p> <p>Eisen-Ionengehalt</p>	<p>Wirksamkeitskontrolle</p> <p>Mittelfristig vorgesehen: Entwicklung eines auf Titration basierenden Mikrotests, beispielsweise ein sinkender oder steigender Leitfähigkeitsverlauf bei definierter NaOH-Zugabe zu einem definierten Volumen des Behandlungsbades.</p> <p>Bestimmung des Phosphorgehaltes mitbehandelter Testpapiere mittels ICP-OES, EDX etc. Auf diese Weise soll ermittelt werden, ob die Entwicklung eines Mikrotests für Werkstätten möglich ist.</p> <p>Optimierung des Indikatortests auf freie Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen.</p>

Tabelle 14: Prozesskontrolle Teil 1

¹⁵ Die Testpapiere sollen den Handschriften so ähnlich wie möglich sein. *Papier*: handgeschöpfte *Velinpapiere* aus historischen Leinenlumpen mit einem durchschnittlichen Flächengewicht von 45g/m², Format 44 cm x 68 cm. Die Papiere sind ungebleicht und nicht gefärbt, besitzen keine Füllstoffe, sind mit einer Oberflächenleimung durch eine Gelatine des Typs B (284 Bloom, ph-Wert 5.11, Viskosität 4.42mPa*s) versehen und nicht geglättet. *Tinte*: Eisengallustinte mit Eisensulfatüberschuss nach Neevel: Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.23g, Gummi arabicum 0.78g und/oder ausgewogene Eisengallustinte (stöchiometrisch berechnet): Eisensulfat 1.05g, Tanninsäure 1.7g, Gummi arabicum 0.78g.

2.1.3.4 Calciumhydrogencarbonat-Bad

Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Calciumhydrogencarbonat-Bades wurde im Rahmen des Projektes auf den Kriterienkatalog zur Qualitätssicherung von Massenentsäuerungsverfahren zurückgegriffen, siehe Tabelle 15 und vgl. Blüher (2006). Für die Untersuchungen wurden Testpapiere (Whatman-Filterpapiere) mitbehandelt und an ihnen im Anschluss der Oberflächen pH-Wert sowie der Kaltextrakt-pH-Wert gemessen. Vgl. dazu auch Kapitel 1.3.4.

Behandlungsschritt/Problemstellung			
Calciumhydrogencarbonat-Bad			
<i>Test-Verfahren</i> ¹⁶			
<i>Merkmalsausprägung</i>	<i>Test-Standard</i>	<i>Test-Methode</i>	<i>Kriterien</i>
Oberflächen-pH	Tappi T 529 om-2004 PAW 6074	pH-Messung	≥7 an Testpapieren ¹⁷
Kaltextrakt-pH	DIN 53124	pH-Messung	≥7 an Testpapieren
Verteilung Magnesiumcarbonat	DIN EN ISO 11885 EN 22	ICP/OES	- 0,5-2,0 % Mg-Gehalt (Testpapiere) - 0,3-2,3 % Mg-Gehalt (Originalpapiere)
Alkalische Reserve	ISO 10716	nasschemisch	positiver Wert in %

Tabelle 15: Prozesskontrolle Teil 2

2.2. EFFEKTIVITÄTSANALYSE ZUM ZUSTAND DER CELLULOSE (BOKU WIEN)

Die Untersuchungen zum Zustand der Cellulose bei tintenfraßgeschädigten und restaurierten Papieren erfolgten durch Prof. Dr. Antje Potthast am Department für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien. Es wurden Modellpapiere aus modernem Hadernpapier sowie einige historische Originalpapiere mit Tintenfraßschäden vor und nach der Behandlung mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat untersucht. Bei den Modellpapieren handelte es sich um moderne Hadernpapiere, die einen Eisengallustinten-Auftrag mit dem Plotter erhielten; bei den historischen Papieren um handgeschriebene (mit Eisengallustinte) Katalogzettel, Makulaturpapiere des 18. und 19. Jahrhunderts und damit zeitgenössisches Probenmaterial.

Die Behandlung mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat erfolgte nach dem entwickelten Standard. Unbehandelte und behandelte Proben wurden an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart künstlich gealtert.

Die Untersuchung der Cellulosestrukturen hatte zum Ziel, die Wirksamkeit der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung anhand ihrer Veränderungen bei unbehandelten sowie

¹⁶ Vgl. auch die *Empfehlungen zur Prüfung des Behandlungserfolgs von Entsäuerungsmaßnahmen für säurehaltige Druck- und Schreibpapiere*, 3. Messtechnik, in: Hoffmann, R.; Wiesner H.- J.: Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken, DIN deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Berlin (2007): 14-20.

¹⁷ Testpapierstreifen: Filterpapier *Whatmann No.1*, bestehend aus reiner α -Cellulose, hergestellt ohne Füllstoffe und ungeleimt.

behandelten Handschriften/Modellpapieren aufzuzeigen und zu interpretieren. Die Untersuchung erfolgte über die Bestimmung der Carbonylgruppen nach CCOA¹⁻³. Die Analytik bestand in einer parallelen Bestimmung der mittleren Molmasse, der Molmassenverteilung, dem Carbonylgruppengehalt und dem DS_{C=O}-Plot (der die Verteilung der Carbonylgruppen im Verhältnis zur Molmasseverteilung zeigt).

Im Ergebnis wurde die Effektivität der Komplexierung für Eisengallustinten, die auch Kupfer-Ionen enthalten, bestätigt. Die kombinierte Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung kann die Entwicklung eines Tintenfraßschadens wirksam verlangsamen. Calcium-Ionen wurden nach der Behandlung vor allem im Bereich des Tintenauftrages nachgewiesen. Ein Migrieren schädigender Metall-Ionen innerhalb der Papiere durch die wässrige Behandlung wurde nicht festgestellt. Der Untersuchungsbericht ist einsehbar: <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0007/>.

Während des Projektzeitraumes wurde ein gemeinsamer Artikel zum Thema erstellt: Antje Potthast, Ute Henniges, Gerhard Banik, Rebecca Reibke, Enke Huhsmann, Ulrike Hähner: *Characterization of Iron-gall ink Damage-effects of Phytate Treatment*, siehe <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0006/>.

Zu den Untersuchungen und ihren Ergebnissen siehe auch die Vortragspublikation von Antje Potthast, Ute Henniges: *Charakterisierung des Schadensbildes Tintenfraß durch Erfassung des Oxidationszustandes und der Molmassenveränderung der Cellulose (Arbeitstitel, erscheint im Restaurator 2008)*, <http://...>

Die Untersuchungen waren u.a. auch Gegenstand einer Promotion am Department für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien von Dipl.-Rest. Ute Henniges, *Cellulose Analytic by Fluorescence Labelling and Gel Permeation Chromatographic Description of Degradation Processes, Evaluation of Stabilisation Processes and Development of a Non-destructive Alternative*. Die Arbeit wurde von Frau Prof. Dr. Potthast und Herrn Prof. Dr. Banik betreut.

2.3. EFFEKTIVITÄTSANALYSE ZUM ZUSTAND DER TINTE (BAM BERLIN)

Die Untersuchungen zum Zustand der Tinten vor und nach einer Behandlung mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat wurden von Dr. Oliver Hahn von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin (BAM) durchgeführt. Sie hatten zum Ziel, die Wirksamkeit der Behandlung anhand der Tintenzusammensetzungen zu untersuchen und Veränderungen der Tinten zu diskutieren. Die Analysen erfolgten an vier Katalogzetteln, Makulaturpapiere aus Hader des 18. und 19. Jahrhunderts, die mit Eisengallustinten beschriftet waren und Tintenfraßschäden aufweisen. Die Katalogzettel wurden halbiert. Eine Hälfte blieb unbehandelt und die andere Hälfte wurde mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat nach dem Projekt-Standard behandelt. Die Untersuchungen erfolgten durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Tinten und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) zur Bestimmung der chemischen Konstitution der Elemente.

Im Ergebnis wurde festgestellt, dass die Behandlung gegenüber Tintenfraß effektiv ist. Die Zusammensetzung der Tinten wird durch sie verändert. Die Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie ergaben eine Reduzierung der Eisen(II)-Ionen. Die Elemente Calcium und Phosphor, die aus den Restaurierungsreagenzien stammen, korrelieren dabei eng mit der Eisengallustinte.¹⁸

¹⁸ Das Ergebnis bestätigt auch die Untersuchungen zur Akkumulation von Calcium und Phosphor in der Tinte durch Banik, G.; Kolbe, G.; Wouters, W.: *Analytical Procedures to evaluate Conservation Treatments of Iron Gall In Corrosion*, in: *La Conservation à laère du numérique*, ARSAG, Paris (2005): 205-217.

Eine Veränderung der Tinten ist bei wässrigen Behandlungen nicht zu vermeiden. Sie wird im Zusammenhang mit einer effektiven Tintenfraßbehandlung auch angestrebt.

Die ursprüngliche Zusammensetzung der Tinten ist für bestimmte Forschungsanliegen von Bedeutung, beispielsweise einer zeitlichen Einordnung nicht datierter Schriftstücke, dem Erkennen nachträglich erfolgter Eintragungen auf einem Dokument sowie im Rahmen von Urheberforschungen. Dr. Oliver Hahn machte in seinem Vortrag darauf aufmerksam, dass vor einer wässrigen Behandlung, im Rahmen der Dokumentation beispielsweise, ein *fingerprint* die originale Zusammensetzung der Tinten dokumentieren kann. Die Bundesanstalt für Materialprüfung führt diese Untersuchungen durch. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist vor Ort einsetzbar, die Handschriften müssen nicht transportiert werden.

Vgl. dazu auch die Vortragspublikation von Oliver Hahn, *Veränderungen der Tintenzusammensetzung durch wässrige Behandlungen bzw. durch die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung* (Arbeitstitel, erscheint in der Zeitschrift *Restaurator* 2008, [http://... .](http://...)

3 ASPEKTE DER INFORMATIONSERHALTUNG

Handschriften besitzen drei Informationsquellen: ihren Inhalt, ihre äußeren formalen Merkmale und ihren historischen Bezug. Im Verlauf einer Schädigung durch Tintenfraß sind alle drei Bereiche von Informationsverlusten durch die Modifikationen der Schreibmittel und Schriftträger bedroht.

Die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung wirkt den endogenen Schadensursachen entgegen. Durch sie werden im wässrigen Medium die schädigenden Eisen-Ionen entfernt und/oder komplexiert sowie die Langzeitstabilität des Papiers verbessert. Die Behandlungsmethode führt in diesem Zusammenhang allerdings auch zu Materialveränderungen. Betroffen sind optische und haptische Eigenschaften wie die Färbung und/oder die Oberflächenbeschaffenheit der Schriftträger und Beschreibstoffe sowie die stoffliche Zusammensetzung der Tinten.

Nicht jede durch Tintenfraß beschädigte Handschrift kann aus Gründen der Risikoabwägung nass behandelt werden. Die Gefahren der Migration löslicher Tintenbestandteile und der Rissbildung innerhalb der Schriftzüge müssen neben den o.g. Veränderungen der Materialien bei der Behandlungsentscheidung berücksichtigt werden. Die Auswahl der Behandlungsmethode sollte folglich anhand des Schadensbildes, der Materialeigenschaften und der Bedeutung der äußeren formalen Merkmale erfolgen.

