

Gelatine

Eigenschaften und Auswahlkriterien in der Papierrestaurierung

In diesem Beitrag wird Gelatine als Werkstoff aus historischer, technologischer und restauratorischer Sicht beleuchtet. Ein-gangs werden verschiedene Gelatinen und historische Leime im Überblick besprochen sowie Begriffe definiert. Eine ausführliche Darstellung der modernen Gelatineherstellung und eine differenzierte Betrachtung der Eigenschaften des Materials bilden die Grundlage, um eine gezielte Auswahl von Gelatine für restauratorische Maßnahmen treffen zu können. Die Eigenschaften von Gelatine werden den Anforderungen an Materialien für die Restaurierung gegenübergestellt. Die Gelatine wird in Hinblick auf ihre Eignung für restauratorische Anwendungen überprüft; eine Untersuchung mit verschiedenen Gelatine-qualitäten unter Zuhilfenahme der künstlichen Alterung wird vorgestellt. Im letzten Teil werden Kriterien für die Auswahl einer Gelatinequalität festgelegt, um das geeignetste Produkt für spezielle Anwendungen herauszufinden.

This paper describes the material gelatine from a historical, technological and conservation point of view. An overview of gelatine's and glue's variety is given first, focusing on the modern and historical terminology. Next is a detailed description of modern gelatine manufacturing, followed by an examination of its characteristics in order to enable decisions on the specific use during conservation work. The gelatine properties are compared with requirements for conservation materials. An experimental part deals with the differences among various qualities of gelatine, and with the effects of artificial ageing on gelatine films. Last part tries to assist the conservator to choose a product for specific uses in conservation.

Bei der Untersuchung von Methoden zur Restaurierung von tintenfraßgeschädigten Papieren an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart hat sich gezeigt, daß speziell Gelatine, z.B. als Leimungsmittel verwendet, ganz hervorragende und vielfältige Eigenschaften besitzt, welche in sehr gezielter Weise eingesetzt werden können (Kolbe 2002: 33–46; 273). Während dieser Studien wurde ersichtlich, daß Gelatinequalitäten in der Restaurierung auch für andere Anwendungen bisher wenig differenziert bewertet wurden. Da die Behandlungsergebnisse durch die entsprechende Wahl eines Produktes deutlich beeinflußt werden können, möchte der vorliegende Beitrag die Anregung geben, sich zunächst mit den theoretischen Grundlagen zum Material Gelatine auseinanderzusetzen, um dann in der Praxis bei der Auswahl einer Gelatine innerhalb der vielfältigen Produktpalette genauer differenzieren zu können. Aufgrund der Komplexität des Werkstoffes erfolgt die theoretische Einführung sehr ausführlich. Dies erscheint notwendig, um in der abschließenden Zusammenfassung aus Sicht der Restaurierungspraxis ein Anforderungsprofil für die benötigte Gelatine erstellen zu können. Eine konkrete bzw. fallbezogene „Behandlungsanleitung“ entfällt zugunsten allgemeiner Überlegungen, die es ermöglichen sollen, die Vielfältigkeit des Materials und entsprechend das weite Einsatzfeld zu erfassen. Auf typische Fragestellungen der restauratorischen Praxis (z.B. in Hinblick auf Farbe, Penetrations- und Reaktionsfähigkeit, pH, Dauerhaftigkeit, Quellung und Wiederentfernbarkeit) wird Bezug genommen, um die Möglichkeiten von objekt- und schadensgerechtem Handeln aufzuzeigen.

Tierische Leime und Gelatinen

Gelatine ist ein Produkt, das heutzutage sowohl in der Lebensmittel-, als auch in der pharmazeutischen und photographischen Industrie in großen Mengen eingesetzt wird. Die weltweite Produktion erreicht einen jährlichen Umfang von bis zu

200.000 Tonnen. Die vielfältigen und sehr spezifischen Einsatzbereiche brachten eine ganze Palette von Produkten hervor, deren Unterschiede aus der Verwendung verschiedener Rohstoffe und Herstellungsweisen sowie Modifizierungen resultieren (Alleavitch und Turner 1989: 312, 316).

Die vielfältige Verwendung von Gelatine gründet zum Großteil auf der Eigenschaft, in weiten Konzentrationsbereichen reversible Gele zu bilden, aber auch auf der Wirkung als Schutzkolloid und der Fähigkeit, gleichmäßige, feste, aber auch quellbare Filme zu bilden (Keenan 1994: 406). Dies sind grundlegende Eigenschaften, welche etwa für die Herstellung von photographischen Emulsionsschichten benötigt werden. Darüber hinaus ist heute die Wirkung von Gelatine als Emulsionsstabilisator, Verdicker, Schaumbildner und Schaumstabilisator sowie die Ausbildung adhäsiver und kohäsiver Kräfte bei der Produktion von Lebensmitteln und pharmazeutischen Erzeugnissen von Bedeutung (DGF Stoess 1998).

Grundsubstanz für die Herstellung von Gelatine und Proteinleimen ist Kollagen, ein makromolekulares unlösliches Skleroprotein, welches aus der Haut, dem Bindegewebe und den Knochen von Tieren gewonnen wird (Gerngroß 1933: 37; Willers 1986: 2). Das Grundprinzip der Leimherstellung ist der partielle Abbau der Kollagenketten durch Hydrolyse, welcher thermisch oder chemisch erreicht werden kann. Das endgültige Produkt wird damit in heißem Wasser löslich (Alleavitch und Turner 1989: 308). Für alle aus Kollagen erzeugten Abbauprodukte, wie Gelatine und verschiedene Arten von Leim, wird oftmals der Überbegriff Glutinleim verwendet. Unterschiede zwischen den Substanzen ergeben sich aus den verwendeten Ausgangsmaterialien, der Art des hydrolytischen Aufschlusses und dem Reinheitsgrad (Finch 1989: 313).

