

Studiengang
Restaurierung
und Konservierung
von Graphik,
Archiv- und
Bibliotheksgut

Tintenfraß

Gerhard Banik (Hrsg.)



Impressum

Die Deutsche Bibliothek
CIP Kurztitelaufnahme
Studiengang Restaurierung und Konservierung
von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut
an der Staatlichen Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart

Tintenfraß

Herausgegeben von Gerhard Banik

ISBN 3-931485-39-0
Selbstverlag, Stuttgart, 2000

Alle Abbildungen:
AutorInnen, Staatliche Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart

Herausgeber:
Gerhard Banik
Staatliche Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart

©2000 by Gerhard Banik
Staatliche Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart
Alle Rechte vorbehalten

Die Reproduktionsrechte für die Bilder
liegen bei den verwahrenden Institutionen

Redaktion: Gesa Kolbe, Andrea Pataki

Graphische Gestaltung:
Hellmut G. Bomm, Backnang

Texterfassung:
Vesselina Duffner

Druck:
Stroh. Druck und Medien GmbH, Backnang

Gedruckt auf alterungsbeständigem, säurefreiem
Papier (Gardapat 13)

Schutzgebühr 30,- DM

ISBN 3-931485-39-0

Wird die Aufklärung der Zwischenprodukte des Alterns der Tintensalze noch einige Zeit erfordern, so können wir über das letzte Eisensalz Angaben machen.

Wie wir sowohl beim Ferrigallat als auch beim Pentaferritannat feststellten, dürfte das Endglied der Tintensalze das Ferrooxalat sein.

Fritz Zetzsche

*Bildung und Altern der Eisentinten;
Die Primären Tintensalze der Eisentinten
Annalen der Chemie 445 (1908): 287*

So vielfältig die Zusammensetzung historischer Eisengallustinten und die durch sie verursachten Abbauprozesse von Papier auch sein können – wenn das Ergebnis dieser Reaktionen Eisenoxalat ist, so bedeutet dies, dass von Papier und Tinte nur ein weiß-grünliches Pulver übrigbleibt. Daher sind Forschungseinrichtungen im Bereich der Papierrestaurierung nicht nur aufgerufen, die Reaktionsmechanismen der Abbauprozesse aufzuklären, sondern aus ihren Erkenntnissen auch praktikable restauratorische Techniken zur Behandlung von Tintenfraßschäden auf Papier zu entwickeln.

Der Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart hat in den letzten Jahren in enger Zusammenarbeit mit dem Instituut Collectie Nederland, Amsterdam, dem Institut für Erhaltung von Archiv- und Bibliotheksgut, Ludwigsburg, dem Institut für Textil- und Verfahrenstechnik, Denkendorf, dem ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH in Leipzig und der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz derartige Verfahren entwickelt bzw. die Anwendbarkeit von Behandlungsvorschlägen aus der Forschung geprüft.

Zu den Neu- bzw. Weiterentwicklungen gehören die schonende Entfernung von Chiffonierungen von tintenfraßgeschädigten Autographen mittels Enzymgelkissen, die Anwendung von Gelatine in Kombination mit Entsäuerungs-lösungen und Komplexbildnern sowie der Einsatz der Aerosoltechnik bei der kontrollierten und lokalen Applikation von wässrigen Behandlungssystemen zur Verlangsamung der Schadensprozesse.

Die Erfolge, die bei der Entwicklung derartiger Behandlungsmethoden erzielt wurden, legen es nahe, in Zukunft noch stärker auf diesen Weg der angewandten Forschung und die dafür gewählten Kooperationsformen zwischen NaturwissenschaftlerInnen und RestauratorInnen zu setzen.

Gerhard Banik
Gesa Kolbe
Andrea Pataki

Inhalt

Phänomene und Ursachen von Tintenfraß auf Papier – Einführung <i>Gerhard Banik</i>	Seite 3
Tintenfraß auf Papier – Ursachen und Schadensverlauf <i>Birgit Reißland, Gerhard Banik, Johan G. Neevel & Judith Hofenk de Graaff</i>	Seite 7
Tintenfraßbehandlung mit wässrigen Phytatlösungen <i>Gesa Kolbe, Gerhard Banik, Johan G. Neevel, Birgit Reißland, Judith Hofenk de Graaff & Anna Haberditzl</i>	Seite 8
Die Rolle von Gelatine in der historischen Papiererzeugung und ihre Funktion in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit von Papieren <i>Gesa Kolbe</i>	Seite 10
Behandlung historischer Tintenfraßrestaurierungen <i>Dirk Schönbohm, Agnes Blüber, Gerhard Banik & Ernst Bartelt</i>	Seite 13
Zusammenstellung von Arbeiten aus dem Studiengang zur Problematik von Tintenfraß auf Papier	Seite 15
AutorInnen	Seite 16

In den Diskussionen über den Zerfall von Bibliotheks- und Archivgut wird häufig übersehen, dass auch bedeutende Altbestände in Bibliotheken und Archiven, und zwar Urkunden, Handschriften, Autographen, Karten u. a. m., durch Tinten- und Farbfraß schwerste Schäden aufweisen und in ihrer Erhaltung akut gefährdet sind.

Die Ursachen dieser Verfallserscheinungen sind bis heute nicht völlig aufgeklärt, obwohl zahlreiche Theorien zu ihrer Entstehung an Papyrus-, Papier-, seltener auch an Pergamentobjekten bestehen. Der Wunsch, die betroffenen Objekte zu erhalten, erfordert die Entwicklung effektiver Behandlungsmethoden, was aber nur dann möglich ist, wenn die chemischen Ursachen für den Abbau von Papier und Pergament unter dem Einfluss von Eisengallustinten aufgeklärt werden können. Angesichts des historischen und materiellen Wertes der gefährdeten Objekte erscheint ein hoher Aufwand zur wissenschaftlichen Erforschung der Ursachen von Tintenfraß als gerechtfertigt. Die in den letzten Jahren am Instituut Collectie Nederland in Amsterdam durchgeführten Arbeiten können als entscheidender Schritt zu einem tieferen wissenschaftlichen Einblick in die Zerfallsmechanismen angesehen werden und schaffen wichtige Grundlagen für die Entwicklung neuer Ansätze für wirkungsvolle restauratorische Maßnahmen.

Die destruktive Wirkung von Eisengallustinten resultiert aus einer komplexen Überlagerung verschiedener chemischer Prozesse. Wichtige Faktoren hierbei sind die natürliche Alterung des Papiers, die Zusammensetzung der Tinten, die aufgrund der zahllosen Tintenrezepturen außerordentlich vielfältig ist (Abb. 1–3), sowie die Fähigkeit der in den Tinten vorhandenen Komponenten, chemische Reaktionen mit den Trägermaterialien einzugehen. Wesentlich beeinflusst werden diese Vorgänge durch Umwelt- und Lagerungsbedingungen, die Temperatur, insbesondere aber durch die relative Feuchtigkeit und deren Schwankungen, sowie im Fall von Papier – als Bild- oder Schriftträger – durch die

● Canneparius, 1660

- 3 oz. Galläpfel in 30 oz. Weißwein eingeweicht
- 1 oz. Eisensulfat zum Galläpfelextrakt zusetzen
- 2 oz. Gummi Arabicum

Abb. 1:
Tintenrezeptur von Canneparius, 1660

● Ribeaucourt, 1792

- 2 oz. Galläpfel
- 1 oz. Eisensulfat
- 0,25 oz. Kupfersulfat
- 2 oz. Gummi Arabicum
- 1 oz. Holz
- 24 oz. Wasser

Abb. 2:
Tintenrezeptur von Ribeaucourt, 1792

Dokumentenechte Tinte Deutsches Reich, 1888

- 23,4 g Tannin
- 7,7 g Gallussäure
- 30,0 g Eisensulfat
- 10,0 g Gummi Arabicum
- 10,0 g Salzsäure
- 1,0 g Phenol
- 1000 g Wasser

Abb. 3:
Dokumentenechte Tinte; Deutsches Reich, 1888

Leimung und die Zusammensetzung, wie z. B. die Morphologie, Konzentration und Verteilung anorganischer Füllstoffe im Papiervlies.

Der durch Eisengallustinten verursachte Papierabbau ist im Prinzip das Resultat der katalytischen Wirkung von Eisen(II)-ionen bzw. anderer in der Tinte vorhandener Übergangsmetallionen, z. B. Kupfer oder Zink, beim oxidativen Abbau organischer Substrate. Der Abbau der Trägermaterialien durchläuft verschiedene Phasen und lässt sich näherungsweise in Schadenskategorien einteilen. Den Beginn des Schadensprozesses stellt wohl eine Fluoreszenz in der unmittelbaren Umgebung der Tintenbeschriftung unter UV-Licht dar, auf die eine braune Verfärbung des Trägermaterials in der Randzone des Tintenauftrags folgt, dies insbesondere im Fall breiter Feder- oder Pinselaufträge. Die braune Verfärbung breitet sich dann diffus über den Schriftträger aus und schlägt auf benachbarte Seiten durch. Schließlich äußert sich die Degradation der Trägermaterialien Papier und Pergament in partiellen Durchbrüchen von Schriftzügen oder Zeichenlinien und schließlich in flächigen Verlusten.

Bei diesen Abbauprozessen handelt es sich um Vorgänge, bei denen die relativ flexiblen Schriftträgermaterialien Papier und Pergament unter dem Einfluss destruktiv wirkender Tinten verspröden und brüchig werden. Sie erleiden ei-

ne weitgehende Verschlechterung ihrer Werkstoffeigenschaften durch den vollständigen Verlust ihrer Elastizität, die ihre weitere Benutzbarkeit als Informations- oder Bildträger unmöglich macht.

Mit dem Problem des Tintenfraßes hat sich bereits vor ca. 100 Jahren der damalige Direktor der Vatikanischen Bibliothek, P. F. Ehrle, befasst und vor dem drohenden Zerfall zahlreicher Dokumente und Handschriften gewarnt. Die Konferenz, die er im Jahr 1898 nach St. Gallen einberief, ist der eigentliche Ausgangspunkt für systematische und wissenschaftliche Untersuchungen zum Chemismus dieses Schadensphänomens. In der einschlägigen Literatur werden für den Abbau von Papier durch Eisengallustinten im wesentlichen folgende Ursachen angeführt:

- Der hohe Säuregehalt zahlreicher Eisengallustinten, der zur hydrolytischen Spaltung der Cellulose und damit zur Versprödung des Papiers entscheidend beiträgt;
- Die Wirksamkeit der Eisenionen als Katalysatoren beim oxidativen Abbau der Cellulose.

Die wichtigsten unter den zahlreichen Publikationen, die bis in die 70-iger Jahre erschienen sind und sich mit den chemischen Ursachen des Tintenfraßes befassen, sind die Arbeiten von K. Haerting (1919), W. Herzberg (1924) sowie G. Brannahl und M. Gramse (1979).

K. Haerting setzte sich mit dem eigenartigen Phänomen auseinander, dass Tintenfraß nicht nur bei Objekten mit hoher Acidität, d. h. einer erheblichen Konzentration von Schwefelsäure, vorkommt, sondern auch bei solchen Objekten zu finden ist, die völlig säurefrei sind, das heißt im restauratorischen Sinn entsäuert oder neutralisiert sind. Seine Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung, dass Tintenfraßschäden nur von solchen Tinten verursacht werden, die freie Eisen(II)-Verbindungen enthalten. Den Erkenntnissen von Haerting zufolge weisen alle weiteren Inhaltsstoffe der Eisengallustinten, auch die in den Tinten vorhandene Schwefelsäure, keine signifikante Schädigung auf die Schriftträgermaterialien auf.