Im Rahmen des Projektes wurde eine maximale Informationserhaltung angestrebt. Sie implementiert neben der Erfassung der äußeren formalen Merkmale und der Materialeigenschaften im Rahmen der Dokumentation auch eine Feinanalyse des Schadensbildes mit Hilfe von verschiedenen Voruntersuchungen (vgl. Kapitel 1.1). Zustandserfassung und Schadensanalyse, die anhand festgelegter Parameter erfolgen, können die Grundlage für eine umfassende Zustandsdiagnose bilden und die Festlegung der angemessenen Behandlungsmethode erleichtern.

Um die Risiken des Informationsverlustes bei der praktischen Durchführung der Behandlung zu minimieren, erfolgte eine interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Schriftsachverständigen, Germanisten, Historikern und Informatikern. Zu den Fragen der Authentizität und Originalität von Handschriften im Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Benutzung erhielt das DFG-Projekt fachliche Unterstützung durch Frau Dr. Gudrun Bromm vom Mannheimer Schrift- und Urkundenlabor (MSU), von Herrn Prof. Dr. Burghard Dedner von der Forschungsstelle Georg Büchner – Literatur und Geschichte des Vormärz der Philipps-Universität Marburg und von Herrn Dr. Ulrich Hussong vom Stadtarchiv Marburg.

Diese Zusammenarbeit ergab die Notwendigkeit der Erfassung benutzungsrelevanter Handschriftenmerkmale im Rahmen der Dokumentation des Vorzustandes. In diesem Kontext wurde die Zuhilfenahme einer Datenbank diskutiert, um die Erfassung zu garantieren und zu standardisieren mit dem Ziel, auch Risikopotentiale leichter zu erkennen, zu bewerten und abfragen zu können. Der Aufbau einer solchen Dokumentationsdatenbank zur Zustandsbeschreibung, Risikoanalyse und Restaurierungsdokumentation wurde von Herrn Prof. Dr. Bernhard Seeger von der AG Datenbanksysteme des Fachbereichs 12, Mathematik und Informatik der Philipps-Universität Marburg unterstützt. Im Rahmen der Diplomarbeit von Frau Spaska Forteva am Fachbereich zum Thema *Verwaltung und Analyse handschriftlicher Dokumente zur Erkennung von Tintenfraßschäden* konnten neben dem Prototyp einer Software zur Zustandserfassung und Restaurierungsdokumentation auch Grundlagen für ein Statistikprogramm zur Ermittlung und Bewertung des Tintenauftrages und seiner Verteilung über das gesamte Blatt erstellt werden.

3.1. AUTHENTIZITÄT UND ORIGINALITÄT VON SCHRIFTGUT

Die Untersuchungen zu den Merkmalen der Authentizität von Handschriften erfolgten in Kooperation mit Dr. Gudrun Bromm vom Mannheimer Schrift- und Urkundenlabor (MSU). Das MSU befasst sich vor allem mit forensischen Untersuchungen u.a. zur Echtheit von Handschriften, zur Urheberidentifizierung oder zu Altersbestimmungen. Die Ziele der gemeinsamen Arbeit waren

- die Zusammenstellung der relevanten Handschriftenmerkmale für die Zustandserfassung und -bewertung vor der Restaurierung,
- die Untersuchung von unbehandelten und behandelten Handschriften auf restaurierungsbedingte Veränderungen und ihre Bewertung sowie
- die Ableitung von Behandlungsparametern und ggf. technischen Anforderungen an die Durchführung der Restaurierung.

Im Mittelpunkt standen vor allem die charakteristischen Kennzeichen der handschriftlichen Schreibleistung sowie bedeutende äußere formale Merkmale und Gebrauchsspuren von Handschriften.¹⁹ Die Untersuchungen erfolgten an Originalmaterialien der Zeit, an makulierten Handschriften des 18./19. Jahrhunderts. Unbehandelte und mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat behandelte Handschriften wurden gegenübergestellt und auf die wesentlichen schriftvergleichenden und benutzungsrelevanten Merkmale untersucht.

Die Analysen durch das MSU erfolgten an einem Bestand von *Lotteriescheinen* des Jahres 1806. Die in Serien ausgeführten Scheine bestehen aus blau getöntem Hadernpapier. Sie enthalten Eintragungen mit verschiedenen Eisengallustinten: Worte, Ziffern und jeweils drei Unterschriften unterschiedlicher Schreiber. Die Verfasser der Unterschriften verwendeten immer die gleichen charakteristischen Schreibfedern und Tinten.

Die Untersuchungen erfolgten nach der Methodik der physikalisch-technischen Urkundenuntersuchung, welche auch die Grundlage der forensischen Schriftanalyse ist. Die Verfahren der Urkundenprüfung sind zerstörungsfrei. Ein vollständiges Erkennen aller Hinweise auf besondere Fertigungstechniken und Schreibumstände ist mit dem bloßen Auge nicht möglich. Zur Untersuchung wurden optische und digitale Hilfsmittel eingesetzt:

- Stereomikroskop, Auf-, Durch- und Streiflicht,
- IR-Lumineszenz, UV-Fluoreszenz, mit unterschiedlichen Varianten des Erregerlichts und Verwendung verschiedener Sperrfilter,
- Bildbearbeitungssoftware PHOTOSHOP.

Handschriften sind unikales Schriftgut und weisen generell eine individuelle Prägung auf. Sie sind faktisch das Produkt graphisch fixierter Bewegungen auf einem Schriftträger und setzen sich aus verschiedenen Einzelmerkmalen – der Schrift, der Schreibmittel und der Schriftträger – zusammen. Für die Schriftuntersuchung bzw. Urheberprüfung müssen die jeweiligen Schreibleistungen in einem ausreichenden Umfang vorhanden sein, denn die Handschriftenanalyse beruht auf einem Handschriftenvergleich. Bei diesen forensischen Schriftuntersuchungen werden systematisch Übereinstimmungen oder Nichtübereinstimmungen geprüft. Es sind z.T. so genannte Mikromerkmale, die im Mittelpunkt stehen. Die Merkmalsvergleichen umfassen folgende graphische Grundkomponenten:

- Strichbeschaffenheit (*u.a. Strichsicherheit, Strichstörungen, Strichränder, Bewegungs- vor- und Bewegungsrückschläge*),
- Druckgebung (*u.a. Druckstärke, Druckverlauf, Druckunregelmäßigkeiten*),

¹⁹ Vgl. dazu Menne-Haritz, A. und Brübach, N.: *Der intrinsische Wert von Archiv- und Bibliotheksgut, Kriterienkatalog zur bildlichen und textlichen Konversion bei der Bestandserhaltung, Ergebnisse eines DFG-Projektes*, Veröffentlichung der Archivschule Marburg 26 (1997).

- Bewegungsfluss (*u.a. Geschwindigkeit, Abfolgen verbundener und unverbundener Einzelelemente*),
- Bewegungsführung (*u.a. Bindungsformen, Vereinfachungen, Verkürzungen, Erweiterungen, immer in Relation zur Schulvorlage*),
- Bewegungsrichtung (*u.a. Neigungswinkel, Zeilenrichtung, Zeilenstruktur*),
- vertikale Ausdehnung (*u.a. Größe der Ober-, Mittel- und Unterlängen, Unregelmäßigkeiten der Ausdehnungsproportionen*),
- horizontale Ausdehnung (*u.a. Weitenproportionalität, Abstände zwischen einzelnen Beschriftungsteilen*)
- Flächengliederung (*u.a. Position der Eintragung innerhalb der Schreibfläche, Zeilendistanzen, Zeilenüberkreuzungen etc.*)

Die charakteristischen Spuren einer Handschrift hängen eng mit den Materialeigenschaften des Schriftträgers, insbesondere seiner Oberflächenbeschaffenheit zusammen. Auf ihnen bilden bzw. prägen sich entsprechend unterschiedlich intensiv Hinweise auf die Schreibhaltung des Verfassers, zum Federzuschnitt, auf Anzeichen zu Funktionsstörungen des Schreibgerätes, zum Tintenaufrag oder zur Druckgebung beim Schreiben ab.

Die Vorstellung der ersten Untersuchungsergebnisse an den Lotteriescheinen erfolgte während des zweitägigen gemeinsamen Seminars vom 7. bis 8. Juli 2005 zur *Behandlung von tintenfraßgeschädigten Objekten* an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart. Frau Dr. Bromm kam zu dem Ergebnis, dass sich die restauratorischen Maßnahmen der Nassbehandlung an den Lotteriescheinen nicht erschwerend auf die Erhebung von Authentizitätsuntersuchungen auswirken. Vor allem die für eine Prüfung bedeutenden Bewegungsvor- und Bewegungsrückschläge im Rahmen der Untersuchungen zur Strichbeschaffenheit sowie die Unterschiede in der Einfärbung der Strichkanäle, die sich aus der nicht einheitlichen Druckgebung der Schreiber ergeben, sind weiterhin erkennbar. Es konnten auch keine erheblichen Dimensionsveränderungen der Schriftträger oder Verzerrungen des Schriftbildes erkannt werden. Die computergestützte Überprüfung der Deckungsgleichheit von unbehandelten und behandelten Lotteriescheinen ergab Verschiebungen von unter einem Zehntelmillimeter. Sie ist aus Sicht der forensischen Schriftuntersuchung zu vernachlässigen. Kristalline Ablagerungen der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung wurden mit den stark vergrößernden Analysemethoden der Schriftuntersuchung nicht festgestellt.

Die mit einer Nassbehandlung verbundenen Veränderungen der Tintenfarbe vermitteln allerdings dem Wissenschaftler einen Schreibmittelunterschied, der ggf. zu Fehlinterpretationen führen kann. Zu dieser Nebenwirkung müssen die Verantwortlichen der Sammlungen im Vorfeld von Restaurierungsmaßnahmen befragt werden. Bei Objekten für deren inhaltliche Aussagen auch die Färbung bzw. Zusammensetzung der Tinte von wissenschaftlichem Interesse ist, können bestimmte wässrige Methoden möglicherweise nicht angewendet werden.

Die Authentizitätsprüfung bei Schriften mit einer partiellen oberflächlich aufgetragenen Stabilisierung durch Übervliesungen mit dünnen Japanpapieren, Gossamer-Tissue, ergab, dass die Erkennbarkeit von graphischen Mikromerkmalen an den stabilisierten Bereichen erschwert ist. Das betrifft vor allem Prägespuren, so genannte Druckrillen, die auf der Oberfläche der Schriftträger sichtbar sind. Mikroskopische Untersuchungen zu feinen Auf- und Abstrichen lassen sich zudem weniger gut durchführen, auch hier stören die Japanpapierfasern. Durch die Verwendung von Gelatine, zum Nachleimen und als Klebstoff für die Stabilisierung, ändert sich zudem die Opazität der Papiere, sie werden durchsichtiger und der Kontrast zwischen Papier und Schrift nimmt

ab. Vgl. die Zusammenfassung in Tabelle 16 sowie Gudrun Bromm, *Authentizitätsmerkmale bei Handschriften. Analyse relevanter Merkmale vor und nach Nassbehandlungen und partieller Stabilisierung* (Arbeitstitel, erscheint 2008), [http://... .](http://...)