Tierische Leime

Tierischer Leim unterscheidet sich von Gelatine durch seinen größeren Anteil an nichtkollagenen Begleitstoffen wie Mine-

ralien und nichtkollagenen Proteinen, das heißt, er ist in größerem Ausmaß verunreinigt. Seine Molekularmasse ist außerdem wesentlich kleiner, da er stärker abgebaut ist.

Tierischer Leim ist bereits vor mehreren tausend Jahren in Ägypten hergestellt und beispielsweise als Klebstoff oder Bindemittel verwendet worden. Auch im europäischen Raum spielt er für diese Einsatzgebiete seit vielen Jahrhunderten eine wichtige Rolle (Willers 1986: 4). Rezepte zur Leimherstellung sind bereits in frühester Zeit in schriftlichen Quellen unter anderem von Plinius, Theophilus und C. Cennini überliefert worden. Leimfabriken entstanden in Europa ab dem 17. Jahrhundert, so 1685 in Holland und 1700 in England.

Mit der historischen Herstellung und Verwendung tierischer Leime hat sich ausführlich Willers in bezug auf die Tafel- und Faßmalerei beschäftigt. Sie gibt eine gute Übersicht über die wichtigsten historischen Leimbezeichnungen und deren Rohstoffe (Willers 1986: 13–29). Überliefert sind eine Vielzahl von historischen Rezepten, in welchen verschiedene Ausgangsmaterialien erwähnt werden. Genannt werden dabei Pergament- und Lederabfälle, Sehnen, Hörner, Füße von Rindern und Schafen, Häute, Innereien sowie Fischgräten und Knochen von Vierfüßlern. Die Namensgebung erfolgte früher uneinheitlich nach Material, Herkunft oder Verwendung des Leims, wobei die historischen Autoren die Leime in ihren Schriften unterschiedlich definieren. Innerhalb der groben Klassifizierung nach Material, also Haut-, Knochen- oder Fischleim, welche auch heute noch vorgenommen wird, werden die Leimqualitäten in den früheren Quellschriften jedoch wesentlich genauer nach Eigenschaften differenziert.

Hautleim war ein weit verbreiteter Leim, welcher aus Haut- und Fellschnitzeln von verschiedenen Tieren gewonnen wurde. „Colle-forte“ beispielsweise (franz.: solider Leim), auch „Colle de Flandre“ genannt, stammt von der Haut von Jungtieren und ergibt einen hellen, transparenten Leim mit wenig Klebkraft, der als Bindemittel in der Malerei oder für die Papierleimung geeignet war. „La grosse Colle“, genannt „d'Angleterre“, dagegen wurde aus Hautabfällen der Alttiere von Kaninchen und Hasen produziert und wies eine typische rote Färbung sowie größere Klebkraft auf (Duhamel du Monceau, nach Skans und Michelsen 1986: 66, 69).

Knochenleim war ein typisches Produkt des 19. Jahrhunderts, da die Herstellung bestimmte technische Einrichtungen verlangt, die vor der Industrialisierung nicht zur Verfügung standen. So sind der Einsatz von Säuren und Kochen unter Dampfdruck notwendig (Willers 1986: 58). Knochenleim ergibt eine harte und zur Versprödung neigende Verklebung.

Fischleim wird historisch aus Schwimmblasen vorwiegend störriger Fische hergestellt, beispielsweise der Haie oder des Störs, daher auch Hausenblasen- oder Störleim genannt, aber auch von anderen Fischarten gewonnen (Wels, Kabeljau, Schellfisch) (Willers 1986: 59–68). Eine andere Rohstoffquelle sind Fischabfälle, welche einen Leim minderer Qualität ergeben (Willers 1986: 68–70). Fischleim wird auch heute noch wegen seiner hohen Klebkraft geschätzt.

Willers konnte zeigen, daß viele Rezepte der Neuzeit zwar

auf mittelalterlichen Vorlagen basieren, die frühere Vielfältigkeit der tierischen Leime mit ihren spezifischen Eigenschaften und die weite Anwendung als Binde- und Klebstoffe jedoch verlorengegangen sind (Willers 1986: 12). Denn die unvollkommenen Angaben in mittelalterlichen Rezeptvorlagen setzen bestimmte Kenntnisse voraus, die in der heutigen Zeit nicht mehr vorhanden sind. Aber auch Duhamel du Monceau, welcher die erste wissenschaftliche und systematische Beurteilung der Leime vornahm, bemängelte bereits 1771, daß aus wirtschaftlichen Gründen viele Rohmaterialien gemischt würden und angestrebt werde, einen „Universalleim“ herzustellen, der jedoch die frühere Produktpalette niemals ersetzen könne (Duhamel du Monceau nach Skans, Michelsen 1986: 66, 69).

Durch den Einsatz von Kunstharzen werden seit den 50er Jahren des 20. Jh. die tierischen Leime weiter verdrängt. Dies muß für die Restaurierung als Verlust angesehen werden, weil damit traditionelle Werkstoffe nicht mehr zur Verfügung stehen. Im Handel sind neben verschiedenen Speisegelatinen, technischen und photographischen Gelatinen weiterhin Knochenleim, Hautleim und Fischleim erhältliche Produkte. Außer in der Darreichungsform als Blätter, Perlen oder Graupen werden die tierischen Leime allerdings qualitativ, also nach physikalischen Kenndaten, oft wenig detailliert unterschieden.

Gelatinen

Anders ist dies bei den heute zur Verfügung stehenden hochwertigen Gelatinen. Bei den Gelatinen steigt im Gegensatz zu den Leimen die Vielzahl innerhalb der Produktpalette aufgrund der großen industriellen Bedeutung stetig an. Diese Verschiedenartigkeit der Gelatine wird gezielt über die Fabrikation gesteuert und erlaubt die Reproduktion und genaue Kenntnis der Endprodukte. Daher wird im folgenden speziell das Produkt Gelatine vorgestellt.