Auch W. Herzberg führt das Auftreten von Tintenfraß-Schäden an Papieren auf die Präsenz von Eisen(II)-Verbindungen zurück, schränkt allerdings die Aussagen von Haerting dahingehend ein, dass er allen Eisengallustinten eine schädigende Wirkung auf Papier zuschreibt und den Säuregehalt der Tinten als einen entscheidenden Faktor für den Ablauf und das Ausmaß der Schadenprozesse ansieht.

Brannahl und Gramse konnten nachweisen, dass der in vielen Eisengallustinten enthaltene

Überschuss von Eisen(II)-sulfat (FeSO_4) entscheidend für das Reaktionsverhalten und die mangelnde Beständigkeit dieser von den Autoren als unausgewogen bezeichneten Tinten ist.

Untersuchungen, die sich mit den zusätzlichen Auswirkungen biologischer Faktoren auf Tintenfraß befassen, liefern vergleichbare Ergebnisse. Insbesondere R. Kowalik (1980) veröffentlichte umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss des Wachstums von Organismen auf die Entwicklung von Tintenfraß-Schäden. Pilzorganismen, wie z. B. *Aspergillus* oder *Penicilium* Species können organische Säuren, wie Citronensäure und cellulosespaltende Enzyme - Cellulase, beides Verbindungen mit katalytischer Wirkung beim Abbau der Papiersubstanz, aber auch oxidierende Substanzen, wie Wasserstoffperoxid, freisetzen. Allerdings zeigten weiterführende Forschungen (Messner et al. 1988), dass nur ein geringes Wachstum von Organismen in Eisengallustinten möglich ist, so dass Cellulase und organische Säuren nur sehr beschränkt als zusätzliche Faktoren im Zusammenhang mit der Tintenfraßproblematik in Betracht gezogen werden können. Die bei weitem größte Bedeutung für den Abbauprozess der Cellulose muss überschüssigen Eisen(II)-Verbindungen in der Eisengallustinte zugeschrieben werden, deren Wirksamkeit bedeutender ist als die der sauren Hydrolyse.

Diese Erkenntnisse wurden in späteren wissenschaftlichen Arbeiten bestätigt. J. G. Neevel (1995) führte umfangreiche Untersuchungen durch, aufgrund derer die häufige Verwendung unausgewogener Eisengallustinten mit überschüssigem Eisen(II)-sulfat in historischen Dokumenten nachgewiesen und der Zusammenhang zwischen einem Überschuss von Eisen(II)-sulfat in der Tinte und dem Auftreten von Tintenschäden an Papieren deutlich dargestellt werden konnte (Abb. 4 – 6).

„Ausgewogene“ Tinte

Molares Verhältnis Fe / Tannin 3,6 : 1

- Lewis:
3 Teile FeSO_4 / 1 Teil Gallen
- Ribeaucourt:
3 Teile FeSO_4 / 1 Teil Gallen
- Neevel:
Fe / Tannin 3,6:1 (w/w)

Abb. 4:
Zusammensetzung ausgewogener Eisengallustinten aufgrund von historischen Rezepturen sowie von Untersuchungen durch J.G. Neevel (1995)

„Unausgewogene“ Tinten I

Molares Verhältnis: Fe > 3,6 : 1 Tannin

Überschüssiges FeSO_4 (Fe^{2+})
verhält sich als Redox-Katalysator

Auftreten von Tintenfraß
ist zu erwarten

Abb. 5:
Zusammensetzung von Eisengallustinten mit einem Überschuss von Eisen(II)-sulfat

„Unausgewogene“ Tinten II

Molares Verhältnis: Fe < 3,6 : 1 Tannin

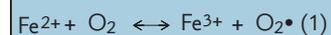
Die Tinte enthält
einen Tanninüberschuss

Wirkt als Oxidationsschutz,
aber verbräunt

Tinte nimmt bräunlich-gelblichen Ton an
Tinte kann ausbleichen

Abb. 6:
Zusammensetzung von Eisengallustinten mit einem Überschuss von Tannin

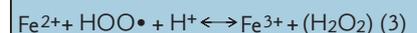
Es ist ein bekanntes Phänomen, dass organische Materialien durch die Umwandlung von Fe^{2+} in Fe^{3+} oxidiert werden. Derartige Redoxprozesse an Übergangsmetallionen in wässrigen Systemen bzw. in einer feuchten Atmosphäre führen zur Bildung labiler Komplexe des Metallions mit molekularem Sauerstoff, die bei Anwesenheit organischer Verbindungen wiederum zur Bildung freier Radikale – also sehr reaktionsfähiger Bruchstücke der beteiligten Verbindungen – führen können. Ein solcher Mechanismus folgt den unten angeführten Reaktionsgleichungen. Die Reaktion ist in der Literatur unter dem Namen „Fenton Reaktion“ bekannt. In diesen Gleichungen tritt Eisen (Fe) in den Oxidationsstufen $2+$ und $3+$ auf. R-H steht für eine organische Verbindung, die mindestens ein Wasserstoffatom enthält, beispielsweise Cellulose. Die durch die Reaktion gebildeten organischen Radikale ($\text{R}\cdot$) und die Perhydroxyradikale ($\text{HOO}\cdot$) lösen weitere radikalische Kettenreaktionen am organischen Substrat aus, wobei die organische Verbindung – in diesem Fall die Cellulose – abgebaut wird (Abb. 7). Ohne die Einzelheiten des Mechanismus hier im Detail zu diskutieren, kann festgehalten werden, dass dieser Reaktionsablauf für den Abbau von Holzcellulose in Gegenwart von Eisen(II)-Verbindungen im schwach sauren Milieu durch Emery und Schröder (1974) vorgeschlagen wurde und nach dem derzeitigen Stand der Forschung dem durch Eisengallustinten verursachten Papierabbau ein ähnlich verlaufender Reaktionsmechanismus zugrunde gelegt werden kann.



1. Bildung organischer Radikale ($\text{R}\cdot$)



2. Entstehung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2)



Spaltung von Wasserstoffperoxid durch Fe(II)-ionen in Hydroxylradikale ($\text{HO}\cdot$) und Hydroxylionen (OH^-)

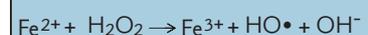


Abb. 7:
Fenton-Reaktion

Obwohl der Chemismus von Tintenfraß auf Papier nicht ausschließlich durch einen der Fenton Reaktion verwandten Mechanismus beschrieben werden kann und auch noch nicht vollständig aufgeklärt ist, herrscht über wesentliche Abläufe genügend Klarheit, und es lassen sich für restauratorische Eingriffe einige wichtige Schlussfolgerungen ziehen:

- Der Papierzerfall ist ein Resultat der Wirksamkeit löslicher Übergangsmetallverbindungen, wobei neben Eisen zusätzlich in der Tinte in geringer Konzentration vorhandene Übergangsmetallionen wie z. B. Kupfer, Zink und andere als Katalysatoren beim oxidativen Abbau der Cellulose eine Rolle spielen.
- Die Acidität der Tinten ist ein wichtiger Faktor für den Chemismus von Tintenfraß, denn der Reaktionsablauf wird durch ein saures Milieu beschleunigt. Allerdings kann der Abbauprozess der Cellulose allein durch Entsäuerungsmaßnahmen nicht gestoppt werden, da die Wirksamkeit löslicher Übergangsmetallverbindungen im Papiervlies als Katalysatoren des oxidativen Celluloseabbaus damit nicht unterbunden werden kann. Zu dieser Schlussfolgerung kam K. Haerting bereits durch seine Arbeiten im Jahr 1919.

● Oxidation

Oxidation der Cellulose

Katalytische Reaktion
Katalysator: Fe²⁺ Ionen

Resultat:

- Verbräunung, Molekülvernetzung
- Verringerung der Benetzbarkeit
- Versprödung

Abb. 8:

Abbaureaktion I, katalytische Oxidation der Cellulose in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen

● Saure Hydrolyse

Spaltung der Cellulose

Katalytische Reaktion
Katalysator: H⁺ (H₂SO₄)

Resultat:

- Versprödung des Papiers

Abb. 9:

Abbaureaktion II, Hydrolyse der Cellulose in Gegenwart saurer Verbindungen

● Migration der Tintenkomponenten

Hohe Migrationsbereitschaft

- Schwefelsäure
- Tanninderivate
- Cellulosederivate

Geringe Migrationsbereitschaft

- Eisen(II)-Ionen

Abb. 10:

Migration der Komponenten der Eisengallustinten im Papiervlies

Die restauratorische Behandlung tintenfraßgeschädigter Objekte war in der Vergangenheit umstritten und ist auch heutzutage noch Gegenstand von Kontroversen in der Fachwelt. In der Literatur werden zahlreiche Fälle angeführt, bei denen die angewandten Behandlungsmethoden versagten, gar zusätzliche Schäden verursachten. Diese Situation wurde schon im Jahre 1899 von Otto Posse in seinem Bericht über die Konferenz von St. Gallen sehr eindeutig mit dem Satz beschrieben: *Die Ursache der herrschenden Unthätigkeit* (im Zusammenhang mit der Restaurierung von tintenfraßgeschädigten Dokumenten) *angesichts der unsere wissenschaftlichen Schätze bedrohenden Gefahren liegt... zweifellos in der bis zu einem gewissen Grade nur allzuberechtigten Furcht vor der Gefahr und Verantwortlichkeit, welche fast mit jedem Rettungsversuche verbunden sind, zumal ja über die Güte der letzteren eben in den meisten Fällen nur eine Jahrzehnte umfassende Erfahrung entscheiden kann.*

Auf der Basis des heutigen Forschungsstands lassen sich Hinweise für die Behandlung tintenfraßgeschädigter Dokumente ableiten, die notwendigerweise die Inaktivierung der Oxidationskatalysatoren, d. h. der im Papier vorhanden Eisen- bzw. weiterer Übergangsmetallionen, und die Entsäuerung des Papiers umfassen:

■ Behandlungsmöglichkeiten zur Inhibierung der sauren Hydrolyse

- Wässrige Entsäuerung
- Nichtwässrige Entsäuerung
 - in flüssiger Phase
 - in der Gasphase

Abb. 11:

Möglichkeiten zur Inhibierung der sauren Hydrolyse

■ Möglichkeiten zur Inhibierung der katalytischen Oxidation der Cellulose

- Fe²⁺ Entfernung durch Nassbehandlung
- Fe²⁺ Entfernung durch Elektrolyse
- Fe²⁺ Inaktivierung durch Komplexbildner
- Zusatz von Radikalfängern

Abb. 12:

Möglichkeiten zur Inhibierung der durch Eisenionen katalysierten Oxidation der Cellulose

- Die für die Unterbrechung des Reaktionsmechanismus notwendige Entfernung löslicher Übergangsmetallionen mittels wässriger Techniken ist nur in wenigen besonderen Fällen möglich. Wässrige Behandlungen führen häufig zum Ausbluten der Tinten oder zur Migration braun gefärbter Reaktionsprodukte, die beim Abbau der Cellulose oder der Inhaltsstoffe der Tinten gebildet wurden. In Fällen von fortgeschrittenem Tintenfraß weist das Papier im Bereich des Tintenauftrags hydrophobe Eigenschaften auf – ist also durch Wasser kaum benetzbar, daher auch nicht quellbar – während ungeschädigte Papierbereiche hydrophil, d. h. mit Wasser quellbar bleiben. Durch dieses unterschiedliche Quellverhalten auf engstem Raum entstehen starke Spannungen in den

schon geschwächten Bereichen des Papiers, was zusätzliche Rissbildungen im Papiervlies bzw. Ausbrüche und erhebliche Verluste an der Originalsubstanz zur Folge hat. Es ist generell nicht empfehlenswert, tintenfraßgeschädigte Objekte – vor allem im fortgeschrittenen Degradationsstadium – wässrigen Behandlungen zu unterziehen, unter anderem auch deshalb, weil einerseits eine Gefährdung durch das Ausbreiten reaktiver Übergangsmetallionen besteht, andererseits, weil durch Wasser bzw. Feuchtigkeit eine Beschleunigung der Abbaureaktionen eintritt.