<i>Mögliche Nebenwirkungen der Nassbehandlung</i>	<i>Ergebnis der forensischen Schriftuntersuchung</i>
Änderung des Formates	Verschiebungen unter einem Zehntelmillimeter bezogen auf die Längsseite der Schriftträger
mögliche Verzerrungen des Schriftbildes	Deckungsgleichheit der Schriftzüge vorher/nachher nicht wesentlich verändert
Auskristallisierung der Restaurierungskemikalien	wurde nicht beobachtet
Ausbluten von Schriftzügen	wurde nicht beobachtet
Änderung der Tintenfarbe	teilweise beträchtliche Änderung der Tintenfarbe
Erkennbarkeit von Mikromerkmalen	wird durch das Stabilisieren mit Japanfasern beeinträchtigt
Kontrast Schreibmittel – Beschreibstoff	durch Gelatinebeschichtung kann sich die Opazität der Papiere erhöhen und der Kontrast verschlechtern

Tabelle 16: Forensische Schriftuntersuchung

Für die Entwicklung der praktischen Arbeitsschritte der *Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung* waren die Untersuchungsergebnisse zur Authentizität von Handschriften bedeutend. An ihnen richteten sich die Bewertung der Voruntersuchungen, der Ablauf der Behandlung und die Einstellung der Behandlungsparameter aus. Sie betrafen alle Teilschritte der Methode, die einen Einfluss auf die Textur, das Format, die Opazität und/oder die Färbung der Papiere, den Farbton der Tinten haben, beispielsweise den Einsatz von Alkoholen bei der Konditionierung, die Technik des Water-Screen-Bathing, die Gelatinekonzentration beim Nachleimen, die Trocknungstechnik und -materialien sowie die lokale Durchführung der Stabilisierungsmethoden, vgl. dazu auch Kapitel 1. Sie führten dazu, dass die Behandlungsergebnisse verbessert werden konnten. Die neuen Richtlinien folgen weniger ästhetischen Zielsetzungen wie das vorher für restauratorische Arbeitsergebnisse der Fall war, sondern stellen die Erhaltung des vorgefundenen Ist-Zustandes einer Handschrift in den Vordergrund.

In zwei Fachgesprächen zu wissenschaftlichen Benutzungsanliegen, am 28.02.2006 mit Herrn Prof. Dr. Burkhard Dedner von der Forschungsstelle *Georg Büchner – Literatur und Geschichte des Vormärz* der Philipps-Universität Marburg und Dr. Ulrich Hussong vom Stadtarchiv Marburg sowie am 19.10.2007 noch einmal mit Dr. Ulrich Hussong wurde der Aspekt der Originalität von Handschriften diskutiert.

Handschriften sind Quellenmaterial. In der Regel gilt dem Inhalt das erste Interesse des Benutzers. Für die meisten Anliegen reichen daher Sekundärformen, wie Faksimiles, Mikrofilme oder Werkeditionen aus. Nur bestimmte Forschungen erfordern die Benutzung einer Originalhandschrift und dazu zählen Recherchen für Werk-Editionen berühmter Literaten, Musiker oder Wissenschaftler. Sie beruhen, wie die Urheberidentifizierung, auf einem Vergleich von Original-

Handschriften. Abweichende oder übereinstimmende Details der Schrift, der materiellen Beschaffenheit der Schriftr ager und der Tinten können bedeutend werden, beispielsweise für die Einordnung eines bisher unbekanntes Schriftstückes in die Werkgenese eines Autors. In diesem Zusammenhang wurden die möglichen Veränderungen der Tinten und der Papiere durch eine Nassbehandlung mit Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat erörtert.

Bei der Tintenfraßbehandlung werden lösliche Abbauprodukte der Tinten und Papiere entfernt sowie die schädigenden Metall-Ionen ausgewaschen oder komplexiert. Durch die Behandlung werden zudem gezielt Substanzen in die Materialien eingelagert, wie Phytat und Calciumcarbonat. Die restauratorischen Maßnahmen führen zu optischen und haptischen sowie chemischen Veränderungen. Sie betreffen

für die Eisengallustinte ggf.

- die Tintenf rbung,
- den Glanz,
- die Reduzierung von Streusand,
- die Zusammensetzung der Tinten

und für die Papiere ggf.

- das Format,
- die Dimension von Herstellungsmerkmalen (Wasserzeichen, Rippen, Stege),
- die Oberflächentextur (wird rauer),
- die Blattstärke,
- die Papierfarbe (wird heller),
- die Opazität,
- die Papierleimung.

Die Tintenfraßbehandlung hat das Ziel, die akuten Schadensprozesse zu beenden und den beschädigten Schriftr gern eine neue Stabilität zu geben. Sie verbessert ihren Erhaltungszustand und ihre Benutzungsf higkeit. Sie verändert dabei die Handschriften. Der Vorzustand muss aus diesem Grund fachgerecht dokumentiert werden. Die gemeinsamen Gespräche dienen dazu, die zunächst sichtbaren und fühlbaren Unterschiede von unbehandelten und behandelten Handschriften zu diskutieren. Gemeinsam sollten die Merkmale benannt werden, die aus germanistischer und historischer Sicht bedeutend sind und für die spätere editorische Arbeit dokumentiert werden müssen. Sie betreffen:

- die genauen Formate der Handschriften,
- die Papierstärke an mehreren Messpunkten,
- die Oberflächentextur,
- die Blattkantenbeschaffenheit,
- der Färbung der Tinte, wenn mehrere Eintragungen auf einem Blatt vorhanden sind.

Der Vergleich von unbehandelten und behandelten Handschriften ergab, dass die forschungsrelevanten Informationen zu den äußeren formalen Merkmalen (s.o.) auch nach einer Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung erhalten bzw. erkennbar sind. Das Anliegen des Projektes, eine detailgetreue Dokumentation des Vorzustandes einzuführen, wurde von Herrn Prof. Dedner und Herrn Dr. Hussong als besonders wichtiger Teilschritt vor einer Restaurierung unterstützt. Der Vorzustand der Schriftr ger sollte darin sehr genau beschrieben und die Erfassungskriterien langfristig standardisiert werden. Ergänzend zu der schriftlichen Beschreibung sollten die analoge und digitale Fotografie einbezogen werden und Aufnahmen im Auf- und Streiflicht sowie unter UV-Strahlung erfolgen.

Leichte Änderungen der Tintenfarbe wurden als eher nicht gravierend eingestuft, solange sie gleichmäßig bleiben und nicht zu Fehlinterpretation des Schreibprozesses führen. Dieser Fakt wäre z.B. beim Verlust einzelner Buchstaben und Schriftzüge oder bei einer Angleichung der Tintenfärbung bei zeitlich unterschiedlich erfolgten Eintragungen auf einem Blatt gegeben. Herr Prof. Dedner regte an, generell vor einer restauratorischen Behandlung bei wertvollem unikaligen Schriftgut die Zusammensetzung der Tinten als *fingerprint* zu dokumentieren, vgl. die Untersuchungen von Herrn Dr. Oliver Hahn der BAM Berlin im Kapitel 2.3. Die Einbeziehung der Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Tinten sollte zu einem weiteren Standard der Zustandserfassung werden.

Die Forschungsanliegen an Handschriften sind sehr vielfältig. Das macht es schwierig, für Handschriften einen Kriterienkatalog zu den Merkmalen der Originalität für Restauratoren zu entwickeln. In der Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Hussong wurde deutlich, dass Editionen oder Digitalisierungen den Rückgriff auf die Handschriften in vielen Fällen zwar entbehrlich machen, sie aber nicht in allen Funktionen ersetzen können. Vgl. zum Thema auch die Vortragspublikation von Ulrich Hussong, *Was ist ein Original? Die Interessen eines Historikers bei der Benutzung von Handschriften am Beispiel von Wilhelm und Jacob Grimm* (Arbeitstitel, erscheint im *Restaurator* 2008), <http://...>

Die Entscheidung für oder gegen eine Restaurierung sowie die Auswahl der geeigneten Behandlungsmaßnahme ist für Handschriften, insbesondere für Autographen, immer eine Einzelentscheidung, die anhand des Erhaltungszustandes, der äußeren formalen Merkmale und der Materialeigenschaften getroffen werden muss. Ihr sollten Empfehlungen von Wissenschaftlern des Benutzerkreises und von Restauratoren zu Grunde liegen. Eine standardisierte Zustandsbeschreibung und Schadenscharakterisierung unterstützt die Bewertung und Entscheidungsfindung.

3.2. DOKUMENTATION

Dokumentationen erfolgen sehr häufig nach institutionsspezifischen Gesichtspunkten als Berichtstext oder in einem Formular zum Ausfüllen. Während die Berichtstexte individuell ausformulierte Aufzeichnungen unterschiedlichen Umfangs enthalten, geben die Formulare die Angaben anhand festgelegter Erfassungskriterien relativ übersichtlich und miteinander vergleichbar wieder.

Im Rahmen des Projektes erfolgte eine Recherche zu Dokumentationsschemata. Sie ergab jedoch, dass es eine ausreichend kategorische und identische Erfassung des Erhaltungszustands von Handschriften vor einer Restaurierung sowie des Behandlungsablaufs und der verwendeten Materialien bisher nicht gibt. Ein internes Abrufen erfasster Daten, ihre Zusammenfassung oder Auswertung ist innerhalb der meisten Institutionen bereits schwierig und eine institutionsübergreifende Arbeit auf den Gebieten einer standardisierten Schadenserfassung und -bewertung von Handschriften bisher nicht möglich.

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Bernhard Seeger vom Fachbereich Mathematik und Informatik, AG Datenbanksysteme der Philipps-Universität Marburg, wurde aufbauend auf der Zusammenarbeit mit Schriftsachverständigen, Historikern und Germanisten (vgl. Kooperation mit Dr. Gudrun Bromm, Dr. Ulrich Hussong, Prof. Dr. Burghard Dedner) ein Prototyp einer Dokumentationssoftware entwickelt. Sie besteht aus zwei Tools, für die Zustandserfassung, Risikoanalyse und Restaurierungsdokumentation und für die Evaluierung des Tintenauftrages. Vgl. zu den Erfassungskriterien und dem aktuellen Stand der Software auch die Vortragspublikation von Ulrike Hähner und Spaska Forteva, *Zustandserfassung und -bewertung von Handschriften im Rahmen der Dokumentation mit Hilfe einer Software. Aspekte zur Risikoanalyse im Vorfeld wässriger Behandlungen (Arbeitstitel, erscheint 2008 im Restaurator)*, <http://...>

Beide Tools können die Grundlagen für eine zukünftige Datenbank bilden. Sie soll neben der Zustandserfassung, Risikobewertung und der Restaurierungsdokumentation auch statistisch basierte Aussagen zur Schadenskategorisierung ermöglichen. Diese Evaluation kann im Vergleich mit naturwissenschaftlich autorisierten Zustandsstadien des Tintenfraßes und den erfassten und bereits nach ihnen kategorisierten Handschriften aus dem Datenbanksystem erfolgen. Das System könnte institutsübergreifend anwendbar werden und neben einer standardisierten Dokumentation eben auch Hilfestellungen bei der Schadensbewertung und bei der Auswahl des geeigneten Behandlungsverfahrens auf der Basis eines größeren Datenbestandes ermöglichen. Vgl. Bernhard Seeger *Schadensanalyse und Informationserhaltung, Möglichkeiten der Informatik (Arbeitstitel, erscheint im Restaurator 2008)*, <http://...>

Spaska Forteva arbeitete zunächst im Rahmen ihrer Diplomarbeit *Verwaltung und Analyse handschriftlicher Dokumente zur Erkennung von Tintenfraßschäden* am Fachbereich Mathematik und Informatik, AG Datenbanksysteme der Philipps-Universität Marburg an einem ersten Schritt, an der Erstellung der Software und an einer statistischen Auswertung des Tintenauftrages auf einseitig und beidseitig beschriebenen Blättern.