Das erste Patent zur Herstellung von Gelatine wurde 1754 in England erteilt. Die Wortprägung „Gelatine“ ist zu diesem Zeitpunkt, um ca. 1700, aus einer Ableitung von „gelatus“ (lat.: steif, gefroren) entstanden. Seit dieser Zeit hat die Gelatine auch als Nahrungsergänzungsmittel und für die Herstellung pharmazeutischer Produkte einen immer größer werdenden Stellenwert eingenommen (Koeppf 1985: 3–31).

Die Entwicklung photographischer Techniken ab der Mitte des 19. Jh. führte zu einem neuen, sehr umfangreichen Anwendungsgebiet für Gelatine. In gleicher Weise wie sich die Einsatzmöglichkeiten erweiterten, ergaben sich höhere Ansprüche betreffend Reinheit und klar definierten Qualitätseigenschaften von Gelatine (Alleavitch und Turner 1989: 307; Wunderlich 1972: 8). Ab den 1860er Jahren entstanden in Europa auf die Herstellung photographischer Gelatine spezialisierte Firmen, von denen vorwiegend deutsche Firmen ihre Produkte sogar bis in die USA (Kodak) exportierten. Die Produktion in Deutschland stieg nicht zuletzt deshalb Ende des 19. Jahrhunderts innerhalb von 20 Jahren für alle Gelatinequalitäten sprunghaft von 200 auf 1200 t an (Koeppf 1985: 3–31).

Man unterscheidet zunächst grob zwischen technischer Gelatine, Gelatine von Lebensmittelqualität und photographischer Gelatine.

Technische Gelatine ist im Vergleich zu den anderen Qualitäten stärker verunreinigt und kann mit Konservierungsmitteln versetzt sein.

Sowohl Lebensmittel- als auch pharmazeutische Gelatinen erfordern einen relativ hohen Reinheitsgrad (Aschegehalt < 2 %, besser < 1 %; Babel 1996: 7), sie müssen frei sein von jeglicher bakterieller Kontamination. Die Richtlinien zur Prüfung der Qualität sind im Deutschen Arzneibuch (DAB) und im Lebensmittelgesetz festgelegt.

An photographische Gelatine werden die höchsten Anforderungen in bezug auf Reinheit und physikalische Eigenschaften gestellt, die notwendig sind, um hochwertige photographische Emulsionsschichten herzustellen und keine Störung der photographischen Prozesse zu erhalten. Sie dient als Bindemittel für das lichtempfindliche Silbersalz. Die Quellfähigkeit der Gelatine garantiert, daß die für die Reaktion benötigten photographischen Chemikalien in die Schicht eindringen und durch Wässern leicht wieder entfernt werden können. Photographische Gelatinen müssen außerdem gut härtbar sein, damit sie in einen haltbaren, unlöslichen Zustand übergehen (Babel 1996: 7).

Herstellung von Gelatine

Rohstoffe

Grundsubstanz für die Herstellung sowohl von Gelatine als auch von Leim (Haut- und Knochenleim) ist Kollagen, ein Protein, welches aus der Haut, dem Bindegewebe und den Knochen von Tieren durch chemische und physikalische Vorbehandlung gewonnen wird. Nicht verwendet werden können daher nichtkollagene Substanzen wie Horn oder Hufe. In der historischen Leimproduktion wurden jedoch auch diese Teile mitverwertet, was eine Verunreinigung durch nichtkollagenes Material ergibt. Verunreinigungen mineralischer Art sind lösliche Sulfate, Chloride oder Phosphate. Sie wirken sich auf Farbe und Löslichkeit des Endproduktes aus.

Kollagen [1] gehört neben den Keratinen zur Gruppe der langfaserigen, linearkolloiden Skleroproteine (Gerüsteweißstoffe), der Grundsubstanz in tierischer Haut, Knochen, Knorpeln und Sehnen.

Grundbausteine des Kollagens sind 18 verschiedene Aminosäuren, welche durch Polykondensation unter Ausbildung der Peptidbindung zu langen Ketten miteinander verbunden sind. Die Aminosäurezusammensetzungen des Kollagens und der Gelatine unterscheiden sich nicht, sie variieren jedoch nach Provenienz des Rohstoffs. Aufgrund ihrer Seitenketten kann man die Aminosäuren einteilen in polare, nichtpolare, saure und basische Aminosäuren. Sie charakterisieren das chemische Reaktionsvermögen des Proteins [2]. Kollagen besteht zu über 30 % aus Glycin, zu 11 % aus Alanin und zu weiteren 22 % aus den zwei selteneren, für Kollagen typischen Aminosäuren Hydroxyprolin und Prolin [3].

Die Polypeptidketten sind dem Modell der Triple-Helix

zufolge zu weitgestreckten, linksläufigen Spiralen, sogenannten Helices, geformt, von denen sich wiederum drei zu einer „Überschraube“, der Triple-Helix, verdrehen. Die strukturelle Grundeinheit, Tropo-Kollagen genannt, hat ein Molekulargewicht von ca. 300.000 g/mol (Falbe, Regnitz 1989–1992: 2298). Innerhalb der Drei-Kettenstruktur bilden sich quer zur Faserrichtung Wasserstoffbrücken und kovalente Querverbindungen aus, die diese verfestigen. Die kovalenten Querverbindungen sind typisch für das Kollagen, sie entstehen ausschließlich zwischen den Lysinresten und nehmen mit fortschreitendem Alter anteilig zu. Das Kollagen wird dann starrer und brüchig. Die Stabilität der Triple-Helix wird damit hauptsächlich durch ihren Gehalt an Prolin und Hydroxyprolin bestimmt. Aber nicht nur ihr Gehalt, sondern auch die Verteilung innerhalb der Ketten ist entscheidend. So kommen diejenigen Aminosäuren nebeneinander zu liegen, die hydrophobe Querverbindungen ausbilden können (Kühn 1974: 99).