- J. G. Neevel schlägt die Anwendung von Calciumphytat als Komplexbildner vor, um den Celluloseabbau unter dem Einfluß von Eisenionen zu verhindern. Die Verbindung bildet stabile Komplexe mit Eisen(II)-Ionen wodurch der Mechanismus der Fenton-Reaktion unterbrochen und somit gestoppt werden kann. Die Substanz kann derzeit nur in wässrigen Lösungen in das Papiervlies eingebracht werden, was ihre Anwendung auf Objekte mit Tintenfraßschäden mittleren Grades begrenzt. Sie wird mit einer Entsäuerungsmaßnahme kombiniert. Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen verursacht die Behandlungsmethode keine optische Veränderung der Tinten und stellt einen wirksamen Schutz vor einem weiteren oxidativen Celluloseabbau durch die katalytische Wirkung der Eisenionen dar. Obwohl die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, besteht Hoffnung, dass ein vielversprechendes Reagenz für die risikolose restauratorische Behandlung von Tintenfraß auf Papier in der nächsten Zukunft zur Verfügung steht.

- Wenn wässrige Behandlungen nicht möglich sind – das ist bei tintengeschädigten Objekten häufig der Fall – empfiehlt die restauratorische Literatur eine Behandlung mit nicht-wässrigen Entsäuerungslösungen auf der Basis von Erdalkali-Alkoholen z. B. Methylmethoxy-Magnesium-Karbonat (MMMC). Eine solche Maßnahme kann allerdings nur bedingte Erfolge bei tintenfraßgeschädigten Objekten erzielen, da nur eine Entsäuerung des Papiers erreichbar ist, nicht aber eine Inaktivierung der als Oxidationskatalysatoren wirksamen Eisenionen. Daher ist eine dauerhafte Inhibierung des Tintenfraßes nicht zu erwarten. Kritisch ist der starke Anstieg des pH mit Werten >10 zu beurteilen, weil in diesem pH-Milieu der Eisengalluskomplex zerstört wird, und außerdem eine erhebliche Papiervergilbung im Zuge der Alterung eintritt.

- Für extrem durch Tintenfraß geschädigte Objekte stellt die Papierspaltung zur Zeit eine sinnvolle Behandlungsmöglichkeit dar. Für den Spaltprozess wird das gefährdete Originalpapier vorder- und rückseitig kaschiert, wobei Gelatine als Kaschierklebstoff eingesetzt wird. Gelatine wirkt absorbierend auf lösliche Übergangsmetallionen und kann daher lösliche Eisenverbindungen dem Papier teilweise entziehen. Gleichzeitig kann Gelatine sowohl den Tintenauftrag als auch das abgebaute Papier gegenüber den folgenden Behandlungsmaßnahmen stabilisieren, die neben einer mechanischen Verstärkung des Papiers die weitgehende Entfernung löslicher Übergangsmetallverbindungen aus dem Papiervlies mittels Nassbehandlungen bzw. die Positionierung von Reaktionsinhibitoren im Inneren des Papiers sowie seine effektive Entsäuerung beinhalten. Technologisch gesehen ist die Papierspaltung eine exzellente Lösung zur Langzeitstabilisierung von tintenfraßgeschädigten Dokumenten. Es handelt sich aber um einen weitgehenden Eingriff in die Substanz, bei dem Nebeneffekte kaum vermeidbar sind. Das Verfahren ermöglicht durch Wiederherstellung der mechanischen Festigkeit des Papiers seine weitere Benutzung.

Dieser Beitrag wurde entnommen aus: Gerhard Banik & Hartmut Weber (Hrsg.), Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A, Heft 10, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1999): 13-24.

Literatur Auswahl

Posse, O.
Handschriften-Konservierung, Nach den Verhandlungen der St. Galler Internationalen Konferenz zur Erhaltung und Ausbesserung alter Handschriften von 1898 sowie der Dresdener Konferenz Deutscher Archivare von 1899, in: Restaurator, supplement 1 Reprint (1969): 8.

Herzberg, W., *Zerstörung von Papier durch Tinte, Mitteilungen aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin, Wochenblatt für Papierfabrikation 55 (1924): 90 - 95.*

Haerting, K.
Eisenoxyd-Zellulose, Kolloid Zeitschrift 25 (1919): 74-79.

Emery, J. A., Schröder, H. A.
Iron-Catalyzed Oxidation of Wood Carbohydrates, Wood Science and Technology 8 (1974): 123-137.

Günter Brannahl, G., Gramse, G.
Untersuchungen an Tinten, Archivalische Zeitschrift 70 (1974): 79-98.

Messner, K., Alberighi, L., Banik, G., Srebotnik, E., Sobotka, W., Mairinger, F.
Comparison of Possible Chemical and Microbial Factors Influencing Paper Decay by Iron Gall Inks, in: Biodeterioration 7, D. R. Houghton, R. N. Smith, H.O.W. Egging Hrsg., Elsevier, London (1988): 449-454.

Neevel, J.G.
Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink-Corrosion Caused by Iron Gall Inks, Restaurator 16 (1995): 143 - 160.

Krekel, C.
Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Chemische Untersuchungen an Eisengallustinten und Anwendung der Ergebnisse bei der Begutachtung mittelalterlicher Handschriften, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1990).

Reißland, B.
Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß auf Papier mit wässrigen Phytatlösungen – Möglichkeiten und Grenzen, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (1997), publiziert in: Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Gerhard Banik, Hartmut Weber Hrsg., Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A, Heft 10 Landesarchivdirektion, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1999): 113-220.

Tintenfraß auf Papier – Ursachen und Schadensverlauf

Birgit Reißland, Gerhard Banik Johan G. Neevel, Judith Hofenk de Graaff

STAATLICHE AKADEMIE DER BILDENDEN KÜNSTE STUTTGART

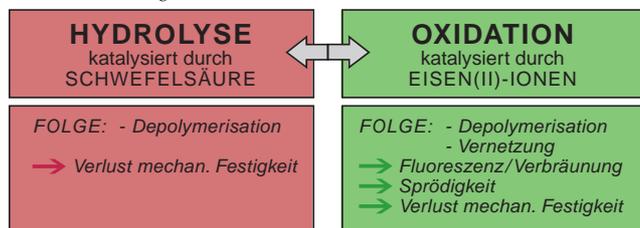
INSTITUUT COLLECTIE NEDERLAND, AMSTERDAM

Eisengallustinten repräsentieren die am häufigsten verwendete Schreib- tinte für Manuskripte von der Spätantike bis zum Beginn unseres Jahr- hunderts. Da sich auch Künstler dieser Tinte gern zum Zeichnen bedien- ten, findet man Eisengallustinten nicht nur in Archiven und Bibliotheken, sondern auch in den Graphischen Sammlungen der ganzen Welt.

Eisengallustinten können eine Degradation des Materiales hervorru- fen, auf welches sie aufgetragen wurden. Hierbei handelt es sich meist um Papier oder Pergament. Dieser komplizierte Abbaumechanismus ist landläufig unter dem Namen „Tintenfraß“ bekannt (Abb. 1).

Tintenfraß-Ursachen

Dank der nunmehr seit über 150 Jahren andauernden internationalen Forschung sind die Ursachen des Tintenfraßes heute weitestgehend be- kannt. Der Abbau des Papiers erfolgt durch Komponenten der Eisen- gallustinte, die im Verlaufe der natürlichen Alterung den Abbauprozess stark beschleunigen.



Tintenfraß-Schadensverlauf

Um den Schadensverlauf zu simulieren, wurden vier Referenzpapiere - Hadernpapier 1856 - holzschliffhaltiges Papier - modernes Kopierpapier - sulfitegebleichte Nadelholz-Cellulose

mit einem Eisengallustintenauftrag (50 % Überschuß an Eisensulfat) versehen und künstlich gealtert (90 °C, 3 stündig wechselnde relative Feuchte 35/80%). Da der sichtbare Schadensverlauf bei allen Papieren übereinstimmte, wurde zur besseren Veranschaulichung ein Modell ent- wickelt. Dieses zeigt den Querschnitt eines Papierses mit Eisengallustin- tenauftrag im Verlaufe seiner Alterung (Abb. 2).



Abb. 2: Schematisches Modell zum Schadensverlauf von Tintenfraß

Literatur:

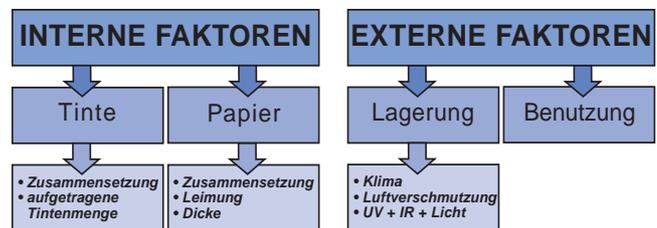
Reißland, B. Hofenk de Graaff, J. Condition rating for paper objects with iron-gall ink, ICN-Information Number 1, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam (May 2000).



Abb. 1: Typischer Tintenfraßschaden (verso)

Faktoren, die das Schadensausmaß beeinflussen

Die Tintenzusammensetzung sowie das Papier, welches verwendet wurde, bestimmen primär den Erhaltungszustand der Originale. Falsche Lagerung sowie intensive Benutzung können ihren Zustand erheblich verschlechtern.



Zustandsklassifizierung

Jede effektive Planung sowohl präventiver als auch aktiver Maßnahmen zur Schadensbegrenzung erfordert zunächst einen klaren Überblick über das Schadensausmaß.

Hierfür wurde – auf Basis des vorgeschlagenen Modells – ein System entwickelt, welches tintenfraßgeschädigte Objekte in vier Zustandsklas- sen einteilt.

Um eine schnelle und präzise Klassifizierung zu erlauben, umfasst dieses System nur charakteristische Alterungsphänomene, die bei allen unter- suchten Originalen auftraten. (Abb. 3–6)

Zustandsklasse 1

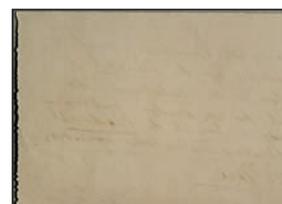


Abb. 3: verso: Keine oder hellbraune Verfärbung unter den Tintenbereichen.