Die Software sollte aus Sicht der Projektarbeitsgruppe folgende Aufgaben erfüllen:

- die charakteristischen Materialeigenschaften und äußere Merkmale erfassen und zusammenführen,
- die materialbedingten Risiken über Signalworte ausweisen und eine Schadensdiagnose ermöglichen sowie
- die Restaurierungsarbeiten und verwendeten Materialien dokumentieren.

Die Erfassungsinhalte zum Vorzustand enthalten vor allem die im Rahmen des Projektes zusammengetragenen Merkmale der Objektbeschreibung sowie die Ergebnisse aus den Voruntersuchungen (siehe Kapitel 3.1 Authentizität und Originalität von Schriftgut und Kapitel 1.1 Mikrochemische Voruntersuchungen). Sie dienen der Zustandscharakterisierung und Feinanalyse des Schadensbildes.

Ein weiteres Ziel der Software-Erstellung war es, bestimmte charakteristische äußere Merkmale der Handschriften und Ergebnisse aus den Voruntersuchungen, die Risikopotentiale für wässrige Behandlungen darstellen, mit einem Signal zu unterlegen. Für die Zustandsbewertung der jeweiligen Handschrift werden diese Signale am Ende der Erfassungstätigkeit gemeinsam ausgewiesen und dienen als eine weitestgehende objektive Entscheidungsgrundlage für oder gegen eine Behandlung im wässrigen Medium. Die kritischen Materialeigenschaften sowie Zustandsbeschreibungen sind auch über Suchabfragen recherchierbar.

Der Prototyp untergliedert sich derzeit in die inhaltlichen Schwerpunkte:

- **Dokument** mit der Erfassung von Informationen zum Autor, der Entstehungszeit, dem Umfang des Dokuments und der Signatur.
- **Papier** mit der Erfassung und Charakterisierung der Papierart, der Herstellungstechnik, der Oberflächenbeschaffenheit, der Färbung, des Papierformats und der Charakteristik des Blattumrisses, der Blattstärke mit verschiedenen Messpunkten, der Qualität der Papierleimung, des mechanischen Zustandes des Papiers und der Blattstabilität.
- **Tinte** mit der Erfassung und Charakterisierung der Schreibmittel und Tinten, der Charakteristik des Tintenauftrags und der Beschriftung, der Schadensmerkmale des Tintenfraßes wie Höfe und Verbräunungen, Risse und Fehlstellen sowie weiterer Eigenschaften wie kristalline Ablagerungen oder mechanische Beschädigungen des Tintenstrichs.
- **Handschriftenmerkmale** mit der Erfassung und Charakterisierung postalischer Vermerke und Siegel (bei Briefen) sowie der Besitzstempel.
- **Voruntersuchungen** mit der Erfassung und Charakterisierung des Eisen(II)-Ionen- und Eisen(III)-Ionen-Gehaltes der Tinten, des Tintenauftrages, der Benetzungszeit beschriebener und unbeschriebener Papierbereiche und der Löslichkeit der Tinten.
- **Restaurierung** mit den Arbeitstabellen aus dem Abschlussbericht.
- **Konservierung** mit der Erfassung des Aufbewahrungssystems (vgl. Kapitel 1.7) sowie Empfehlungen zur klimatischen Aufbewahrung und Benutzung.
- **Materialien** mit der Erfassung der verwendeten Substanzen und Materialien mit ihren Bezugsadressen.

Die Zustandsfotografien werden in einer externen Datenbank abgelegt. Sie ist mit dem Softwaresystem verknüpft. Für die fotografischen Aufnahmen müssen generelle Festlegungen getroffen werden, die zu dokumentieren und einzuhalten sind. Sie betreffen die Filmqualität, die Objektunterlage, die Beleuchtung sowie die fotografischen Parameter wie die Einstellungen der Blende und der Belichtungszeit. Der Vorzustand des gesamten Blattes recto und verso werden im Auflicht, die Blatttextur im Streiflicht, mechanische Beschädigungen im Durchlicht, chemische/biologische Vorschädigungen unter UV-Strahlung aufgenommen. Mikroskopaufnahmen erfolgen zusätzlich im Auf- und Streiflicht. Im Rahmen des Projektes erfolgten die Zustandsaufnahmen analog und als Dias. Sie gewährleisten eine alterungsbeständige reproduzierbare Aufnahmequalität. Die Dias werden für das Einstellen in die Datenbank gescannt.

Im Rahmen der Diplomarbeit von Frau Forteva war es möglich, eine statistische Auswertung der Beschriftung bzw. der Intensität des Tintenauftrages an den hoch aufgelösten Scans (tif-Dateien) der Handschriften aus dem Digitalisierungsprojekt des Savigny-Nachlasses zu erproben.²⁰ Das daraus entstandene Evaluationssystem Tintenauftrag kann auftragintensive Schriftbereiche und ihre Verteilung auf einem Blatt in Histogrammen darstellen und visuell auf dem digitalen Bild kennzeichnen. In einem zweiten Schritt muss noch untersucht werden, ob mit diesem System

- eine weitere Hilfe zur Einstufung des Schadensbildes möglich ist und
- die Risiken wässriger Behandlungen, Rissbildung und Migration, anhand der visualisierten besonders auftragsintensiven Bereiche objektiv ausgewiesen werden können.

Die Software-Entwicklungen dienen auch der Risikoeinschätzung wässriger Restaurierungsverfahren. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen des DFG-Projektes Fragen nach den Möglichkeiten einer objektiven und fachlich fundierten Bewertung möglicher materieller Veränderungen durch wässrige restauratorische Behandlungsverfahren gestellt. Die Ziele dieser Fragestellung sind neben einer technischen Optimierung des Behandlungsverfahrens zur Vermeidung von Farbveränderungen, Rissbildung, Migration etc. auch definitive Festlegungen zur internen Handhabung, der Aufbewahrung und Benutzung sowie des Entscheidungsprozesses im Vorfeld von Erhaltungsmaßnahmen und zur Auswahl der Restaurierungsmethode.

Frau Dipl.-Rest. Cornelia Rauch leistete als Studentin an der SABK Stuttgart und als studentische Hilfskraft Zuarbeiten auf dem Gebiet der Risiko-Analyse. Sie sichtet die relevante Literatur zu Risikountersuchungen sowie -management und stellte sie in einen Kontext zur Tintenfraßbehandlung. Im Ergebnis sind Restaurierungsmaßnahmen nur dann langfristig erfolgreich, wenn sie in ein Bestandserhaltungskonzept der Institutionen eingebunden werden. Die restauratorische Erhaltung von Bibliotheksgut setzt daher Maßnahmen der Schadensprävention voraus. Sie implizieren vor allem eine sachgerechte Aufbewahrung und Umgang mit Schriftgut. Frau Rauch stellte auch die verschiedenen Nebenwirkungen von Restaurierungsverfahren für tintenfraßgeschädigte Handschriften aus der Literatur zusammen. Reißland und Pedersoli (2003) bewerten anhand ihrer exemplarischen Analyseergebnisse die materiellen Nebenwirkungen und diskutieren sie im Zusammenhang mit einer nachhaltigen Informationserhaltung. Als mögliche Nebenwirkungen beschreiben sie:

- Farbveränderungen des Papiers und der Tinte,
- Ausbluten der Tinten,
- Rissbildungen und Ausbrüche im Tintenbereich,
- Format- und Volumenänderungen des Schriftträgers,
- Verzerrungen des Schriftbildes,
- Veränderungen der Papierstruktur (Oberfläche/Textur/Stärke),
- Textverlust.²¹

Mit Hilfe der Software werden in einer Weiterentwicklung erste Risiko-Anzeichen, die in den materiellen Eigenschaften der Handschriften begründet sind, ausgewiesen und damit auch Aus-

²⁰ Der Nachlass Friedrich Carl von Savigny wurde im Rahmen des Förderprogramms der DFG – *Retrospektive Digitalisierung von Bibliotheksbeständen* – von 1998-2001 verfilmt und digitalisiert.

²¹ Pedersoli Júnior, J. L., Reißland, B (2003): 205-226. Reißland und Pedersoli nutzen die Risikoanalyse als einen Methodenvergleich, d.h., sie stellen dar, wie sich die Konservierungs- und Restaurierungsmethoden auf die Beschaffenheit der Objekte und deren Langzeiterhaltung auswirken. Sie vergleichen in ihrer Studie die vier Behandlungsoptionen miteinander und bewerten die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung als die Methode mit den geringsten Risiken für ein Objekt. Reißland und Pedersoli gehen allerdings nicht auf die Relevanz der möglichen Auswirkungen für die Authentizität von Handschriften ein.

schlusskriterien für die Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung benannt. Sie sind an Signalwörter gebunden und betreffen für Behandlungen im wässrigen Medium derzeit folgende Materialeigenschaften:

- **blau gefärbte Papiere** sind nicht pH-Wert stabil, Risiko: Entfärbung.
- **transparente Papiere** sind nicht formatstabil, Risiko: Formatänderung, Verwellungen und Schriftverzerrung.
- **Papiere mit einem geringen Flächengewicht $< 40\text{g/m}^2$** und mit ausgeprägter Siebstruktur, Rippen und Stege, sind im wässrigen Medium sehr instabil, Risiko: Rissbildung.
- **Beschriftungen mit Kopiertinten** sind feuchtigkeitsempfindlich und ggf. wasserlöslich, Risiko: Migration und Textverlust.
- **eng und beidseitig beschriebene Blätter**, ggf. deckungsgleiche Schriftzüge. Sie besitzen ein großes Potential für Materialspannungen zwischen den hydrophoben und hydrophilen Bereichen, Risiko: Rissbildung und Migration.

Die Ermittlung, ob Nebenwirkungen eintreten und welches Ausmaß sie haben können, wird mit Hilfe von einheitlichen Erfassungskriterien zum Erhaltungszustand und einer Datenbank gestützten Auswertung verbessert. Die Festlegung, ob diese Nebenwirkungen bei den Handschriften eintreten dürfen oder nicht, muss auf einer interdisziplinären Bewertung und ihrer Empfehlungen basieren, d.h. mit Unterstützung der Sammlungsleiter, wissenschaftlichen Benutzer, Restauratoren und Naturwissenschaftlern. In diesem Zusammenhang geht es um Fragen der Erhaltung von Authentizität und Originalität der Materialien. Sie muss für bedeutende Autographen einzeln erfolgen. Für einen allgemein gültigen Ablauf der Handschriftenbewertung und Bestimmung der geeigneten Erhaltungsmaßnahme ist noch eine Empfehlung zu entwickeln.

Das Kolloquium am 26. und 27. Juni 2007 anlässlich der Vorstellung der Projektergebnisse hat in der Diskussion mit den Teilnehmern bestätigt, dass die Einbeziehung der Informatik in die Zustandserfassung, Schadensbewertung und Dokumentation langfristig die Möglichkeit bietet, ein standardisiertes Erfassungs- sowie Bewertungssystem zu erarbeiten und es institutionsübergreifend zu etablieren. Software-Systeme bedürfen einer kontinuierlichen Betreuung und Weiterentwicklung. Datenbanken werden erst dann aussagekräftig, wenn sie mit genügend Datenmaterial gespeist werden. Herr Prof. Dr. Seeger vom Fachbereich Mathematik und Informatik der Philipps-Universität Marburg hat sich bereit erklärt, gemeinsam mit den Projektmitarbeitern den Prototyp weiter auszubauen und ihn für das Internet und damit auch anderen Bibliotheken und Archiven zugänglich zu machen. Gespräche darüber, wie dieser Ausbau erfolgen kann, beispielsweise im Rahmen einer Fortsetzung des Projektes und/oder im Rahmen der Hochschulausbildung von Informatikern, erfolgen derzeit.