Die verschiedenen Strukturniveaus im Aufbau des Kollagens werden als Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur bezeichnet. Die Polypeptidketten besitzen endständige entweder positiv geladene Ammonium- oder negativ geladene Carboxylgruppen. Daher erfolgt mittels elektrostatischer Anziehung die Aggregation zu Fibrillen. Kollagen weist sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche auf (Hopp 1965: 469/470, 473; Keenan 1994: 406/407).

Aufschlußverfahren (Typ A, Typ B)

Bei der Herstellung von Gelatine wird unlösliches Haut- und Knochenkollagen in lösliches Material mit niedrigerer Molekularmasse überführt. Die entscheidende Reaktion ist dabei die Hydrolyse. Die anfangs durch Säure oder Lauge eingeleitete chemische Hydrolyse geht während der Herstellung in eine thermische Hydrolyse über. Die Reaktionsrate kann gesteigert werden durch Anhebung der Konzentration der verwendeten Chemikalien und Erhöhung der Temperaturen. Die durchgeführte Extraktion des Rohmaterials ergibt eine Serie von „Proteinfraktionen“, auch Auszüge genannt, von niederem Molekulargewicht. Die Qualität der Auszüge sinkt von der ersten bis zur letzten Extraktion, wobei die erste bei 60 °C stattfindet und bei jeder folgenden ein Temperaturanstieg um 5–10 °C erfolgt. Die letzte Extraktion erreicht damit fast den Siedepunkt. Jeder Auszug wird separiert. Der erste Auszug ist von bester Qualität. Er besitzt die höchste Molekülmasse, die höchste Viskosität, die hellste Farbe und die höchste Gelfestigkeit. Die Lösungshydrolyse sollte möglichst milde durchgeführt werden, so daß ein zu starker Abbau der Peptidketten vermieden wird.

Die Qualität der einzelnen Chargen (ca. 1.000–2.000 kg) wird physikalisch, chemisch und bakteriologisch kontrolliert. Bei Lebensmittelgelatinen handelt es sich im Gegensatz zu Photogelatinen in der Regel um nachträglich erzeugte Verschnitte aus verschiedenen Fraktionierungen der einzelnen Chargen, wodurch die gewünschten physikalischen Endigenschaften des Produktes erreicht werden [4].

Unterschieden werden zwei Herstellungsprozesse, nach

denen sich die Auswahl der Rohstoffe richtet und welche Gelatine ergeben, die mit Typ A oder Typ B bezeichnet werden. Der sogenannte saure Aufschluß liefert Gelatine von Typ A, der als alkalisch bezeichnete Herstellungsprozeß hat Gelatine von Typ B als Endprodukt.

Für die Herstellung photographischer aber auch pharmazeutischer Gelatine sind Tierknochen und Hautschnitzel, die von verschiedenen Tieren aus der Lederproduktion stammen, das wichtigste Ausgangsmaterial. Es handelt sich dabei um nicht verwertbare Abfälle, welche bereits enthaart, das heißt mit Kalklauge geäschert, wurden und in der alkalischen Aufbereitung Gelatine von Typ B ergeben. Für Speisegelatine ist Schweineschwarte aufgrund der einfachen und billigen Verarbeitung ein wichtiger Lieferant. Allein Schweineschwarte wird der ökonomischeren sauren Behandlung unterzogen (Typ A) (Alleavitch und Turner 1989: 307–312; Finch 1989: 313–316).

Chemische Reaktionen bei der Überführung des Kollagens in Gelatine

Bei der Gelatineproduktion sind zwei Reaktionen zu unterscheiden, durch die Bruchstücke der ursprünglichen Kollagenketten entstehen:

- > Auflösung der Triple-Helixstruktur des Kollagens in Einzelketten durch Spaltung von Querverbindungen
- > Kettenverkürzung durch hydrolytische Spaltung der Peptidbindungen (Abb. 1).

Die Reaktionen laufen sowohl bei der Äscherung mit Kalklauge als auch während der Säureeinwirkung ab, allerdings werden bei Kalkeinwirkung im Verhältnis mehr Querverbindungen als Peptidbindungen zerstört (Hopp 1965: 472).

Der Herstellungsprozeß von Gelatine wirkt sich maßgeblich auf die molekulare Struktur und damit auf die Eigenschaften des Endprodukts vom Typ A oder B aus (Alleavitch und Turner 1989: 307–312; Finch 1989: 31–316).

Reinigung der Gelatine

In der modernen Herstellungsindustrie durchläuft die Gelatine mehrere Reinigungsphasen. Es werden verschiedene Filter und Ionenaustauscher eingesetzt zur Entfernung von kurzkettigen Bruchstücken, Fettsuren, Fäserchen, mineralischen Begleitstoffen und feinsten Schwebeteilchen. Abschließend wird eine Sicherheitssterilisation durch Ultraschall durchgeführt. Die Gelatine wird je nach Anforderung mehr oder weniger vollständig von nicht kollagenen Anteilen befreit. Die Firmen DGF Stoess und PB Gelatins geben beispielsweise an, daß Lebensmittelgelatine zu 8–90 % aus Protein, zu 8–12 % aus Wasser und zu 2–4 % aus Mineralsalzen besteht. Lebensmittelgelatine wird nicht standardmäßig entsalzt, sie enthält jedoch weder Fett noch Konservierungsmittel (DGF Stoess AG 1998; PB Gelatins GmbH Produktinformation).