Zustandsklasse 2

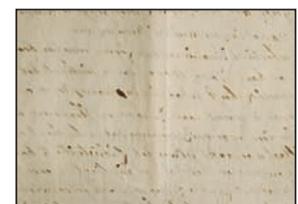


Abb. 4: verso: Dunkelbraune Verfärbung unter den Tintenbereichen, kein mechanischer Schaden.

Zustandsklasse 3



Abb. 5: verso: Mechanischer Schaden (Haar-Risse in den Tintenbereichen).

Zustandsklasse 4



Abb. 6: verso: Ernsthafter Substanzverlust.

Reißland, B.

Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß auf Papier mit wäßrigen Phytatlösun- gen – Möglichkeiten und Grenzen, in: Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Gerhard Banik, Hartmut Weber Hrsg., Werkbefe der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A, Heft 10 Landesarchivdirektion, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1999): 113-220.

Tintenfraßbehandlung mit wässrigen Phytatlösungen

Tintenfraß

bezeichnet Abbauerscheinungen an Papier bedingt durch Eisengallustinte. Ursache sind zwei chemische Prozesse:

Hydrolyse der Cellulosefasern des Papiers durch saure Verbindungen in der Tinte

Oxidation der Cellulosefasern des Papiers durch katalytisch wirkende Eisen(II)-ionen in der Tinte

Ziele von Restaurierungsmaßnahmen

- Stoppen des chemischen Abbaus
 - ▶ Neutralisation bzw. Entfernung saurer Verbindungen
 - ▶ Inhibierung bzw. Entfernung ungebundener Eisenionen
- Verbesserung der mechanischen Eigenschaften
 - ▶ mechanische Stabilisierung der häufig fragilen Papiere

Aktive Restaurierung durch wässrige Behandlung

Stoppen des chemischen Abbaus

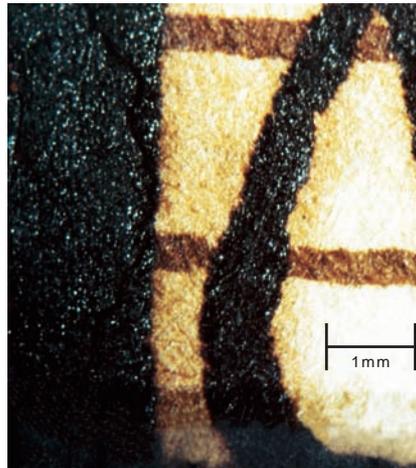
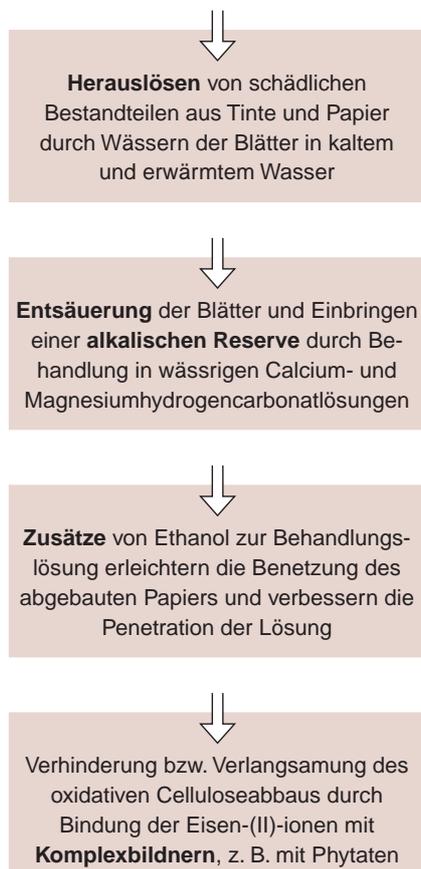


Abb. 1a: Tintenfraßgeschädigte Notenhandschrift vor der wässrigen Behandlung

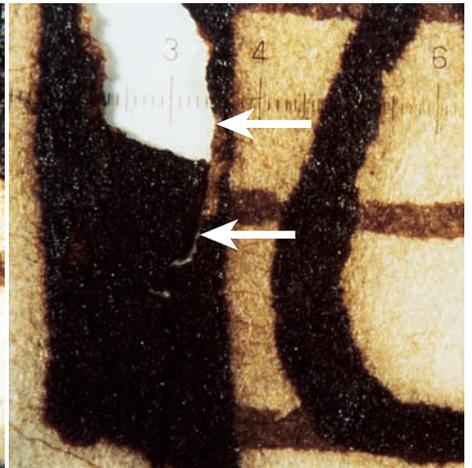


Abb. 1b: Verstärkte Rissbildung und Ausbrüche nach einer wässrigen Behandlung durch unterschiedliches Quellverhalten innerhalb der Tintenlinien

Zwei Behandlungsmethoden im Vergleich

Für den Vergleich einer wässrigen Entsäuerungsbehandlung und einer kombinierten Entsäuerung mit Komplexbildnern wurden Tests durchgeführt.

Während der Wässerung und der Trocknung wurde zwischen die Papiere kein Vliesmaterial eingelegt, wodurch die im Folgenden beschriebenen Erscheinungen und Unterschiede verstärkt hervortraten.

Die wässrige Entsäuerung im Bad

Vorteile

Für die erwünschte Entfernung aller schädigenden Tintenbestandteile ist der Einsatz von Wasser als Transportmedium ideal. Die wässrige Entsäuerung bzw. Neutralisation ist eine seit langem in verschiedenen Variationen bekannte und häufig angewandte Methode.

Eine Anreicherung des Waschwassers mit Calcium- oder Magnesiumhydrogencarbonat ermöglicht den Einbau einer alkalischen Reserve in die Cellulosefasern und eine Langzeitstabilisierung des Papiers.

Nachteile

Eine wässrige Behandlung bringt jedoch auch Gefahren mit sich.

Die Bereiche um die Tintenlinien, die immer verschieden stark degradiert sind und sich damit in ihrem chemisch-physikalischen Verhalten unterscheiden, quellen bei der Benetzung mit Wasser ungleichmäßig. Dadurch kommt es zu mechanischen Schäden.

- Rissbildung und Ausbrüche innerhalb der Tintenlinien bis hin zu starken Schriftverlusten (Abb. 1b)

Neben dem erwünschten Effekt, schädigende Stoffe auszuwaschen, kann es durch die Nassbehandlung zu optischen Veränderungen des Tintenauftrages kommen.

- die Tintenlinien bluten aus (Abb. 2b)
 - die Tintenlinien werden ausgelautet, wirken weniger satt
 - Farbveränderung der Tinte (Abb. 2b)
- Schädigende oder farbige Komponenten aus Tinte und Papier werden unter Umständen nicht vollständig ausgewaschen, sondern an eine andere Stelle im Papiervlies transportiert und dort abgelagert.
- ungebundene und schädigende Eisenionen verteilen sich unter Umständen über das ganze Blatt.

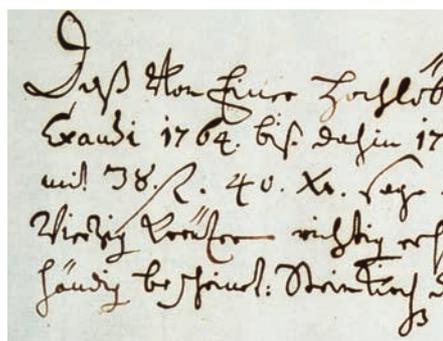


Abb. 2a: Autograph mit Eisengallustinte beschrieben

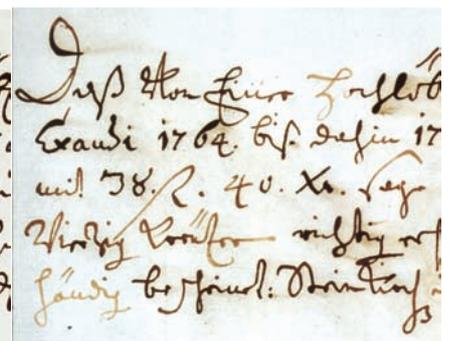


Abb. 2b: Farbige Bestandteile aus dem Tintenbereich sind infolge einer wässrigen Entsäuerungsbehandlung ausgelautet

Kombination von wässriger Entsäuerung und Oxidations- hemmung durch Komplexbildner

Phytatbehandlung

Phytate sind aus der Lebensmittelindustrie bekannte Antioxidantien. Sie wirken als Komplexierungsmittel für Eisenionen, die damit den schädigenden Abbaureaktionen entzogen werden. Die Kombination von Entsäuerung und Oxidationshemmung erwies sich bei Testbehandlungen als erfolgversprechend. Diese „kombinierte Behandlung“ für tintenfraßgeschädigte Papiere ist derzeit noch im Teststadium, der Einsatz in Restaurierungswerkstätten noch weiter zu erproben.

Vorteile

- beide Schadensmechanismen, Hydrolyse und Oxidation, werden gestoppt bzw. verlangsamt
- die Tinten bluten weniger stark aus (Abb. 3)
- eine Farbveränderung, d. h. Verbräunung, findet in geringerem Ausmaß statt (Abb. 3 u. 4)

Nachteile

- es lagern sich fallweise weiße Kristalle auf der Tintenoberfläche ab (Abb. 4 u. 5)
- es bestehen alle Risiken einer wässrigen Behandlung

Ergebnisse – Grenzen der Methode

Die durch Phytate erzielte höhere Stabilität von Eisengallustinten lässt diese Methode als wässriges Restaurierungsverfahren von tintenfraßgeschädigten Objekten vielversprechend erscheinen.

Die Durchführung wässriger Behandlungen im Bad, so auch der Kombination von Phytatlösung und wässriger Entsäuerung, ist auf die Zustandsklassen 1 und 2 nach Reißland begrenzt. Das heißt, Dokumente mit bereits bestehenden mechanischen Schäden können nicht auf diese Weise behandelt werden. Andere Applikationsmethoden, z. B. auf dem Unterdrucktisch, sind in solchen Fällen erforderlich.