4 ANHANG

4.1. KOLLOQUIUM ZU DEN PROJEKTERGEBNISSEN UND WEITERE AUFGABEN

Am 26. und 27. Juni 2007 stellte die Universitätsbibliothek Marburg die Ergebnisse ihres dreijährigen interdisziplinären Forschungsprojektes zur Restaurierung tintenfraßgeschädigter Handschriften der Öffentlichkeit vor. Am Kolloquium nahmen ca. 80 Personen aus Bibliotheken, Archiven und Forschungseinrichtungen teil. Die Tagung wurde von Herrn Dr. Ralf Goebel, dem zuständigen Programmdirektor der Gruppe Wissenschaftliche Literaturversorgungs- und Informationssysteme der DFG, in der Alten Aula der Philipps-Universität eröffnet. Das Vortragsprogramm der zweitägigen Veranstaltung umfasste insgesamt sechs Themengebiete, wobei die verschiedenen Kooperationspartner mit eigenen Vorträgen zu den jeweiligen Arbeitsschwerpunkten vertreten waren:

- Projektinhalte und Ausgangsbasis,
- Originalität und Authentizität von Handschriften,
- Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung,
- Zustandserfassungen und -bewertung von Handschriften,
- Projektanregungen,
- Werkstattführungen und -gespräche.

Vgl. zu den Projektinhalten und zum Abschlusskolloquium auch den Bericht von Ulrike Hähner, *Kolloquium zum DFG-Projekt "Restaurierung beschädigter Handschriften aus dem Nachlass Friedrich Carl von Savigny der Universitätsbibliothek Marburg. Anwendung der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung und der partiellen Stabilisierung in der Praxis"*, in: ABI-Technik 3 (2007): 160-168, <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2008/0002/>.

Ein Tagungsbericht ist über das Forum Bestandserhaltung einsehbar:

<http://www.uni-muenster.de/Forum-Bestandserhaltung/forum/2007-08.html>.

Die Diskussionsergebnisse bzw. vielfältigen Anregungen des Kolloquiums für eine weitere Vertiefung der Forschungsarbeit wurden für den Abschlussbericht zusammengefasst. Sie umfassen:

- die Entwicklung eines Lernmoduls,
- weitere Untersuchungen zur stabilisierenden Wirkung von Calciumphytat für Papier und zur Langzeitwirksamkeit des Phytats,
- vergleichende Effektivitätsuntersuchungen der Wässerung von Handschriften und der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung,
- eine Optimierung der Prozesskontrolle für alle Bausteine der Behandlung,
- die Entwicklung von Möglichkeiten zur Feststellung der chemischen Aktivität der Tinten für eine bessere Charakterisierung des Schadensstadiums,
- die Institutionalisierung der interdisziplinären Zusammenarbeit zur Kodifizierung von Merkmalen der Behandlungskriterien bei Handschriften einschließlich der Erstellung eines entsprechenden Datenbanksystems.

4.2. QUALIFIKATION DES WISSENSCHAFTLICHEN NACHWUCHSES

Im Rahmen des Projektes konnten Themen für drei Diplomarbeiten und zwei Seminararbeiten vergeben werden. Sie erfolgten an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart und der Philipps-Universität Marburg.

Diplomarbeiten an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut:

- SONJA TITUS, *Behandlungsmöglichkeiten von Tintenschäden an historischen Kopien*, (2004).
- INGEBORG FRIES, *Erprobung und Einsatz von Befeuchtungs- und Benetzungsmethoden an inhomogen benetzbaren tintenfraßgeschädigten Papieren in Vorbereitung auf eine wässrige Behandlung*, (2005).

Semesterarbeiten an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut:

- CORNELIA RAUCH, *Risikoanalyse – Modelle und Anwendung*, (2005).
- ANÄIS OTT, ANTJE PENZ, *Aufbewahrung und Nutzung tintenfraßgeschädigter Handschriften*, (2007).

Diplomarbeiten am Fachbereich Mathematik und Informatik der Philipps-Universität Marburg:

- SPASKA FORTEVA, *Verwaltung und Analyse handschriftlicher Dokumente zur Erkennung von Tintenfraßschäden*, (2007).

4.3. PUBLIKATIONEN

ULRIKE HÄHNER: *Condition Report of the Ink Corrosion Damage in the Handwritten Estate of the Jurist Friedrich Carl von Savigny*, in: *Restaurator* 27 (2006): 131-142.

<http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0003/>

ENKE HUHSMANN, ULRIKE HÄHNER: *Application of the Non-Woven Viscose Fabric Paraprint OL 60 for Float Screen Washing of Documents Damaged by Iron Gall Corrosion*, in: *Restaurator* 28 (2007): 140-151. <http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0004/>

SONJA TITUS, REGINA SCHNELLER, GERHARD BANIK, ENKE HUHSMANN, ULRIKE HÄHNER: *The Copying Press Process: History and Technology, Part 1*, in: *Restaurator* 27 (2006): 90-102.

<http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0002/>

The Copying Press Process: History and Technology, Part 2, erscheint demnächst.

ANTJE POTTHAST, UTE HENNIGES, GERHARD BANIK, REBECCA REIBKE, ENKE HUHSMANN, ULRIKE HÄHNER: *Characterization of iron-gall ink damage – Effects of phytate treatment*,

<http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2007/0006/>

ULRIKE HÄHNER: *Kolloquium zum DFG-Projekt "Restaurierung beschädigter Handschriften aus dem Nachlass Friedrich Carl von Savigny der Universitätsbibliothek Marburg. Anwendung der Calciumphytat-Calciumhydrogencarbonat-Behandlung und der partiellen Stabilisierung in der Praxis*, in: *ABI-Technik* 3, München (2007): 160-168.

<http://archiv.ub.uni-marburg.de/es/2008/0002/>

ULRIKE HÄHNER: Tagungsbericht für das Forum Bestandserhaltung:
<http://www.uni-muenster.de/Forum-Bestandserhaltung/forum/2007-08.html>

ENKE HUHMANN: *2nd Iron Gall Ink Meeting*, in: *Papierrestaurierung* 7, Stuttgart (2006): 40-43.

FABIENNE QUENNET: *Das Ende des großen Fressens*, *Marburger UniJournal* 24, Marburg 2006.

MICHAELA WILKE: *Tintenfraß – Gefahr für alte Handschriften*, *Naturwissenschaftliche Rundschau* 59 (2006): 433-434.

Alle Vorträge des Kolloquiums vom 26. und 27. Juni 2007 werden publiziert. Sie erscheinen 2008 in der Zeitschrift *Restaurator* und können über den Abschlussbericht abgerufen werden.

4.4. BIBLIOGRAPHIE

Albro, S. R.; Krueger, H. H.: *The History, Examination and Conservation Treatment of the Jamestown Records of the Virginia Company of London*, in: IPC Conference Papers, Eagan, J. (Hrsg.), London (1997): 70-82.

Anderegg, J.: *Schreibe mir oft! Zum Medium Brief zwischen 1750 und 1830*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (2001).

Ashley-Smith, J.: *Risk Assessment for Object Conservation*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1999).

Banik, G.; Kirst M. (Hrsg.): *Lösungsmittel in der Restaurierung*, Verlag der Apfel, Wien (1984).

Banik, G.: *Papier-Aspekte seiner Beständigkeit in Hinsicht auf seine Verwendung in der Dokumentation*, in: Dokumentation in der Restaurierung, Österreichischer Restauratorenverband ÖRV, Schweizerischer Verband für Konservierung und Restaurierung SKR /SCR, Deutscher Restauratorenverband DRV (Hrsg.), Salzburg (1994): 135-140.

Banik, G.; Weber, H. (Hrsg.): *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Kohlhammer, Stuttgart (1999a).

Banik, G.: *Phänomene und Ursachen von Tintenfraß auf Papier – eine Einführung*, in: Banik, G., Weber, H. (Hrsg.), Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Kohlhammer, Stuttgart (1999b): 13-24.

Banik, G.: *Tintenfraß*, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut, Stuttgart (2000).

Banik, G.; Kolbe, G.; Wouters, J.: *Analytical Procedures to Evaluate Conservation Treatments of Iron Gall Ink Corrosion*, in: La conservation à l'ère du numérique, Paris (2002): 205-217.

Banik, G.; Kolbe, G.; Wouters, J.: *Analytical Procedures to Evaluate Conservation Treatments of Iron-Gall Ink*, in: 4es Journées Internationales d'études de l'ARSAG, Paris (2002): 205-217.

Banik, G.; Doering, T.; Kolbe, G.; Hähner, U.: *Quality Control of Mass Deacidification of Library and Archival Holdings*, in: 14th Triennial Meeting ICOM-CC Preprints Den Haag, James & James, London (2005): 157-165.

Banik, G.; Brückle, I.: *Paper and Water* (im Druck).

Bansa, H., Brannahl, G., Köttelwesch, C., Wächter, O. (Hrsg.), *Dauerhaftigkeit von Papier*, Klostermann, Frankfurt am Main (1980).

Bansa, H. : *Fasern zum Festigen von Papier*, in: Bansa, H. (Hrsg.), *habent sua fata libelli*, Forschungsbericht der Staatlichen Fachakademie der Ausbildung von Restauratoren, Saur, München (2000) : 121-143.

Barrett, T. und Mosier, C.: *The Role of Gelatine in Paper Permanence*, in: JAIC 34, 3 (1995): 173-186.

Baty, J.; Barrett, T.: *Gelatin Size as a PH and Moisture Content Buffer in Paper*, in: JAIC 46 (2007): 105-121.

Bauer, W. M.; John, J.; Wiesmüller, W. (Hrsg.): „*Ich an Dich*“. *Edition, Rezeption und Kommentierung von Briefen*, in: Innsbrucker Beiträge zur Kulturwissenschaft, 62, Innsbruck (2001).

Bayerl, G.; Schlieder, W.; Stümpel, R. (Hrsg.): *Zum Stand der Papiergeschichtsforschung in Deutschland*, Lang, Frankfurt am Main (1993).

Bell, N.: *Considerations when Treating Paper Manuscripts*, in: Hadgraft, N.; Swift K. (Hrsg.), *Conservation and Preservation in Small Libraries*, Parker Library, Cambridge (1994): 101-106.

Bieth; H.; Jost, P.; Spiess, B.; Wehrer, C.: *Analytical Letters* 22, 3 (1989): 703-717.

Biggs, J. L.; Khan, Y. R.; Albro, S. R.; Dekle, C.; Haude, M., E.; Karnes, C.: *Treatment Trees for Iron-gall Ink on Paper: Using Flow Charts to develop Treatment protocols*, in: Edinburgh Conference Papers, Institute of Conservation, London (2007): 211-218.

Blüher, A.: *The Alkaline Reserve – a Key Element in Paper Deacidification*, in: *Save Paper!, Mass Deacidification*, Swiss National Library, Bern (2006): 191-206 oder online: http://www.nb.admin.ch/slb/slb_professionnel/erhalten/00699/01491/01492/index.html?lang=de (10.03.2008).

Blüher, A.: *Experience in Paper Deacidification*, in *PapierRestaurierung* 4, Heft 4, Stuttgart (2003): 21-28.