Physikalische Kenndaten

Gelatine verfügt – im Gegensatz zu Leimen – auch als Naturprodukt über definierte und gut reproduzierbare Qualitätsmerkmale. Diese werden u. a. im Handel über bestimmte chemische und physikalische Kenndaten beschrieben. Der folgende Abschnitt dient dazu, sowohl die Eigenschaften als auch die üblichen verwendeten Kenndaten für Restauratoren zunächst allgemein zu erläutern.

Sol- und Gelzustand

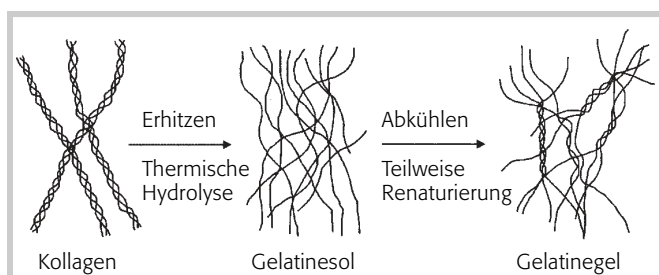
Gelatine ist ein heterogenes Gemisch aus Proteinfractionen mit einem Molekulargewicht von ca. 15.000–250.000 g/mol (Falbe, Regnitz 1989–92: 1509). Gelatine enthält normalerweise 8–12 % Feuchtigkeit und hat die Fähigkeit, unter Zugabe von kaltem Wasser zu quellen. Die gequollenen Partikel können unter Wärmezufuhr gelöst werden (Alleavitch, Turner 1989: 307–312; Finch 1989: 313–316; Keenan 1994: 407). Die Makromoleküle der Gelatine lassen sich aufgrund ihrer Größe nicht in echte Lösungen überführen, sie bilden kolloide Lösungen aus.

Jedes kolloiddisperse System kann in zwei Zustandsformen vorliegen

- > als Sol, das heißt als kolloide Lösung, oder
- > als Gel, das heißt als gallertartige Masse.

Im Solzustand sind die kolloiden Teilchen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration mehr oder weniger frei beweglich, im Gelzustand sind sie raumnetzartig miteinander verbunden. Jedes Sol kann in ein Gel umgewandelt werden. Diesen Vorgang nennt man Koagulation (Ausflockung). Gelatine ist normalerweise ein thermoreversibles Gel, da es durch die Zuführung von Wärme erneut in den Solzustand überführt werden kann. Nicht alle Gele lassen sich wie Gelatine wieder in ein Sol überführen.

Bei hoher Temperatur kommt es zu einer Auflösung des Netzwerkes in einzelne Polypeptidketten (Gel > Sol), bei Erkalten des Sols zur erneuten Netzwerkbildung. Wird eine bestimmte Temperatur unterschritten, tritt eine Verfestigung ein. Es entsteht eine Verbindung von Molekül zu Molekül und damit ein Gitterwerk, das durch Hydratation Wassermoleküle einbindet (Sol > Gel). Keenan beschreibt für die Gelbildung drei Stadien:



1 Schematische Darstellung des Übergangs von Kollagen zu Gelatinesol und -gel durch Erhitzen und Erkalten (nach Babel 1996: 7).

- > teilweise Reformierung der Molekülketten in dem Kollagen ähnlichen helikalen Strukturen,
- > Ausbildung kristalliner Bereiche,
- > Stabilisierung der Struktur durch Wasserstoffbrückenausbildung zwischen den helikalen Regionen (Keenan 1994: 408).

Roosen nennt für die Stabilisierung der räumlichen Struktur außerdem hydrophobe Bindungen zwischen den unpolaren Seitenketten, elektrostatische Anziehung oder Van-der-Waals-Kräfte (Roosen 1991: 20/21). Dabei geht im Gelzustand nicht die vollständige Renaturierung des Kollagenmoleküls vor sich, vielmehr werden einige Verbindungsstellen ausgebildet, die zu einem flexiblen und lockeren Netzwerk führen (Abb. 1). Diese erneute Bildung kollagenähnlicher Strukturen ist entscheidend für die mechanischen Eigenschaften einer Gelatine. Je stärker das Material abgebaut ist, desto mehr sind diese Strukturen verloren und desto unähnlicher ist es dem ursprünglich elastischen Ausgangsmaterial Kollagen.

Die Zustandsformen der Gelatine werden mit unterschiedlichen physikalischen Kenndaten beschrieben. Der Solzustand kann wie jedes flüssige Medium mit Hilfe der Viskositätsmessung (Fließfähigkeit) charakterisiert werden. Bei dem zäheren Gel dagegen wird dessen Festigkeit gemessen. Die Gelfestigkeit ist eine für Gelatine zentrale physikalische Kennzahl. Sie gibt neben den Geleigenschaften Aufschluß

über die Verarbeitungseigenschaften des Materials, aber z.B. auch über dessen Abbaugrad und die Eigenschaften des daraus entstehenden ausgehärteten Films.

Gelfestigkeit, Bloomwert

Die Gelfestigkeit wird ermittelt durch die Bloomwert-Bestimmung mit Hilfe eines Gelometers nach Bloom. Dabei wird die Festigkeit eines Standardgels unter genau festgelegten Bedingungen gemessen, indem ein Kolben in das Gel eingedrückt wird. Das Gewicht, das benötigt wird, um eine bestimmte Tiefe zu erreichen, ist der Bloomwert, angegeben in Gramm (Allevitch, Turner 1989: 308; Roosen 1991: 22).

Gelatine gilt als niedrigbloomig bei Werten zwischen 50 und 100 g, als mittelbloomig bei Werten zwischen 100 und 200 g und als hochbloomig zwischen 200 und 300 g. Der Bloomgrad ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal von Gelatine. Er ist gleichbleibend auch bei erneuter Verflüssigung und Erstarrung des Gels, jedoch nur, solange keine verstärkte thermische Hydrolyse einsetzt.