Literatur

Neevel, J.G.
Phytate als chemische Inhibitoren von Tintenfraß auf Papier, in: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Gerhard Banik, Hartmut Weber Hrsg., *Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A, Heft 10 Landesarchivdirektion, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1999): 87-111.*

Reißland, B.
Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß auf Papier mit wässrigen Phytatlösungen – Möglichkeiten und Grenzen, in: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, Gerhard Banik, Hartmut Weber Hrsg., *Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A, Heft 10 Landesarchivdirektion, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1999): 113-220.*

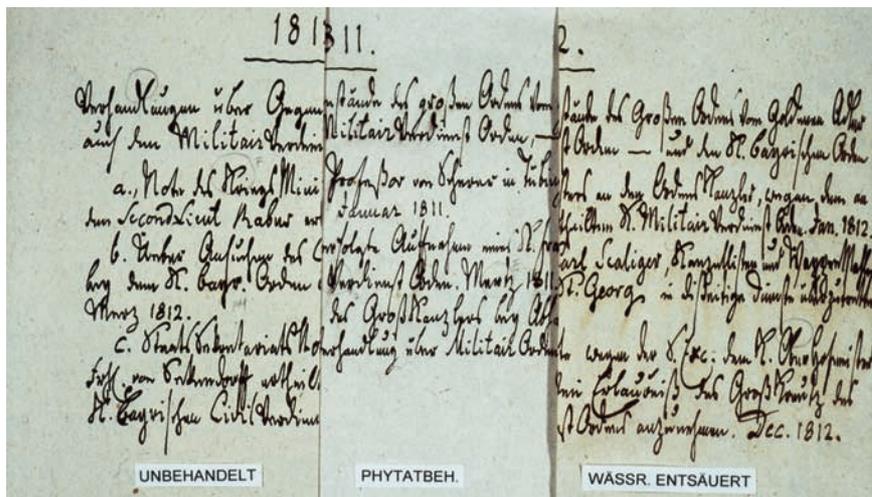


Abb. 3: Manuskripte des 19. Jh; optischer Vergleich der behandelten Papiere

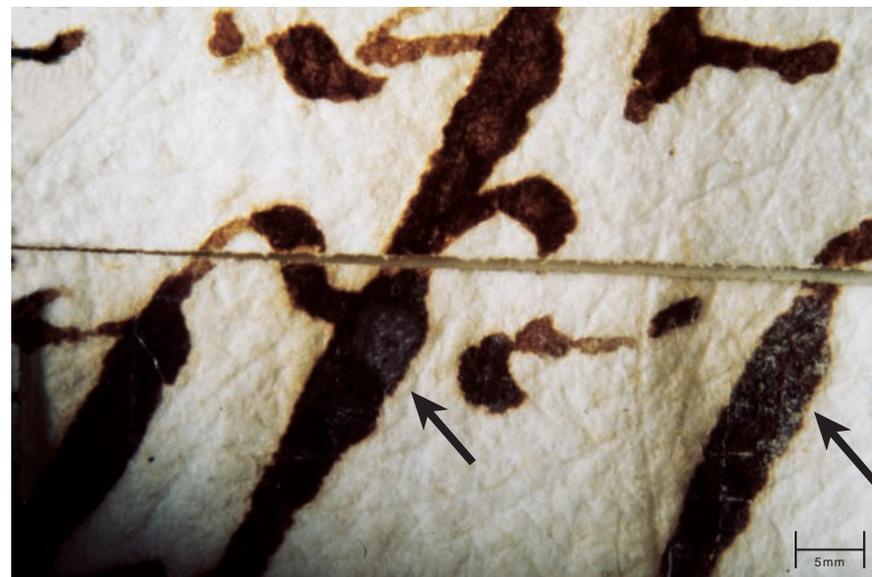


Abb. 4: Vergleich von wässriger Entsäuerung oben und kombinierter Behandlung mit Phytaten unten: die Phytatbehandlung bewirkte weniger Farbveränderung der Tinte, diese weist jedoch weiße kristalline Ablagerungen auf (Pfeile)



Abb. 5: Ablagerung von weißen Kristallen auf der Tintenoberfläche nach einer Phytatbehandlung

Die Rolle der Gelatine in der historischen Papiererzeugung und ihre Funktion in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit von Papieren

Frühe asiatische Papiere in den Anfängen der Papierproduktion waren ungeleimt. Seit dem 8. Jh. wurde in China wie auch im arabischen Kulturkreis Papier mit Stärkekleister oder anderen pflanzlichen Auszügen geleimt. In Europa waren tierischer Leim oder Gelatine, welche die reinere und hochwertigere Form bezeichnet, seit dem Mittelalter das traditionelle Material, um Papier mit einer Oberflächenleimung zu versehen. Die ersten gelatinegeleimten Hadernpapiere wurden in Italien um ca. 1300 bei Fabriano hergestellt und lösten den traditionellen Beschreibstoff Pergament nach und nach ab. Eine Oberflächenleimung mit Gelatine erbringt eine beträchtliche Erhöhung der Papierfestigkeit und bewirkt eine Hydrophobierung, welche die Beschreibbarkeit eines Papieres, z. B. mit Tinte, erst ermöglicht (Abb. 1). Die Stärke einer Leimung richtet sich nach dem Verwendungszweck des Papiers. Aquarell- und Schreibpapiere erhalten auch heute noch eine stärkere Leimung als Buchdruckpapier, um ein Durchschlagen der wässrigen Medien auf die Rückseite zu verhindern. Die frühen Inkunabelpapiere wiesen eine sehr schwache bis keine Leimung auf, da die älteren Druckfarben sehr viel ölig und viskoser waren.

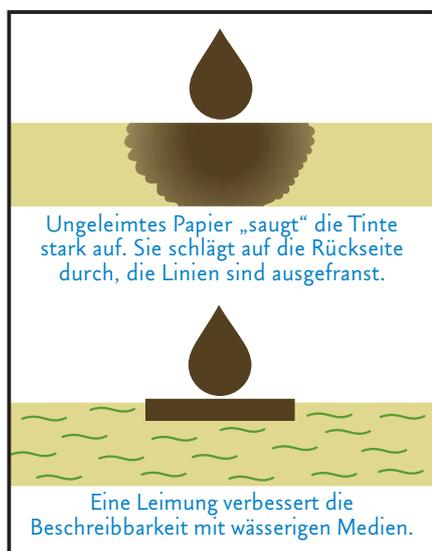


Abb. 1: Die Beschreibbarkeit von Papier

Die Leimung mit Gelatine bzw. tierischem Leim wird in ihren Grundzügen seit einem Zeitraum von annähernd 600 Jahren gleichbleibend durchgeführt. Qualitätsschwankungen aufgrund sich ändernder Rohstoffe, technischer Hilfsmittel und der Verwendung von Zusatzstoffen bestimmen das Endprodukt. Durch die modernen und schonenden Aufbereitungstechniken unterscheidet sich die heutige Gelatine von dem historischen Produkt tierischer Leim, welches starken Qualitätsschwankungen unterlegen gewesen sein dürfte (siehe Kasten).

Tierischer Leim – Gelatine

Die Begriffe Gelatine und tierischer Leim werden in der (englischsprachigen) Literatur in Bezug auf die traditionelle Papierherstellung oft synonym verwendet. Genaugenommen bezeichnet Gelatine die reinste und hochwertigste Form löslichen Kollagens, welches aus tierischen Knochen und/oder Häuten gewonnen wird. Tierische Leime sind in stärkerem Maße verunreinigt und abgebaut. In historischen Quellen zur Papiererzeugung wird die Verwendung heller, hochwertiger Leime empfohlen, z. B. „Colle de Flandre“, ein Hautleim aus Flandern, oder „weißer Gelatine“. Der Begriff „Gelatine“ (lat. gelatus=steif) wurde zu Beginn des 18. Jh. geprägt und bezeichnet eine reinere und hochwertigere Form, die auch als Nahrungsmittel und für pharmazeutische Zwecke eingesetzt wurde. Papiermacher stellten sich ihre Leimlösung oft auch selbst aus Haut- und Fellschnitzeln her.

Ein wichtiges Hilfsmaterial in der Papierproduktion ist lange Zeit Alaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$) gewesen, welchem von historischen Papiermachern die verschiedensten Eigenschaften zugeschrieben wurden. Alaun, speziell für die Leimung eingesetzt, macht das Papier an der Oberfläche zwar saurer, hatte jedoch, wenn es in Maßen verwendet wurde, für die traditionelle Technik des Papierleimens im Stapel viele Vorteile, da es beispielsweise ein Zusammenkleben der frisch geleimten Blätter verhindert. Außerdem härtet der Zusatz von Alaun die Gelatine, sie wird dadurch schwerer löslich und die Gefahr eines Bakterienbefalls sowohl der Leimlösung als auch des Papiers sinkt. In den letzten 25 Jahren ist die in geringem Maße immer noch durchgeführte Gelatineleimung, oft unter Zuhilfenahme anderer Härtungsmittel, wie Formaldehyd, zu einem großen Teil durch die neutrale Alkyl-Dimer-Keten-Stoffleimung abgelöst worden, welche sich zu einem ökonomischen Standardverfahren entwickelt hat und heute, ganz im Gegensatz zur sauren Harz-Alaun-Stoffleimung, als sehr gut alterungsbeständig gilt.

Timothy Barrett und Cynthea Mosier haben sich in mehreren Studien mit traditionell gefertigten Hadernpapieren des 15.–19. Jh. auseinandergesetzt und versucht, einen Zusammenhang zwischen Erhaltungszustand und stofflicher Zusammensetzung der Papiere herzustellen. Sie urteilten nach einer statistischen Auswertung, dass Papiere mit starker Gelatineleimung in der Regel besser erhalten und von hellerer Farbe seien als solche mit nur schwacher Leimung. Für eine gute Alterungsbeständigkeit sei jedoch neben der Leimung auch der Anteil von Calciumcar-

Zeittafel zur Papierproduktion und Verwendung von Leim und Gelatine

Antike	Älteste überlieferte Rezepte zur Herstellung von tierischem Leim (Plinius)
ab 8. Jh. n.Chr.	In China und im arabischen Kulturkreis wird Papier mit Stärke oder anderen pflanzlichen Auszügen oberflächengeleimt
seit 1300	In Italien werden erste gelatinegeleimte Hadernpapiere produziert (Fabriano) Alaun wird wahrscheinlich bereits auf verschiedene Arten in der Papierherstellung verwendet Überlieferte Rezepte zur Herstellung verschiedener Leime (Theophilus, C. Cennini)
1670er	Erfindung des Holländers, Anstieg der Papierproduktion
nach 1673	Standardmäßige Alaunzugabe zur Gelatine schriftlich belegt
1685-1700	Erste Gelatine- und Leimfabriken in Holland und England
1700	Gelatine wird als Nahrungsmittel und in der Pharmazie eingesetzt Die Wortprägung „Gelatine“ entsteht Erste systematische Einteilung der Leime durch Duhamel du Monceau
1799	Die erste Langsieb-Papiermaschine wird gebaut (N. L. Robert)
1806	Die saure Harz-Alaun-Stoffleimung (nach Illig) ermöglicht die schnelle Leimung großer Papiermengen und ist ökonomischer als die Gelatineoberflächenleimung
19. Jh.	Verfahren zur Herstellung von Knochenleim entwickelt
ab ~ 1830	Chlorbleiche von Hadern in großem Umfang betrieben (erstmalig 1789)
1840	In Deutschland entsteht die erste industrielle Gelatineproduktion Hadernpapier kann bis zu 60% Holzschliff zugegeben werden, die Qualität des Papiers sinkt
ab 1847	Experimente mit Gelatine als Träger photographischer Emulsionsschichten.
1854	Verfahren zur Gewinnung von Strohzellstoff entwickelt
1850er	Erste Zellstoffpapiere in den USA hergestellt
1860er	In Europa entstehen Fabriken für photographische Gelatine, deutsche Firmen exportieren in die USA (Kodak) Die Produktion steigt in Deutschland auf 200 t/Jahr
1930er	Verstärkter Einsatz von Kunststoffen (Verdrängung von natürlichen Leimen)
1950er	Einsatz der neutralen Alkyl-Keten-Dimer-Stoffleimung
1990er	Die Produktion gelatinegeleimter Papiere ist stark zurückgegangen Eine Vielzahl von Gelatinen und deren Modifikationen werden in der pharmazeutischen, photographischen und Lebensmittelindustrie eingesetzt (jährliche Weltproduktion über 200 000 t)

Die Rolle der Gelatine in der historischen Papiererzeugung und ihre Funktion in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit von Papieren

Frühe asiatische Papiere in den Anfängen der Papierproduktion waren ungeleimt. Seit dem 8. Jh. wurde in China wie auch im arabischen Kulturkreis Papier mit Stärkekleister oder anderen pflanzlichen Auszügen geleimt. In Europa waren tierischer Leim oder Gelatine, welche die reinere und hochwertigere Form bezeichnet, seit dem Mittelalter das traditionelle Material, um Papier mit einer Oberflächenleimung zu versehen. Die ersten gelatinegeleimten Hadernpapiere wurden in Italien um ca. 1300 bei Fabriano hergestellt und lösten den traditionellen Beschreibstoff Pergament nach und nach ab. Eine Oberflächenleimung mit Gelatine erbringt eine beträchtliche Erhöhung der Papierfestigkeit und bewirkt eine Hydrophobierung, welche die Beschreibbarkeit eines Papieres, z. B. mit Tinte, erst ermöglicht (Abb. 1). Die Stärke einer Leimung richtet sich nach dem Verwendungszweck des Papiers. Aquarell- und Schreibpapiere erhalten auch heute noch eine stärkere Leimung als Buchdruckpapier, um ein Durchschlagen der wässrigen Medien auf die Rückseite zu verhindern. Die frühen Inkunabelpapiere wiesen eine sehr schwache bis keine Leimung auf, da die älteren Druckfarben sehr viel ölig und viskoser waren.