Bockelkamp, M.: *Wasserzeichenmotive im Maschinenpapier aus literarischen Handschriften*, in: *Papiergeschichte(n), Papierhistorische Beiträge*, Schmidt, F. (Hrsg.), *Schriften und Zeugnisse zur Buchgeschichte*, 9, Harrassowitz, Wiesbaden (1996): 193-202.

Bockelkamp, M.: *L'analyse bétaradiographique du papier appliquée aux manuscrits de Diderot*, in: *Studies on Voltaire and the Eighteenth Century*, 254, The Voltaire Foundation (1988): 139-171.

Bockelkamp, M.: *Analytische Forschungen zu Handschriften des 19. Jahrhunderts*, Hauswedell & Co., Hamburg (1982).

Bogaard J.; Whitmore P. J.: *Effects of Dilute Calcium Washing Treatments on Paper*, in: JAIC 40 (2001): 105-123.

Bogaty, H.; Campbell, K. S.; Appel, W. D.: *Some Observations on the Evaporation of Water from Cellulose*, in: *Textile Research Journal* 22, 2 (1952): 75-81.

Botti, L.; Mantovani, O., Ruggiero, D.: *Calcium Phytate in the Treatment of Corrosion – Caused by Iron Gall Inks: Effects on Paper*, in: *Restaurator* 26, Saur, München (2005): 44-62.

Brannahl, G.; Gramse, M.: *Untersuchungen an Tinten*, in: Archivtechnische Woche, München (1973): 79-98.

Brecht, W.; Liebert, E.: *Über das Beschreiben von Papier mit Tinte*, in: Wenzl, H. (Hrsg.), Der Papier-Fabrikant, Heft 28/29, Elsner, Berlin (1941): 169-176.

Brecht, W.; Liebert, E.: *Der Einfluss von Schreibtinten auf die Festigkeit von Papiereen.*, in: Wenzl, H. (Hrsg.), Der Papier-Fabrikant, Elsner, Berlin (1943): 330-334.

Bredereck, K.; Haberditzl, A., Blüher, A.: *Paper Deacidification in Large Workshops: Effectiveness and Practicability*, in: Restaurator 11, Saur, München (1990): 165-178.

Brückle, I., Dambrogio, J.: *Papierspaltung*, in: PapierRestaurierung 1, Suppl., Stuttgart (2000): 75-90.

Cleveland, R.-R.: *Selected 18th, 19th and 20th century Iron Gall ink formulations developed in England, France, Germany and the United States, for use with the Copy Press process*, in: Brown, A. J. E. (Hrsg.), The Iron Gall Ink meeting, 4th & 5th September 2000, Newcastle (2001): 23-30.

Collings, T.; Milner, D.: *A New Chronology of Papermaking Technology*, in: The Paper Conservator, Vol. 14 (1990): 58-62.

Damm, R.: *Übertragung der Alkalinität durch Kontakt mit Calciumcarbonat gepufferten Hülpapieren* in: Banik, G.; Wächter, W. (Hrsg.), Konservierung – Forschung und Praxis, Berliner Wissenschaftsverlag, Berlin (2005).

Daniels, V. D.; Fleming, L. E.: *The Cockling and Curling of Paper in Museums*, in: Conservation of Historical and Artistic Works on Paper, Proceedings of a Conference Symposium, Ottawa (1988): 155-162.

Dawn, A.: *Use of GORE TEX[®] to Dry Smooth, Calandered and Modern Papers*, in: The Book and Paper Group Annual Vol. 11 (1992): <http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v11/bp11-03.html> (05.12.07)

Dignard, C.; Douglas, R.; Guild, S. Maheux, A.; McWilliams, W.: *Ultrasonic Misting, Treatment Applications*, in: JAIC 36 (1997): 127-141.

DIN ISO 11799:2005-06: *Information und Dokumentation – Anforderungen an die Aufbewahrung von Archiv- und Bibliotheksgut*, in: Hoffmann, R.; Wiessner, H. J. (Hrsg.) Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth, Berlin (2007): 57-76.

Dupont, A.-L.: *The Role of Gelatine / Alum Sizing in the Degradation of Paper, A Study by Size Exclusion Chromatography in Lithium Chloride/N,N-dimethylacetamide Using Multiangle Light Scattering Detection*, in: Daniels, V., Donnithorne, A., Smith, P. (Hrsg.), Contributions to the IIC Baltimore Congress, London (2002): 59-64.

Dupont, A.-L.: *Study of the degradation of Gelatine in Paper upon Aging using Aqueous size-exclusion Chromatography*, in: *Journal of Chromatography A*, 950, 2002: 113-124.

Dupont, A.-L.: *Degradation of cellulose at the wet/dry interface - Part I: The effects of some Conservation treatments on brown lines*, in: *Restaurator* 17, Saur, München (1996) 1-21.

Dupont, A.-L.: *Degradation of Cellulose at the Wet/Dry Interface; Part II. First Approach to the Identification of the Oxidation Compounds*, in: *Restaurator* 17, Saur, München (1996): 145-164.

Erhardt, D.; Tumosa, C. S.: *Chemical Degradation of Cellulose in Paper over 500 Years*, in: *Restaurator* 26, Saur, München (2005): 151-158.

Feber de, M.; Havermans, J.; Defize, P.: *Iron-Gall Ink Corrosion: a Compound-Effect Study*, in: *Restaurator* 21, Saur, München (2000): 204-212.

Feindt, W.: *Methoden zur Mengengewältigung: Arbeitsteilung, differenzierter Personaleinsatz, Automatisierung von Arbeitsgängen*, in: *Bestandserhaltung, Herausforderung und Chancen*, Weber, H. (Hrsg.), Kohlhammer, Stuttgart (1997): 101-112.

Flieder, F.: *L'Analyse et la Révélation chimique des Encres métallo-galliques*, in: *Restaurator* 5, Saur, München (1981): 57-63.

Fries, I.: *Erprobung und Einsatz von Befeuchtungs- und Benetzungsmethoden an inhomogen benetzbaren, tintenfraßgeschädigten Papieren in Vorbereitung auf eine wässrige restauratorische Behandlung*, Diplomarbeit, Studiengang Konservierung und Restaurierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2006.

Fuchs, R.: *Der Tintenfraß historischer Tinten und Tuschen – ein komplexes, nie enden wollendes Problem*, in: Banik, G., Weber, H. (Hrsg.), *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Kohlhammer, Stuttgart (1999): 37-75.

Fuchs, R.; Hahn, O.; Oltrogge, D.: *„Geist und Seele sind verwirret...“ Die Tintenfraß-Problematik der Autographen Johann Sebastian Bachs*, in: *Restaurator* 106, Callwey, München (2000): 116-121.

Fuchs, R.; Oltrogge, D.; Hahn, O.: *Bericht über die in der Staatsbibliothek Berlin, Stiftung Preussischer Kulturbesitz untersuchten Bach-Autographen und deren Tintenfraß-Problematik*, in: *Wettlauf mit der Zeit, Bestandserhaltung in wissenschaftlichen Bibliotheken*, SBB / PK, Reichert, Wiesbaden (1998): 155-167.

Garside, P.; Wyeth, P.: *Polarised ATR-FTIR Characterisation of Cellulose Fibres in Relation to Historic Artefacts*, in: *Restaurator* 25, Saur, München (2004): 249-259.

Gerardy, T.: *Altes Papier und seine Wasserzeichen*, in: *Archivarische Zeitschrift*, Generaldirektion der Staatlichen Archive Bayerns (Hrsg.), Sonderdruck 70, Böhlau, Köln (1974): 69-78.

Göttsching, L.; Rhodius, D.: *Der Trocknungsverlauf von Papier und Pappe in Abhängigkeit von trocknungstechnischen und papiertechnologischen Parametern*, in: *Das Papier* 6 (1978): 243-242.

Graf, E.; Mahoney, J. W.; Eaton, J. W.: *Iron-catalyzed Hydroxyl Radical Formation. Stringent Requirement for Free Iron Coordination Site*, in: *Journal of Biological Chemistry* 259 (1984): 3620-3624.

Gröger, C.: *Papier – Vom Aufstieg des Handgeschöpften zum unentbehrlichen Massenprodukt.*, in: *Internationales Archiv für Sozialgeschichte der Deutschen Literatur*, 15 (1990): 184-206.

Gruber, E.; Stumm, D.: *Chemische Trocknungsfaktoren*, Abschlussbericht AIF-Projekt 13410 N, TU Darmstadt (2004).

Hahn, K.-H. (Hrsg.): *Im Vorfeld der Literatur. Vom Wert archivarischer Überlieferung für das Verständnis von Literatur und Ihrer Geschichte*, Böhlau, Weimar (1991).

Hahn, O.; Gorny, H.- E.: *Zerstörungsfreie Charakterisierung historischer Eisengallustinten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse*, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 4 (2000): 384-390.

Hahn, O.; Malzer, W.; Kanngießer, B.; Erko, A.: *Investigation of Oxidation and Migration Processes of Inorganic Compounds*, in: *Ink Corroded Manuscripts*, BESSY-Jahresbericht (2002), 262-264.

Hahn, O.: *Charakterisierung historischer Eisengallustinten mittels Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse*, in: *ZfP-Zeitung*, 84 (2003): 31-35.

Hahn, O.; Maurer Zenck, C.: *Die Tinten des Zauberflöten-Autographs. Möglichkeiten und Grenzen neuer Analyseverfahren. Ein Nachtrag zur Chronologie und eine biographische Pointe*, in: *Acta Mozartiana*, Mitteilungen der Sutschen Mozart-Gesellschaft e.V., 50, Heft ½ (2003): 3-22.

Hähner, U.: *Kolloquium zum DFG-Projekt Restaurierung beschädigter Handschriften aus dem Nachlass Friedrich Carl von Savigny der Universitätsbibliothek Marburg*, in: *ABI-Technik* 3, (2007): 160-167.

Hähner, U.: *Condition Report of the Ink Corrosion Damage in the Handwritten Estate of the Jurist Friedrich Carl von Savigny within the Scope of a Digitalisation Project*, in: *Restaurator* 27, Saur, München (2006): 131-142.

Hähner, U.: *Das „Wunder“ der Restaurierung*, in: *Sparkassen-Kulturstiftung (Hrsg.), Zerrissen – zernagt – zerfallen. Bestandsschäden in Bibliotheken*, Frankfurt am Main (2004): 15-21.

Hähner, U.: *Schadensprävention im Bibliotheksalltag*, Saur, München (2006).

Hanson, F. S.: *Resistance of Paper to Natural Aging*, in: *The Paper Industry and Paper World*, Fritz Publications, Vol.20, 11 (1939): 1157-1163.

Hansson, T.; Fellers, C.; Htun, M.: *Drying Strategies and a new Restraint Technique to Improve Cross-Directional Properties of Paper*, in: *Baker, C. F. (Hrsg.), Fundamentals of Papermaking*, MEP, London (1989): 743-782.

Havermans, J.: *The impact of European research on paper ageing and preventive conservation strategies*, in: 5th European Commission Conference, Cultural Heritage Research, Cracow (2002): 87-91.

Havermans, J.; de Feber, M.; Genuit, W. J. L. ; van Velzen, G. J.: *Emission of volatile organic compounds from paper objects affected with iron-gall ink corrosion*, in: 12th Triennial Meeting ICOM-CC Preprints, Lyon, James & James, London (1999): 513-516.