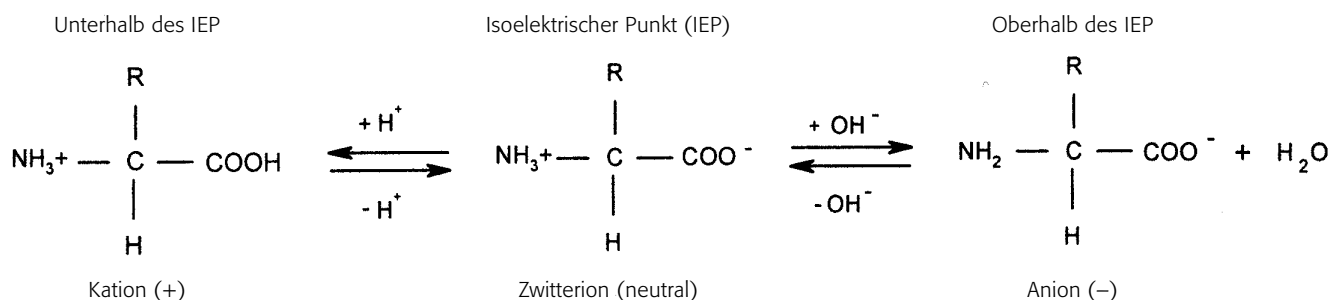
Die Gelfestigkeit ist unter anderem abhängig von der Konzentration der Lösung [5], der Temperatur, der Gelatinierungsgeschwindigkeit, einer thermischen Vorbehandlung der Gelatine und der Dauer dieser Behandlung, dem Salzgehalt [6], dem pH, dem Rohstoff und Herstellungsprozeß und damit dem molekularen Aufbau.

Gelbildung und Gelfestigkeit werden entscheidend beeinflusst durch kristalline und amorphe Bereiche. Bei einem Gelatinegel kann man amorphe, teilkristalline, flüssigkristalline und kristalline Polymerstrukturen unterscheiden (Dörfler 1994: 576–577). Bei anhaltender thermischer Hydrolyse wird die Kristallinität der Gelatine reduziert, bis nur noch amorphe Strukturen bleiben, welche keine Gele mehr ausbilden können (Gerngroß 1933: 56). Gelatine weist im Gegensatz zum nativen Kollagen einen geringeren Grad an Kristallinität auf. Da diese sich positiv auf das Wasserbindevermögen und damit auf die Elastizität eines Materials auswirkt, ist Gelatine, in Abhängigkeit des Abbaugrades, in jedem Fall spröder als das Kollagen (Fels 1964: 1813–1824).

Läßt man ein frisch angesetztes Gel längere Zeit stehen, so steigt die Gelfestigkeit, da sich die Moleküle neu ausrichten und es zu einer höheren Kristallinität kommt (Gerngroß 1933: 78/79). In der Praxis ist zu beachten, daß erst nach 18 Stunden die endgültige Gelfestigkeit erreicht wird (Hopp 1965: 473).



2 Farbgebung von Gelatinen des Typs B unterschiedlicher Bloomgrade: Generell sind höherbloomige Gelatinen sowie Gelatinen von Typ A im Vergleich zu Typ B heller.



3 Zwitterionbildung am Beispiel der Aminosäure (nach Timar-Balázszy 1995: 51).

Für manche Anwendungen bieten höherbloomige Gelatinen Vorteile, beispielsweise zeigen sie höhere Schmelz- und Erstarrungspunkte und verfügen damit über kürzere Abbindezeiten. Sie sind von hellerer Farbe – die typische gelbliche Färbung der Gelatine nimmt mit steigendem Bloomwert ab (Abb. 2) – sowie von höherer Viskosität (DGF Stoess 1998). Aufgrund dieser und weiterer Eigenschaften, wie geringer Abbaugrad, höhere Kristallinität und damit höhere Elastizität eignen sich hochbloomige Gelatinen für viele Anwendungen auch in der Restaurierung.

Isoelektrischer Punkt (IEP), Elektrolytwirkung

Da die Primärstruktur von Gelatine, Kollagen und ihren molekularen Bausteinen Aminosäuren dieselbe bleibt, sind deren chemische Eigenschaften in vielen Fällen identisch. Die Gelatine besitzt wie die Aminosäuren reaktive basische und saure Gruppen und reagiert als schwacher Elektrolyt [7]. Sie wird daher als amphoterer [8] Elektrolyt oder Ampholyt bezeichnet.

Die Dissoziation der Ampholyte erfolgt in Abhängigkeit vom Umgebungs-pH. In saurer Lösung ist die Gelatine positiv geladen und reagiert als Kation in einem elektrischen Feld. In alkalischer Lösung dagegen verhält sie sich als Anion und ist negativ geladen. Am sogenannten isoelektrischen Punkt (IEP) bilden sich Zwitterionen: Sowohl positive Ammoniumgruppen ($-\text{NH}_3^+$) als auch negative Carboxylgruppen ($-\text{COO}^-$) entstehen an einem Molekül (Abb. 3). Durch das ausgewogene Verhältnis wird eine neutrale elektrische Ladung erreicht. Diese Gelatine heißt isoelektrische Gelatine (Gerngroß 1933: 63; Alleavitch, Turner 1989: 308). Der IEP wird in der Einheit pH ausgedrückt. Der Wert entspricht jedoch nicht dem pH der Gelatinelösung selber und sollte mit diesem nicht verwechselt werden.