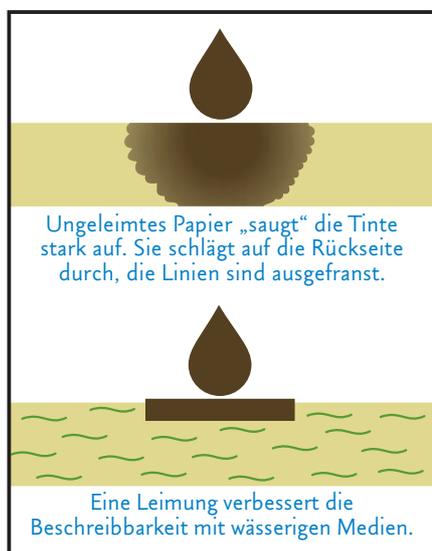


Abb. 1: Die Beschreibbarkeit von Papier

Die Leimung mit Gelatine bzw. tierischem Leim wird in ihren Grundzügen seit einem Zeitraum von annähernd 600 Jahren gleichbleibend durchgeführt. Qualitätsschwankungen aufgrund sich ändernder Rohstoffe, technischer Hilfsmittel und der Verwendung von Zusatzstoffen bestimmen das Endprodukt. Durch die modernen und schonenden Aufbereitungstechniken unterscheidet sich die heutige Gelatine von dem historischen Produkt tierischer Leim, welches starken Qualitätsschwankungen unterlegen gewesen sein dürfte (siehe Kasten).

Tierischer Leim – Gelatine

Die Begriffe Gelatine und tierischer Leim werden in der (englischsprachigen) Literatur in Bezug auf die traditionelle Papierherstellung oft synonym verwendet. Genaugenommen bezeichnet Gelatine die reinste und hochwertigste Form löslichen Kollagens, welches aus tierischen Knochen und/oder Häuten gewonnen wird. Tierische Leime sind in stärkerem Maße verunreinigt und abgebaut. In historischen Quellen zur Papiererzeugung wird die Verwendung heller, hochwertiger Leime empfohlen, z. B. „Colle de Flandre“, ein Hautleim aus Flandern, oder „weißer Gelatine“. Der Begriff „Gelatine“ (lat. gelatus=steif) wurde zu Beginn des 18. Jh. geprägt und bezeichnet eine reinere und hochwertigere Form, die auch als Nahrungsmittel und für pharmazeutische Zwecke eingesetzt wurde. Papiermacher stellten sich ihre Leimlösung oft auch selbst aus Haut- und Fellschnitzeln her.

Ein wichtiges Hilfsmaterial in der Papierproduktion ist lange Zeit Alaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$) gewesen, welchem von historischen Papiermachern die verschiedensten Eigenschaften zugeschrieben wurden. Alaun, speziell für die Leimung eingesetzt, macht das Papier an der Oberfläche zwar saurer, hatte jedoch, wenn es in Maßen verwendet wurde, für die traditionelle Technik des Papierleimens im Stapel viele Vorteile, da es beispielsweise ein Zusammenkleben der frisch geleimten Blätter verhindert. Außerdem härtet der Zusatz von Alaun die Gelatine, sie wird dadurch schwerer löslich und die Gefahr eines Bakterienbefalls sowohl der Leimlösung als auch des Papiers sinkt. In den letzten 25 Jahren ist die in geringem Maße immer noch durchgeführte Gelatineleimung, oft unter Zuhilfenahme anderer Härtungsmittel, wie Formaldehyd, zu einem großen Teil durch die neutrale Alkyl-Dimer-Kettenstoffleimung abgelöst worden, welche sich zu einem ökonomischen Standardverfahren entwickelt hat und heute, ganz im Gegensatz zur sauren Harz-Alaun-Stoffleimung, als sehr gut alterungsbeständig gilt.

Timothy Barrett und Cynthea Mosier haben sich in mehreren Studien mit traditionell gefertigten Hadernpapieren des 15.–19. Jh. auseinandergesetzt und versucht, einen Zusammenhang zwischen Erhaltungszustand und stofflicher Zusammensetzung der Papiere herzustellen. Sie urteilten nach einer statistischen Auswertung, dass Papiere mit starker Gelatineleimung in der Regel besser erhalten und von hellerer Farbe seien als solche mit nur schwacher Leimung. Für eine gute Alterungsbeständigkeit sei jedoch neben der Leimung auch der Anteil von Calciumcar-

Zeittafel zur Papierproduktion und Verwendung von Leim und Gelatine

Antike	Älteste überlieferte Rezepte zur Herstellung von tierischem Leim (Plinius)
ab 8. Jh. n.Chr.	In China und im arabischen Kulturkreis wird Papier mit Stärke oder anderen pflanzlichen Auszügen oberflächengeleimt
seit 1300	In Italien werden erste gelatinegeleimte Hadernpapiere produziert (Fabriano) Alaun wird wahrscheinlich bereits auf verschiedene Arten in der Papierherstellung verwendet Überlieferte Rezepte zur Herstellung verschiedener Leime (Theophilus, C. Cennini)
1670er	Erfindung des Holländers, Anstieg der Papierproduktion
nach 1673	Standardmäßige Alaunzugabe zur Gelatine schriftlich belegt
1685-1700	Erste Gelatine- und Leimfabriken in Holland und England
1700	Gelatine wird als Nahrungsmittel und in der Pharmazie eingesetzt Die Wortprägung „Gelatine“ entsteht Erste systematische Einteilung der Leime durch Duhamel du Monceau
1799	Die erste Langsieb-Papiermaschine wird gebaut (N. L. Robert)
1806	Die saure Harz-Alaun-Stoffleimung (nach Illig) ermöglicht die schnelle Leimung großer Papiermengen und ist ökonomischer als die Gelatineoberflächenleimung
19. Jh.	Verfahren zur Herstellung von Knochenleim entwickelt
ab ~ 1830	Chlorbleiche von Hadern in großem Umfang betrieben (erstmalig 1789)
1840	In Deutschland entsteht die erste industrielle Gelatineproduktion Hadernpapier kann bis zu 60% Holzschliff zugegeben werden, die Qualität des Papiers sinkt
ab 1847	Experimente mit Gelatine als Träger photographischer Emulsionsschichten.
1854	Verfahren zur Gewinnung von Strohzellstoff entwickelt
1850er	Erste Zellstoffpapiere in den USA hergestellt
1860er	In Europa entstehen Fabriken für photographische Gelatine, deutsche Firmen exportieren in die USA (Kodak) Die Produktion steigt in Deutschland auf 200 t/Jahr
1930er	Verstärkter Einsatz von Kunststoffen (Verdrängung von natürlichen Leimen)
1950er	Einsatz der neutralen Alkyl-Keten-Dimer-Stoffleimung
1990er	Die Produktion gelatinegeleimter Papiere ist stark zurückgegangen Eine Vielzahl von Gelatinen und deren Modifikationen werden in der pharmazeutischen, photographischen und Lebensmittelindustrie eingesetzt (jährliche Weltproduktion über 200 000 t)

bonat (CaCO₃) von großer Bedeutung, welcher bis über 1% betragen kann – bei dieser hohen Konzentration durch die Zugabe von Muschelkalk erreicht wurde – und bestimmt war, den Weißheitsgrad des Papiers zu erhöhen. Zu einer weniger guten Haltbarkeit führten höhere Konzentrationen von Schwefel, Chlor, Kalium, Aluminium, Kupfer und Eisen im Papier.

Gelatine hat aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaft die Fähigkeit, als Barriere gegen klimatische Schwankungen und möglicherweise auch Luftverunreinigungen zu wirken. Als Protein vermag sie jedoch außerdem mit Ionen zu reagieren, da sich entlang der Molekülkette, welche aus Aminosäuren aufgebaut ist, sowohl positive als auch negative funktionelle Gruppierungen befinden (Abb. 2). Aufgrund dessen kann Gelatine als Elektrolyt fungieren und zum Beispiel reaktiv wirkende Übergangsmetallionen komplexieren und unschädlich machen. Die Leimung von Papier mit Hilfe eines Proteinleimes hat also aus dieser Sicht einige Vorteile, da Papier immer in mehr oder weniger großen Anteilen Eisenionen bzw. andere Übergangsmetallionen enthält. Diese wurden entweder bereits bei der Papierherzeugung durch Abrieb von Metallteilen der Stampf- oder Mahlwerke in das Faservlies eingebracht oder durch die Verwendung metallhaltiger Tinten (Eisengallustinte) und Farbmittel (kupferhaltige Pigmente, wie z. B. Grünspan) auf das fertige Papier aufgetragen.