Henniges, U.; Prohaska, T.; Banik, G.; Potthast, A.: *A fluorescence labelling approach to assess the deterioration state of aged papers*, in: Zellchemie 17-18, Abstracts, Darmstadt (2005).

Henniges, U.; Schröter, K.: *Copper-corroded Wallpapers*, in: PapierRestaurierung, 6, Stuttgart (2005): 25-31.

Henniges, U.; Schröter, K.; Potthast, A.: *Tapeten und Kupferfraß. Überlegungen zur Durchführung einer Restaurierungsbehandlung*, Diplomarbeit, in: Banik, G.; Wächter W. (Hrsg.), Konservierung – Forschung und Praxis, Bd.2, Berliner Wissenschaftsverlag, Berlin (2005).

Herzberg, W.: *Papierprüfung*, Julius Springer, Berlin (1915).

Hey, M.: *The Deacidification and Stabilisation of Iron-gall Inks*, in: Restaurator 1-2 (1981): 24-44.

Hey, M.: *The Use of the Scanning Electron Microscope in Document Restoration Problems*, in: Restaurator 1 (1970): 233-244.

Hofenk de Graaff, J.: *Gallotannin dyestuffs*, in: The Colourful Past, Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs, ABEGG-Stiftung, Riggisberg (2004): 286-293.

Hoffmann, R.; Wiessner, H. J. (Hrsg.): *Empfehlungen zur Prüfung des Behandlungserfolgs von Entsäuerungsverfahren für säurehaltige Druck- und Schreibpapiere*, in: Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth, Berlin (2007): 9-32.

Hoffmann, R.; Wiessner, H. J. (Hrsg.): *Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken, Information und Dokumentation – Anforderungen an die Aufbewahrung von Archiv- und Bibliotheksgut*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth, Berlin (2007): 57-76

Hofmann, C.: *Erprobung von Restauratorischen Maßnahmen an tintenfrassgeschädigten Papieren und deren Anwendung bei der Restaurierung von Handschriften und Graphiken*, Bericht zum Forschungsvorhaben AZ. 60.567 der Volkswagenstiftung, Wien (1990).

Hofmann, C., Puchinger, L., Jembrih-Simbürger, D.; Schreiner, M., Eichinger R.: *Österreichisches Tintenfraß-Projekt (Teil 1): Mikro –Röntgenfluoreszenzanalyse und photochemische Bestimmung der Zelluloseabbauprodukte*, in: Papierrestaurierung 5, Stuttgart (2004): 26-32.

Hofmann, C.; Puchinger, L.; Jembrih-Simbürger, D.; Schreiner, M.; Eichinger R.: *Österreichisches Tintenfraß-Projekt (Teil 1): Vergleichende Untersuchungen von Behandlungsmethoden*, in: PapierRestaurierung 5, Stuttgart (2004): 29-36.

Horn, F.: *Digitale Bildbearbeitung als ein Werkzeug der präventiven Konservierung*, Siegl, München (2003).

Hoyer, F.: *Einführung in die Papierkunde*, Hiersemann, Leipzig (1984).

Huber, J. P.: *Griffel Feder Bildschirmstift. Eine Kultur der Schreibgeräte*, AT Verlag Aarau, Stuttgart (1985).

Huhsmann, E.: *Behandlung tintenfraßgeschädigter Bestände*, in: *PapierRestaurierung* 3, Stuttgart (2002): 35-39.

Huhsmann, E.: *2nd Iron Gall Ink Meeting*, in: *PapierRestaurierung* 7, Stuttgart (2006): 40-43.

Huhsmann, E., Hähner, U.: *Application of the Non-Woven Viscose Fabric Paraprint OL 60 for Float Screen Washing of Documents Damaged by Iron Gall Corrosion*, in: *Restaurator* 28, Saur, München (2007): 140-151.

Jirat-Wasiutynski, T.: *Sprayed Poly (Vinyl Acetate) Heat Seal Adhesive Lining of Pen and Iron Gall Ink Drawings on Tracing Paper*, in: *JAIC* 19 (1980): 96-102.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.: *Comprehensive Cellulose Chemistry Vol. 1, Fundamentals and Analytical Methods*, Wiley-VCH, Weinheim (1998).

Kolar, J.; Šala, M.; Strilč, M.; Šelih, V. S.: *Stabilisation of Paper Containing Iron Gall Ink with Current Aqueous Processes*, in: *Restaurator* 26, Saur, München (2005): 181-189.

Kolar, J.; Strilč, M.: *Iron Gall Inks: On Manufacture Characterisation Degradation and Stabilisation*, National and University Library, Ljubljana (2006).

Kolbe, G.: *Gelatine, Eigenschaften und Auswahlkriterien in der Papierrestaurierung*, in: *PapierRestaurierung* 2, Stuttgart (2001): 41-56.

Kolbe, G.: *Gelatine in Historical Paper Production and present-day restoration of Paper Manuscripts*, in: *Care and Conservation of Manuscripts* 6, Copenhagen (2002): 33-46.

Kolbe, G.: *Gelatine in Historical Paper Production and as Inhibiting Agent for Iron-Gall Ink Corrosion on Paper*, in: *Restaurator* 25, Saur, München (2004): 26-39.

Kraft, H.: *Editionsphilologie*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt (1990).

Krekel, C.: *Chemische Struktur historischer Eisengallustinten*, in: Banik, G., Weber, H. (Hrsg.), *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Kohlhammer, Stuttgart (1999): 25-36.

Krueger, H. H.: *The Core Collection of the Manuscript Division at the Library of Congress*, in: *The Book and Paper Group Annual* (1995): 9-17.

- Lehmstedt, M.: *Papierbezug und Papierhandel der Lithographischen Anstalt von Winckelmann & Söhne in Berlin um 1830*, in: Schmidt, F. (Hrsg.), *Papiergeschichte(n), Papierhistorische Beiträge*, 9, Harrassowitz, Wiesbaden (1996): 59-87.
- Leif, I. P.: *An International Sourcebook of Paper History*, Archon Books, Hamden (Connecticut); Dawson & Sons Ltd., Folkestone (1978).
- Liers, J.: *Mass Deacidification*, in *PapierRestaurierung* 2, Suppl., Stuttgart (2001): 57-62.
- Malzer, W.; Hahn, O.; Kanngiesser, B.: *A fingerprint model for inhomogeneous ink-paper layer systems measured with micro-x-ray fluorescence analysis*, in: *X-Ray Spectrum*, John Wiley&Sons, 33 (2004): 229-233.
- Manikowsky von, C.: *Tintengeschichte aus der Sicht des Chemikers*, in: *Materialien zur Volkskultur nordwestliches Niedersachsen*, 16, (1991): 75-83.
- Marquardt, U.: *Zur Edition des Briefwechsels zwischen Jacob und Wilhelm Grimm*, in: Bluhm, L.; Meier, A. (Hrsg.), *Der Brief in Klassik und Romantik. Aktuelle Probleme der Briefedition*, Königshausen und Neumann (1993): 83-91.
- Martin, C. J., Evans, W. J.: *Phytic Acid-Metal Ion Interactions. II. The Effect of pH on Ca(II) Binding*, in: *Journal of Inorganic Biochemistry* 27 (1986): 17-30.
- Martin, C. J.; Evans, W. J.: *Phytic Acid-Zinc Ion Interactions: A Calorimetric and Titrimetric Study*, in: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 26 (1986): 169-183.
- Mazal, O.: *Zur Praxis des Handschriftenbearbeiters*, Elemente des Buch- und Bibliothekswesens 11, Reichert, Wiesbaden (1978).
- Menne-Haritz, A.; Brübach, N.: *Der intrinsische Wert von Archiv- und Bibliotheksgut*, Veröffentlichungen der Archivschule 26, Marburg (1997).
- Mentjes, M.: *Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Papier bei der Anwendung von Trocknungstechniken aus der Papierrestaurierung. Konstruktion und Anwendung des Karabari-Trocknungspaneels*, Diplomarbeit, in: Banik, G.; Schaible, V. (Hrsg.), *Schriftenreihe des Instituts für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste* 22, Siegl, München (2006).
- Mezger, O.; Rall, H., Heess, W. : *Neuere Tintenuntersuchungen*, in: *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 44, Nr. 31, Wien (1931): 645-651.
- Michel, L.: *Gerichtliche Schriftvergleichung. Eine Einführung in Grundlagen, Methoden und Praxis*, Walter de Gruyter, Berlin (1982).
- Milke, R.; D'Errico, N.; Hopfen, T.: *Punktum, Streusand drauf: Spurensuche nach einem früheren Alltagsmaterial. Eine erste Bestandsaufnahme in Südwestdeutschland*, in: Hahn, O.; Goedicke, C.; Fuchs, R.; Horn, I. (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege* (2003).

- Moropoulou, A.; Zervos, S.; Mavrantonis, P.: *Quality Control and Optimization of the Conservation Treatments Applied to the Material of the Archives of the Greek Communist Party*, in: Restaurator 22, Saur, München, (2001): 146-163.
- Müller, C.: *Methodisch-technische Hilfsmittel für die fotografische Dokumentation*, in: Dokumentation in der Restaurierung, Österreichischer Restauratorenverband ÖRV, Schweizerischer Verband für Konservierung und Restaurierung SKR /SCR, Deutscher Restauratorenverband DRV (Hrsg.), Salzburg (1994): 97- 114.
- Müller, G.: *Zur implantierten Gesamtstabilisierung von Tintenfraß auf Papiergrundlage*, in: Banik, G.; Weber, H. (Hrsg.), Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Kohlhammer, Stuttgart (1999): 277-284.
- Neevel, J. G.: *(Im)possibilities of the Phytate Treatment of ink Corrosion*, in: Mosk, J. A.; Tenet, N. T. (Hrsg.), Contributions to Conservation, James & James, London (2002): 74-86.
- Neevel, J. G.: *(Im)possibilities of the Phytate Treatment*, in: The Iron Gall Ink Meeting, Brown, A. J. E. (Hrsg.) Newcastle (2000): 125-132.
- Neevel, J.G.: *Phytate als chemische Inhibitoren von Tintenfraß auf Papier*, in: Banik, G.; Weber, H. (Hrsg.), Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Kohlhamer , Stuttgart (1999): 87-111.
- Neevel, J. G.: *Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks*, in: Restaurator 16, Saur, München (1995a): 143-160.
- Neevel, J. G.: *The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, based on the Natural Antioxidant Phytate*, in: IADA Preprints, Copenhagen (1995): 93-100.
- Neevel, J. G.; Mensch, C. T. J.: *The behaviour of Iron and Sulphuric Acid during Iron-gall in Corrosion*, in: 12th Triennial Meeting ICOM-CC, Lyon, Preprints, James & James, London (1999): 528-533.
- Neevel, J. G.; Reißland, B.: *Bathophenanthroline Indicator Paper. Development of a New Test for Iron Ions*, in: PapierRestaurierung 6, Nr. 1, Stuttgart (2005): 28-36.
- Neuheuser, H. P.; Märgner, V.; Meinlschmidt, P.: *Archivische Diagnostik Teil 3, Wasserzeichendarstellung mit Hilfe der Thermographie*, in: ABI-Technik 25, 4, München (2005): 266-278.
- Nguyen, T. P.: *Gelatin as Adhesive*, in: PapierRestaurierung 6, Stuttgart (2005): 31-34.
- Nielsen, I.; Priest, D. J.: *Dimensional Stability of Paper in Relation to Lining and Drying*, in: The Paper Conservator 21 (1997): 26-36.
- Padfield, T.: *Humidity buffering by absorbent materials in walls (1999)*, in: <http://www.natmus.dk/cons/tp/wallbuff/wallbuff.htm> (05.12.2007).
- Pedersoli (jun.), J. L.; Ligterink, F.: *Spectroscopic Characterization of the Fluorescence of Paper at the Wet-Dry Interface*, in: Restaurator 22, Saur, München (2001): 133-145.