Ein großer Unterschied der Gelatinen der Typen A und B ist, daß ihr IEP in unterschiedlichen Bereichen liegt (Tab. 1). Bei der Einwirkung von Kalklauge auf das Kollagen (Herstellung Typ B) kommt es zu einer Hydrolyse von primären Amidgruppen ($-\text{CONH}_2$) der Seitenketten und damit einer Vermehrung der sauren Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$) des Proteinmoleküls. Gelatinen des Typs B weisen demnach einen leicht sauren IEP (bei pH 4,7–5,4) auf, da dieser durch Anzahl und Stärke der sauren bzw. basischen Gruppen bestimmt wird (Beersmans et al. 1968: 588, 591; Kosar 1965: 56). Gelatine Typ A hat ihren isoelektrischen Bereich im alkalischen pH-

Bereich von 7 bis 9, er kann zudem in Abhängigkeit zum Bloomgrad schwanken (PB Gelatins GmbH 1998).

Mischungen aus Gelatinen der Typen A und B sind stark kolloidal eingetrübt, da es aufgrund des entgegengesetzten Elektrolytverhaltens durch unterschiedliche Ladungen zu Ausflockungen kommt (Hopp 1965: 473–474).

Salze beeinflussen die Elektrolyt- und damit die mechanischen Eigenschaften einer Gelatine entscheidend, da es zu Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen der Gelatine kommt und die elektrischen Ladungen innerhalb der Moleküle verschoben werden [9]. Da handelsübliche Lebensmittelgelatinen immer 1–4 % Mineralsalze als Begleitstoffe enthalten, ist der Effekt der Elektrolytwirkung, also die Reaktionsfähigkeit, weniger stark ausgeprägt. Salze verändern auch den pH von Gelatine, der pH des fertigen Produktes ergibt sich letztendlich aus dem Grad der Entsalzung (Beersmans et al. 1968: 592).

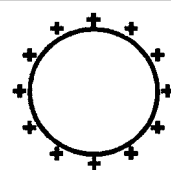
Die Elektrolyt- bzw. Bindefähigkeit für ionische Substanzen macht die Gelatine für die Restaurierung interessant, da sie für Papier schädigend wirkende freie Übergangsmetallionen binden kann (Kolbe 2002: 33–46; 273). Dabei ist zu beachten, daß sich die Eigenschaften des Elektrolyten Gelatine mit dem Umgebungs-pH ändern und durch den Gelatintyp bestimmt werden. So ist z.B. eine Gelatine von Typ B bei einem pH von 6 bindungsfähig für Kationen, da dann bei diesem Gelatintyp eine große Anzahl dissoziierter, negativ geladener Carboxylgruppen vorhanden ist [10] (Abb. 4).

Quellung

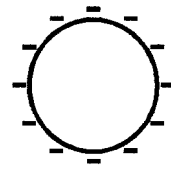
Die Quellfähigkeit, das heißt Einlagerung von Wassermolekülen an die hydrophilen Gruppen innerhalb der Molekularstruktur, ist eine wichtige Eigenschaft der Gelatine. Durch das Quellvermögen der Gelatine können beispielsweise photographische Chemikalien in lichtempfindliche Emulsionsschichten eindringen und lösliche Reaktionsprodukte

Tab. 1 Vergleich chemischer und physikalischer Kenndaten von Gelatine des Typs A und B nach Standard-Tests der Gelatin Manufacturers Institute of America, Inc. (Alleavitch, Turner 1989: 311).

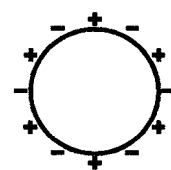
Parameter	Typ A	Typ B
Gelfestigkeit [Bloomgrad in g]	50–300	50–275
Viskosität [mPa s]	20–70	20–75
Aschegehalt [Salz- und Metallrückstände in %]	0,3–2	0,5–2
pH	3,8–5,5	4,5–7,5
Isoelektrischer Punkt [pH]	7,0–9,0	4,7–5,4



Gelatine Typ A (IEP ca. pH 8,5)
in einem Umgebungs-pH
von 4,5 bis 5,5



Gelatine Typ B (IEP ca. pH 4,9)
in einem Umgebungs-pH
von 6 bis 6,5



Gelatine am IEP
in einem Umgebungs-pH
von ca. 8,5 (Typ A) bzw. ca. 4,9 (Typ B)

4 Einfluß von Umgebungs-pH und Gelatine-Typ (IEP) auf ionische Ladungen und damit die Reaktionsfähigkeit von Gelatine (nach Wunderlich 1972: 22).

leicht entfernt (Hopp 1965: 475) oder auch Klebstofffilme erneut gelöst werden.

In Polypeptiden kommt eine große Anzahl funktioneller Gruppen für eine Wechselwirkung mit Wassermolekülen in Frage. Die oben benannte große Anzahl dissoziierter, negativ geladener Carboxylgruppen bei Gelatinetyp B sorgt auch für eine höhere Quellfähigkeit. Die Wasseraufnahmefähigkeit von Gelatine des Typs A ist aufgrund des herstellungsbedingten geringeren Gehalts an polaren Carboxylgruppen deutlich niedriger (Teuber 1990: 79, 80).

Das Quellungsvermögen eines Gelatinefilms ist umso kleiner, je konzentrierter die Lösung ist, aus der diese Schicht hergestellt wurde (Beersmans et al. 1968: 596). Nach Gerngroß wird die durch das eingelagerte Wasser vorgegebene Netzstruktur des Gels beibehalten, auch wenn ein Gel zum Film aufgetrocknet und von Neuem angequollen wird (Gerngroß 1933: 77). Das bedeutet, trocknet ein Gel aus einem stark verdünntem Sol auf, so kann der später entstandene Film durch Zugabe von Wasser erneut stark quellen, da die ursprünglichen zahlreicheren Zwischenräume mit Wassermolekülen „wieder befüllt“ werden. Schwerer quellbar dagegen ist ein Film, der aus einem höherkonzentrierten Sol hergestellt wurde (Seiz, Moll 1976: 212).

Löslichkeit

Gelatine ist außer in Wasser auch in ionischen Lösungen und hochpolaren Stoffen wie Ethylenglykol oder Glycerin löslich. Als Lösung angesetzt behält Gelatine allerdings nur in Wasser ihre besondere Fähigkeit zu gelatinieren.