Die positive Wirkung einer Gelatineleimung konnte bei Untersuchungen, die Schädigungen durch Tintenfraß betrafen, nachgewiesen werden (Abb. 3). Abbildung 4 zeigt im Labor hergestellte Standardproben mit dem Auftrag einer Eisengallustinte mit hohen Anteilen von Eisen-

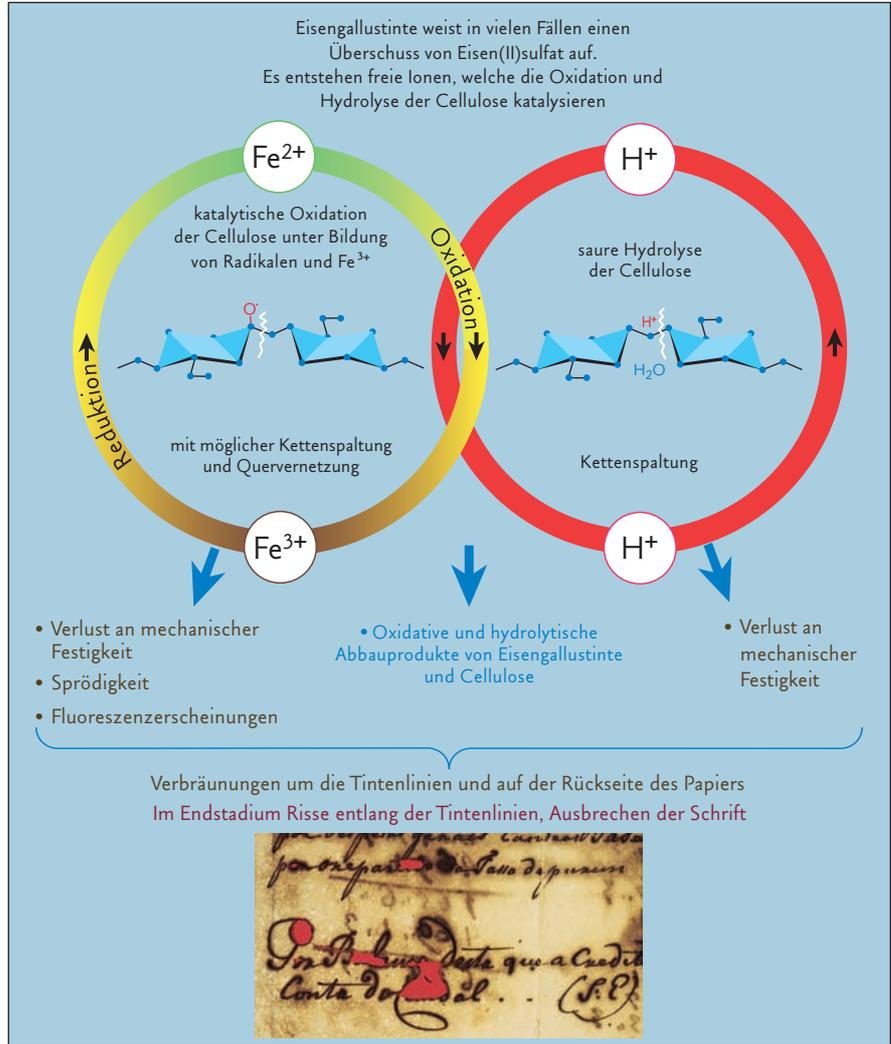


Abb. 3: Modell für die sich überlagernden und sich gegenseitig beschleunigenden Abbaureaktionen – Katalytische Oxidation und Saure Hydrolyse – der Cellulose bei der Entwicklung von Tintenfraß

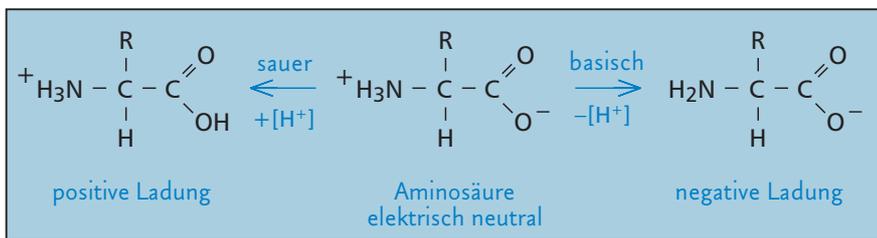


Abb. 2: Elektrolytwirkung von Proteinen Aufgrund von funktionellen Gruppierungen mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen zeigen Aminosäuren – die Bausteine der Gelatine – amphoterer Charakter in Abhängigkeit des pH-Milieus

(II)-sulfat. Die Eisen(II)-ionen, die zu einem wesentlichen Teil für das Schadensbild des Tintenfraßes verantwortlich sind, wurden mit Hilfe eines aufgespritzten Nachweisreagenzes kolorimetrisch sichtbar gemacht. Das mit Gelatine geleimte Papier (1b) zeigt dabei den geringsten Farbumschlag, woraus zu schließen ist, dass wenige freie Eisen(II)-ionen vorhanden sind, da diese an die Proteinleimung gebunden sind.

Dass die Eisen(II)-ionen in dieser Form weniger schädigend wirken, d. h. ihre katalytische Wirkung in Hinsicht auf eine Oxidation der

Cellulose gehemmt wird, konnte in einem weiteren Versuch an Manuskripten des 18. Jahrhunderts gezeigt werden. Ein Teil dieses Versuchsobjektes wurde unbehandelt einer künstlichen Alterung unterzogen, ein zweiter Teil wässrig entsäuert und gealtert und ein dritter Streifen wurde entsäuert, zusätzlich mit Gelatine geleimt und unter denselben Bedingungen beschleunigt gealtert (90°C, 35–80% rF, 3-Stunden-Zyklen, 12 Tage) (Abb. 5). Eine rapide Erhöhung der Temperatur bei gleichzeitig stark schwankender relativer Feuchte in kurzen Zy-

klen führt bei organischen Materialien zu verstärkten Alterungs- und Abbauerscheinungen infolge der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit chemisch-physikalischer Vorgänge. Die Beständigkeit oder Dauerhaftigkeit eines Materials kann auf diese Weise unter definierten Bedingungen getestet und mit anderen verglichen werden. Als Folge der künstlichen Alterung hat sich bei allen drei Papieren ein Tintenfraßschaden entwickelt; das mit Gelatine geleimte Papier weist jedoch deutlich geringere Verbräunungen und Schädigungen auf. Ein starkes Durchschla-

gen der Tinte auf die Rückseite des Papiers konnte eingeschränkt werden.

Diese Ergebnisse belegen, dass die Leimung mit Gelatine eine nicht nur mechanische, sondern auch chemische Stabilisierung von mit Eisengallustinte beschriebenen Papieren bewirken kann. Dies ist vermutlich einerseits auf ihre Bindungsfähigkeit für mehrvalente Metallionen aber auch auf ihre filmbildende Wirkung zurückzuführen (Abb. 6).

Für die Nachleimung im Zuge einer Restaurierungsbehandlung sollte aus diesen Gründen der Einsatz des traditionellen Materials Gelatine in Betracht gezogen werden, um den bewährten Verbund bestehend aus Cellulose, alkalischer Reserve mit Calciumcarbonat und Proteinleimung wiederherzustellen.

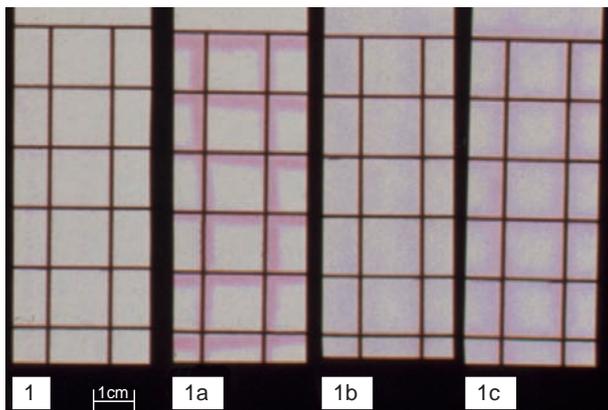


Abb. 4: Standardproben mit Eisengallustintenauftrag nach dem Aufsprühen des Nachweisreagenzes für Eisen(II)-ionen (Bathophenanthrolin).
1: Papier unbehandelt
1a: mit Wasser befeuchtet
1b: mit Gelatine geleimt
1c: mit Methylcellulose geleimt.



Abb. 5: Manuskript des 18. Jh. (Versuchsobjekt, Hadernpapier) nach künstlicher Alterung.
1: unbehandelt
2: nach einer wässrigen Entsäuerungsbehandlung mit Calciumbicarbonat
3: nach Entsäuerungsbehandlung und zusätzlicher Leimung mit Gelatine. Die Tinte ist weniger stark durchgeschlagen. Tintenfraß wurde gehemmt.

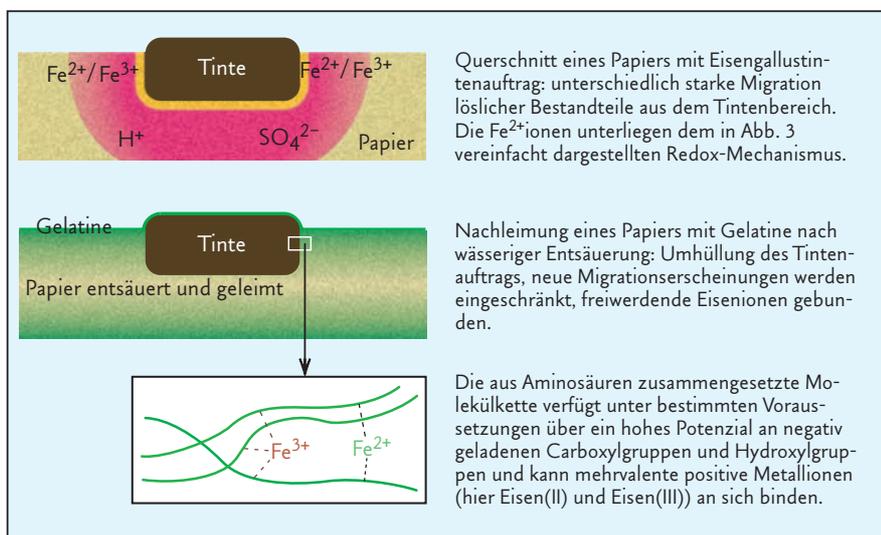


Abb. 6: Schematische Darstellung der möglichen Fixierung von Fe^{2+} und Fe^{3+} an Gelatine

Literatur

- Barrett, T, Mosier, C.
The Role of Gelatine in Paper Permanence,
JAIC 34 (1995): 173-86.
- Brückle, I.
Aspects of the Use of Alum in Historical Papermaking, in:
IPC Conference Papers Manchester 1st - 4th April 1992,
Sheila Fairbrass Hrsg., The Institute of Paper Conservati-
on, Leigh (1992): 201 - 206.
- Garlick, K.
*A Brief Review of the History of Sizing and Resizing
Practices*, AIC Book and Paper Group Annual 4
(1986): 94 - 107.
- Kolbe, G.
Gelatine und ihre Verwendung in der Papierrestaurierung,
Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste,
Stuttgart (1999).

Tintenfraßschäden wurden in der Vergangenheit häufig unter Verwendung von Kaschiermaterialien restauriert, die über die geschädigten Blätter geklebt wurden. Ein weit verbreitetes Kaschiermaterial war Chiffonseide, die mit Stärkekleister aufgeklebt wurde (Abb. 1). Der Wassergehalt im Kleister führte bei der Kaschierung zum Transport von Tintenbestandteilen und damit zur Ausbreitung des Tintenfraßschadens im Papier. Im Laufe der Alterung entstanden starke Verbräunungen und Risse in diesen Bereichen (Abb. 2 und 3).



Abb. 1: Detailaufnahme einer mit Chiffonseide kaschierten Notenhandschrift.

Die Kaschierungen müssen in vielen Fällen entfernt werden, da vor allem die Lesbarkeit solcher Papiere stark eingeschränkt ist. Ebenso verhindert die historische Kaschierung die Restaurierung des Tintenfraßes nach heutigem Forschungsstand, nämlich mit Hilfe einer kombinierten Behandlung unter Einsatz von Phytaten und Entsäuerungsmitteln.



Abb. 2: Detailaufnahme eines mit Chiffonseide kaschierten Probeblattes mit Riss im Papier durch fortgeschrittenen Tintenfraß.



Abb. 3: Detailaufnahme: Mit Chiffonseide kaschiertes Blatt aus dem Taufverzeichnis der Osloer Domkirche (1787); Riss im Papier und in der Chiffonseide durch fortgeschrittenen Tintenfraß.