Pedersoli (Jun.), J. L.; Reißland, B.: *Risk Assessment. A Tool to compare Alternative Courses of Action for the Conservation of Iron-gall ink Containing Objects*, in: *Restaurator* 24, Saur, München (2003): 205-226.

Pedersoli (Jun.), J. L.: *The development of micro-analytical methodologies for the characterisation of the condition of paper*, in: IADA-Preprints, Copenhagen (1999): 107-114.

Prechtel, J. J. (Hrsg.): *Mühlen – Papierfabrikation*, in: *Technologische Encyclopädie oder alphabetisches Handbuch der Technologie*, 10, Stuttgart, Cotta (1840).

Quennet, F.: *Das Ende des großen Fressens*, in: *Marburger UniJournal* 24, Marburg (2006): 14-17.

Reißland, B.: *Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß auf Papier mit wässrigen Phytatlösungen – Möglichkeiten und Grenzen*, in: Banik, G.; Weber, H. (Hrsg.), *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Kohlhammer, Stuttgart (1999): 113-220.

Reißland, B.: *Ink corrosion: Side-effects caused by aqueous Treatments for Paper Objects*, in: *The Iron Gall Ink Meeting*, Newcastle (2000): 109-114.

Reißland, B.; Groot de S.: *Ink corrosion: Comparison of currently used aqueous treatments for paper objects*, in: IADA-Preprints, Copenhagen (1999): 121-129.

Reißland, B.; Hofenk de Graaff, J.: *Zustandsklassifizierung für Papierobjekte mit Eisengallustinaufträgen*, in: *ICN-Information* 1, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam (2000).

Remazeilles, C.; Quillet, V.; Calligaro, V.; Dran, J. C.; Pichon, L.; Salomon, J.: *PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts by iron-gall ink corrosion*, in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Elsevier (2001): 681-287.

Remazeilles, C.; Rouchon-Quillet, V.; Bernard, J.: *Influence of Gum Arabic on Iron Gall Ink Corrosion*, in: *Restaurator* 25, Saur, München (2004): 220-232.

Renker, A.: *Das Buch vom Papier*, Insel-Verlag, Leipzig (1934).

Renner, M. U.: *Gelatinefilme als Arzneistoffträger*, Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf (2003).

Rilbe, H.: *“pH and Buffer Theory – A New Approach”*, Wiley Series in Solution Chemistry, 1, Wiley & Sons (1997).

Ryan, C. C.; Eusmann, E.; Krueger, H.; Stiber Morenus, L.; Wanser, H.: *Optimizing Ink Corrosion Treatment Protocols at the Library of Congress*, in: Jaques, S. (Hrsg.), *Edinburgh Conference Papers*, Institute of Conservation, London (2007): 195-202.

Schäfer, I.: *Dokumentation*, in *PapierRestaurierung* 3, Heft 1, Stuttgart (2002): 12-21.

Scharnowell, N.: *Restaurierung der Gelehrtenbriefsammlung Supellex epistolica von Uffenbach und Wolf in der Staats- und Universitätsbibliothek Carl von Ossietzky, Hamburg*, in: *Restauro 2*, Callwey, München (1984): 50-67.

Schluttig, O.; Neumann, G. S.: *Die Kopirtinten*. Hempel & Co., Berlin (1891).

Schweidler, M.: *Die Instandsetzung von Kupferstichen, Zeichnungen, Büchern usw.*, Stuttgart (1949).

Shahin, A.: *Eisengalltinten – Ihre Natur und Regenerierung*, in: *Mitteilungen der IADA*, 44, (1973): 389-405.

Shakespeare, T; Shakespeare, J.: *Problems in Colour Measurement of fluorescent Paper grades*, in: *Analytica Chimica Acta*, Vol. 380, Issues 2-3, Elsevier Science (1999): 227-242.

Shaw, T.: *Aqueous treatment of damaged 19th-century manuscripts, a brief report from the Manuskript Project at Göttingen*, in: *Paper Conservation News* 79 (1996): 10-11.

Singer, H.; Dobrusskin, S.; Banik, G.: *Behandlung wasserempfindlicher Objekte mit Gore-Tex®. Anwendungen, Möglichkeiten und Grenzen*, in: *Restauro 2*, Callwey, München (1991): 102-111.

Sistach, C.; Gibert, J. M.; Rogelio, A.: *Ageing of Laboratory Iron-gall Inks Studied by Reflectance Spectrometry*, in: *Restaurator* 20, Saur, München (1999): 151-166.

Stege, H.; Hahn, O.; Müller, J.: *Die mobile Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse. Neue Möglichkeiten der In-situ-Untersuchung*, in: *Restauro 6*, Callwey, München (2004): 385-389.

Stijnman, A.: *Historical Iron-gall Ink Recipes*, in: *PapierRestaurierung*, 5, Stuttgart (2004): 14-17.

Stirton, L. J.: *Winterthur Water Screen Bathing*, Technical Note, in: *Paper Conservation News* 42 (1987): 3-4.

Strebel, M.: *Maßnahmen zur passiven Konservierung – einfach und kostengünstig*, in: Weber, H. (Hrsg.), *Bestandserhaltung. Herausforderungen und Chancen*, Kohlhammer, Stuttgart (1997): 199-127.

Strilč, M.; Kolar, J. (Hrsg.): *Ageing and Stabilisation of Paper*, Ljubljana (2005).

Strilč, M.; Kolar, J.; Kočar, D.; Drnovšek, T.; Šelih, V. S.; Susič, R.; Pihlar, B.: *What is the pH of Alkaline Paper?*, in: *e-PreservationScience* 1 (2004): 35-47.

Strilč, M.; Kolar, J.; Malešič, J.; Kočar, D.; Šelih, V. S.; Haillant, O.; Pedersoli Jr. J. L.; Scholten, S.; Rychlý, L.; Fromageot, D.; Lemaire, J.: *Stabilisation Strategies*, in: *Ageing and stabilisation of paper*, Ljubljana (2005): 181-198.

Strilč, M.; Pihlar, B.; Mauko, L.; Kolar, J.; Hočevar, S.; Božidar, O.: *A New Electrode for Micro-Determination of Paper pH*, in: *Restaurator* 26, Saur, München (2005): 159-171.

Sugarman, J. E.; Vitale, T. J.: *Observations in the Drying of Paper: Five Drying Methods and the Drying Process*, in: JAIC 31, 2 (1992): 175-197.

Taylor, J.: *An Integrated Approach to Risk Assessments and Condition Surveys*, in: JAIC 44, (2005): 127-141.

Timár-Balázsy, Á.: *Drying Behaviour of Fibres*, in: 12th Triennial Meeting ICOM-CC, Lyon, James & James, London (1999): 661-666.

Titus, S.; Schneller, R.; Banik, G.; Huhsmann, E.; Hähner, U.: *The Copying Press Process: History and Technology, Part 1*, in: Restaurator 27, Saur, München (2006): 90-102.

Tschudin, P. F.: *Grundzüge der Papiergeschichte*, Hiersemann, Stuttgart (2002).

Ubbink, K.; Partridge, R.: *Preserving Letterpress Copybooks*, in: Journal of the Canadian Association for Conservation, CAC/ACCR 28 (2003): 38-45.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie: *Schreib- und Zeichenmaterialien*, in Antimon und Antimon-Verbindungen bis Brot und andere Bachwaren 8, 4. Aufl., Weinheim: 346-354.

Uzdowski, H. E.: *Zur Entsäuerung von Papier mit Carbonaten*, in: Bansa, H., Brannahl, G., Kötterwesch, C., Wächter, O. (Hrsg.), Dauerhaftigkeit von Papier, Klostermann, Frankfurt am Main (1980): 46-54.

Vaisey, D. G. : *E.W.B. Nicholson und die St. Gallener Konferenz 1898*, in: Mitteilungen der IA-DA 4 (1974): 195-213.

Vellusig, R.: *Schriftliche Gespräche. Briefkultur im 18. Jahrhundert*, Böhlau, Wien (2000).

Vinther Hansen, B.: *Improving Ageing Properties of Paper with Iron-Gall Ink by Interleaving with Papers Impregnated with Alkaline Buffer and Antioxidant*, in: Restaurator 26, Saur, München (2005): 190-202.

Vitale, T.: *Effects of Drying on the Mechanical Properties of Paper and their Relationship to the Treatment of Paper*, in: Materials Research Society Symposium Proceedings 267, Materials Issues in Art and Archaeology III, Pittsburgh (1992): 429-445.

Waller, R.: *Cultural Property Risk Analysis Model – Development and Application to Preventive Conservation at the Canadian Museum of Nature*, Acta Universitatis Gothoburgensis, Göteborg (2003).

Wächter, W.; Liers, J.; Becker, E.: *Paper Splitting at the German Library in Leipzig – Development from Craftmanship to Full Mechanisation*, in: Restaurator 17, Saur, München (1996): 32-42.

Wagner, B.; Bulska, E.; Stahl, B.; Heck, M.; Ortner, H. M.: *Analysis of Fe valence states in iron-gall inks from XVIth century manuscripts by 57Fe Mössbauer spectroscopy*, in: Analytica Chimica Acta, Elsevier 527 (2004): 195-201.

- Watkins, S.: *Practical Considerations for Humidifying and Flattening Paper*, in: *The Book and Paper Group Annual* 21 (2002): 61-76.
- Weigl, J.: *Über Ursachen des Tintenfraßes. Diskussionsbeiträge zum Referat Brannahl/Gramse*, in: *Archivalische Zeitschrift* 70, Generaldirektion der Staatlichen Archive Bayerns (Hrsg.), Böhlau, Köln (1974): 101-102.
- Wilke, M.: *Tintenfraß – Gefahr für alte Handschriften*, in: *Naturwissenschaftliche Rundschau* 59, (2006): 433-434.
- Wilson, W. K.; Parks, E. J.: *An Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their Effects on Measurable Properties*, in: *Restaurator* 3 (1979): 37-61.
- Wouters, J.: *Damage assessment approaches for organic materials in art: simple tests or sophisticated analyses?* in: http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_wouters.pdf (05.12.2007).
- Wulfert, S.: *Der Blick ins Bild*, in: Schießl, U. (Hrsg.), *Bücherei des Restaurators*, Bd.4, Ravensburger Buchverlag, Ravensburg (1999).
- Zappalà, A.; De Stefani, C.: *Evaluation of the Effectiveness of Stabilization Methods. Treatments by Deacidification, Trehalose, Phytates on Iron Gall Inks*, in: *Restaurator* 26, Saur, München, (2005): 36-43.
- Zott, R.: *Die unzeitgemäßen Hundsposttage ... Fragen nach einer Brieftheorie*, in: *Berliner Beiträge zur Editions-wissenschaft*, 2, *Wissenschaftliche Briefeditionen und ihre Probleme*, Roloff, H.-G. (Hrsg.), Weidler, Berlin (1998): 43-72.
- Zumbühl, S.: *Proteinische Leime – Ein vertrauter Werkstoff?*, in: *Kunsttechnologie und Konservierung* 17 (2003): 95-104.