Um Verklebungen von tintenfraßgeschädigten Papieren abzunehmen, sind rein wässrige Restaurierungsmethoden ungeeignet, da sie zu einer Ausbreitung des Tintenfraßes beitragen würden. Die Auswirkungen einer restauratorischen Feucht- oder Nassbehandlung sind in nebenstehenden Abbildungen 4–6 an Probenmaterial dokumentiert. Es ist eine gealterte Probentinte vor und nach der Nass- bzw. Feuchtbehandlung mit Ausbluterscheinungen zu sehen.

Um eine schadensfreie Abnahme der Kaschierung zu erzielen, müssen daher weitestgehend wasserfreie Restaurierungsmethoden angewendet werden.

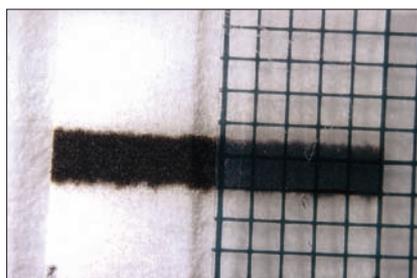


Abb. 4: Künstlich gealterte Linie einer Tintenprobe auf Whatmanpapier (No.1) vor der Behandlung. Das Ausmaß der Migration von Tintenbestandteilen in das Papier läßt sich mit der Millimeterskala messen.

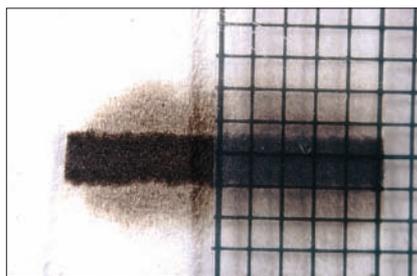


Abb. 5: Linie einer Tintenprobe auf Whatmanpapier (No.1). Ausbluterscheinungen nach der Nassbehandlung: direkter Auftrag eines Enzymgels.

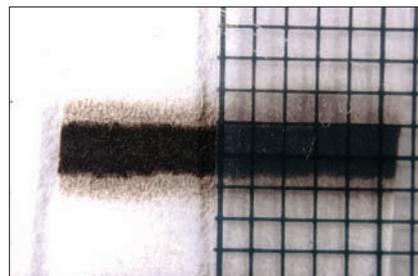


Abb. 6: Linie einer Tintenprobe nach 6 Stunden Feuchtbehandlung in der Klimakammer bei 85% relativer Feuchte.

Es wurde eine wasserarme Restaurierungsmethode entwickelt, die eine schadensfreie Abnahme ermöglicht.

Abb. 7a zeigt schematisch den Aufbau eines Enzym-Gel-Kissens. Das stärkeabbauende Enzym α -Amylase ist in einem Gel eingebunden, welches auf eine Folie gestrichen wird. Ein dünnes Zwischenträgerpapier verhindert einen direkten Kontakt des Enzymgels mit dem zu behandelnden Objekt. Der Folienrahmen schützt vor dem Ausfließen des Gelmateri als aus dem Aufbau.

(Abb. 7b) Die vier Schichten des Enzym-Gel-Kissens werden mit dem Ausschnitt des Folienrahmens nach unten auf das zu behandelnde Papier gelegt. Das Papier (Abb. 7c) ist mit einer Mischung aus Methylcellosolve (Ethynglykolmonomethylether, Siedepunkt 125°C , MAK 5 ppm) und Wasser im Verhältnis 70:30 vorgetränkt worden. Ein Ausbluten der Tintenlinien kann durch diese Maßnahme verhindert

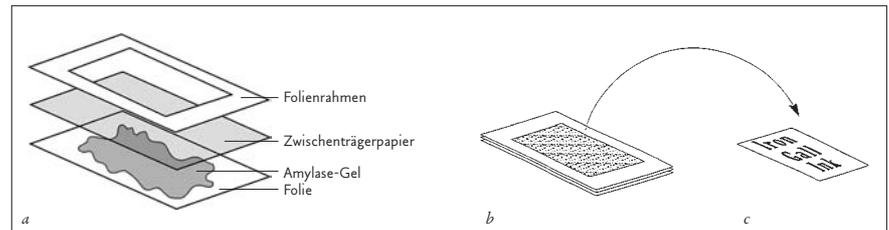


Abb. 7: Schema der Anwendung eines Amylase-Gel-Kissens

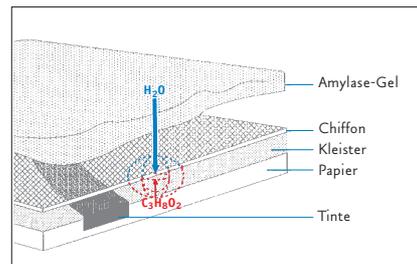


Abb. 8: Mischungsbereich zwischen Wasser (H_2O) und Methylcellosolve ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) in der Chiffonseide-Kleister-Schicht.

werden. Die Ablösezeit beträgt zwischen 20 und 40 Minuten.

Die Amylase entfaltet ihre stärkeabbauende Wirkung in einer Methylcellosolve/Wasser Grenzfläche, in der sich das Wasser (H_2O) aus dem Gel mit dem Methyl-Cellosolve ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) mischt. Der Wasseranteil reicht aus, um den Abbau des Kleisters durch α -Amylase zu ermöglichen, der Methylcellosolveanteil schützt die Tinte vor dem Ausbluten.



Abb. 9: Ein schwer beschädigtes, chiffonseidenkaschiertes Blatt aus dem Taufverzeichniss der Osloer Domkirche (Norwegisches Nationalarchiv, Oslo) wurde mit der oben beschriebenen Technik restauriert. Das Blatt weist unterschiedliche Tinten auf und ist beidseitig beschrieben. Es hat in den Tintenlinienbereichen Fehlstellen und Risse. Durch die Kaschierung liegt das Blatt stark versprödet vor und ist allgemein sehr fragil.



Abb. 10: Nach der Abnahme zeigt sich die Eisengallustintenbeschriftung kontrastreich und gut lesbar. Ein Großteil der Verbräunungen wurde vom Gel absolviert. Die Flexibilität des Papiers ist deutlich verbessert

Literatur

Schönbohm, D.
Kaschierungen mit Stärkeklebstoffen auf tintenfraßgeschädigten Papierautographen und Möglichkeiten zu ihrer Entfernung, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart (1998).

Arbeiten aus dem Studiengang zur Problematik von Tintenfraß auf Papier

Gerhard Banik & Hartmut Weber (Hrsg.)
Tintenfraßschäden und ihre Behandlung.
Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung
Baden-Württemberg, Serie A, Heft 10,
Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1999)

Enke Huhsmann
Erweiterte Methoden zur chemischen
Stabilisierung und zur Festigung von
tintenfraßgeschädigten Papieren.
*Stabilisation of Papers Suffering from Iron-Gall
Ink Decay.*
Diplomarbeit, Staatliche Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart (2000)

Gesa Kolbe
Gelatine und ihre Verwendung in der
Papierrestaurierung.
*Application of Gelatine in Paper Conservation
Advantages and Limits.*
Diplomarbeit, Staatliche Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart (1999)

Gesa Kolbe
Erweiterung der Standardbehandlung tinten-
fraßgeschädigter Handschriften des Institutes
für Erhaltung von Archiv- und Bibliotheksgut
Ludwigsburg um eine Magnesiumphytatbe-
handlung.
Semesterarbeit an der Staatlichen Akademie der
Bildenden Künste Stuttgart in Zusammenarbeit
mit dem Instituut Collectie Nederland (1998)

Veröffentlicht / Published:

Gesa Kolbe
Gelatine – Materialeigenschaften und ihre Vor-
teile für die Nachleimung von tintenfraßgeschä-
digten Papieren.
Ergänzung IADA Preprints, 9th IADA-Con-
gress Copenhagen, August 16-21, 1999,
M.S. Koch Hrsg., Kopenhagen (1999)

Reißland, Birgit
Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß
auf Papier mit wässrigen Phytatlösungen –
Möglichkeiten und Grenzen.
*New Methods for the Restoration of Iron-Gall
Ink Decay of Paper by means of Phytate Solu-
tions – Possibilities and Limits.*
Diplomarbeit, Staatliche Akademie
der Bildenden Künste Stuttgart (1997)

Veröffentlicht / Published:

Birgit Reißland
Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß
auf Papier mit wässrigen Phytatlösungen –
Möglichkeiten und Grenzen,
in: Tintenfraßschäden und ihre Behandlung,
Gerhard Banik, Hartmut Weber Hrsg., Werk-
hefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-
Württemberg, Serie A, Heft 10
Landesarchivdirektion, Verlag W. Kohlhammer,
Stuttgart (1999): 113-220.

Dirk Schönbohm
Kaschierungen mit Stärkeklebstoffen auf tinten-
fraßgeschädigten Papierautographen und Mög-
lichkeiten zu ihrer Entfernung.
*Possibilities and Limits to Remove Linings App-
plied with Starch Paste from Documents Suffering
from Iron-Gall Ink Decay.*
Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bilden-
den Künste Stuttgart (1998)

Veröffentlicht / Published:

Dirk Schönbohm, Agnes Blüher, Gerhard Banik
*Enzymes in Solvent Conditioned Poultices for
the Removal of Starch-based Adhesives from Iron-
gall Ink Corroded Manuscripts.*
Restaurator, in Druck / in press

AutorInnen

Prof. Dr. Gerhard Banik

Leiter des Studiengangs
Restauration und Konservierung von
Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut
Staatliche Akademie der Bildenden Künste
Stuttgart
Höhenstraße 16
70736 Fellbach

Ernst Bartelt

Leiter der Restaurierungswerstätten der
Staatsbibliothek zu Berlin –
Preußischer Kulturbesitz i. R.
Freiberuflicher Restaurator
Kreuzwaldstraße 16
14089 Berlin

Dr. Anna Haberditzl

Oberkonservatorin
Institut für Erhaltung von
Archiv- und Bibliotheksgut
Schillerplatz 11
71638 Ludwigsburg

Dr. Judith Hofenk de Graaff

Head of Research & Consultancy
Instituut Collectie Nederland
Gabriel Metsstraat 8
NL-1071 EA Amsterdam

Dipl.-Rest. Gesa Kolbe

Freiberufliche Restauratorin
Fritz Konzert Straße 6
A-6020 Innsbruck
Wissenschaftliche Mitarbeiterin
am Studiengang
Restauration und Konservierung von
Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut
Staatliche Akademie der Bildenden Künste
Stuttgart
Höhenstraße 16
70736 Fellbach

Dr. Johan Neevel

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Instituut Collectie Nederland
Gabriel Metsstraat 8
NL-1071 EA Amsterdam

Dipl.-Rest. Andrea Pataki

Werkstattleiterin am Studiengang
Restauration und Konservierung von
Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut
Staatliche Akademie der Bildenden Künste
Stuttgart
Höhenstraße 16
70736 Fellbach

Dipl. Rest. Birgit Reißland

Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Instituut Collectie Nederland
Gabriel Metsstraat 8
NL-1071 EA Amsterdam

Dipl. Rest. Dirk Schönbohm

Freiberuflicher Restaurator
Frankfurter Tor 9
10243 Berlin