Isopropanol-Wasser-Mischungen lassen Gelatine scheinbar stärker quellen, da es zu einer deutlicheren Gewichtszunahme als in reinem Wasser kommt. Die Gelatinemolkeule sind jedoch in Alkohol geringer löslich (Teuber 1990: 90). Nicht oder schwer löslich ist Gelatine auch in organischen Lösungsmitteln wie Ether, Benzen und Aceton (Falbe, Regnitz 1989–92: 1509; Keenan 1994: 408).

Fließverhalten, Viskosität

Da Gelatine immer als heterogenes Gemisch vorliegt, wird ihre Viskosität oder Fließfähigkeit durch die Molekülgröße bzw. durch die Verteilung der Molekülmassen (Spektrum) bestimmt (Dörfler 1994: 452; Bincer 1931: 149–159).

Die Viskosität einer Gelatinelösung (Sol) steigt sowohl mit der Konzentration der Lösung als auch mit sinkender Temperatur an und beeinflusst die Verarbeitungseigenschaften wesentlich (Alleavitch, Turner 1989: 308). Weitere die Viskosität beeinflussende Faktoren sind die Art des Rohmaterials und das Herstellungsverfahren. Alkalisch aufgeschlossene Gelatinen besitzen im Vergleich zu sauer aufgeschlossenen eine höhere Viskosität bei gleicher Gelfestigkeit (DGF Stoess AG 1998). Die Polypeptidketten von Gelatine vom Typ A sind kürzer, diese weist jedoch eine kompaktere Molekülstruktur auf, es bleiben mehr Einzelketten miteinander verbunden (Beersmans et al. 1968: 591).

Die Gelfestigkeit und Viskosität stehen also in keiner direkten Beziehung zueinander. Die Viskosität hängt haupt-

sächlich von der Länge der Moleküle ab, wogegen die Gelfestigkeit stark vom strukturellen Aufbau bestimmt wird. Dies bedeutet, daß es Gelatinen gibt, die bei hoher Viskosität niedrige Gelfestigkeit aufweisen und umgekehrt (Hopp 1965: 473). Auch können verschiedene Gelatinearten bei gleichem Molekulargewicht unterschiedliche Gelfestigkeit besitzen (Beersmans et al. 1968: 594).

Filmbildung

Getrocknete Gelatinefilme können sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche aufweisen. Bradbury und Martin haben gezeigt, daß die äußeren Bedingungen, unter denen die Filmbildung erfolgt, ausschlaggebend sind für die molekulare Struktur und damit für die mechanischen Eigenschaften der ausgebildeten Filme (Bradbury, Martin 1952: 183–192).

Bei einer Luftfeuchte von 70 % wurden sowohl sogenannte „kalte“ Filme bei 20 °C Raumtemperatur innerhalb von 4 Tagen als auch „heiße“ Filme bei 56–60 °C in nur 6 Stunden hergestellt [11]. Nach Analyse entsprach die Molekülstruktur des kalten Filmes der eines Gels, der Film hatte stärker kristallinen Charakter und konnte leicht angequollen werden. Die Molekülstruktur des heißen Filmes dagegen entsprach der des Sols. Der Film hatte eine amorphe Struktur und wies ein geringeres Wasserbindevermögen auf, d.h., er konnte schlechter gequollen werden. Bemerkenswert war, daß die Ausrichtung der Moleküle reversibel war, das heißt, die heißen Filme konnten erneut gelöst und in anderer Weise, als kalter Film, verfestigt werden.

Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit (rF) von 45–85 % verfügten die kalten Filme über eine deutlich höhere Reißfestigkeit. Bei niedriger rF zeigten sich beide Filmarten relativ brüchig, wobei sich der kalte, also kristalline Filme bei Werten um 55 % als etwas dehnungsfähiger erwies. Stieg die rF über 65 %, waren die heißen, also amorphen Filme flexibler.

Entscheidend für die Flexibilität, das Wasserbindevermögen und die Glastemperatur [12] sind die im Gelatinefilm enthaltenen kollagen-ähnlichen, also helikalen und kristallinen Strukturen. Je höher der Anteil dieser Strukturen ist, desto elastischer ist der Film. Aber da selbst „kalte“ Filme nur ca. 20 % kristalline Anteile enthalten und beispielsweise das Wasseraufnahmevermögen von Kollagen bei 30 °C und 50 % rF doppelt so hoch ist wie das der amorphen, heißen Filme, sind Gelatinefilme in jedem Fall brüchiger und starrer als das native Kollagen. Aus diesen Gründen geben stark abgebaute Leime, welche hohe Anteile amorpher Strukturen aufweisen, eine harte und brüchige Verklebung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, Einfluß auf die Fähigkeit, erneut native, kristalline Strukturen im Gel bzw. im Film auszubilden, haben die Erstarrungszeit, Erstarrungstemperatur, Trocknungstemperatur, Konzentration und der Gelatinetyp (Herstellung, Rohstoff). Dementsprechend sind hochbloomige Gelatinen vom Typ B für die Herstellung elastischer Filme vorzuziehen. Die langsame Ausbildung des Films bei kalten Temperaturen ist dabei von Vorteil.

Reaktionen mit anderen Substanzen

Gelatine kann durch die Beigabe verschiedener Substanzen bzw. durch unterschiedliche Reaktionen modifiziert und spezifischen Anforderungen angepaßt werden (Finch 1989: 316; Clark, Courts 1977: 209–241; Baumann 1967: 132; Beersmans et al. 1968: 593; Tutt, Lane 1962: 57–65).

Zu den wichtigen Reaktionen zählen die Härtungsreaktionen. Unter dem Einfluß bestimmter Substanzen kann es zu einer nicht reversiblen Vernetzung der reaktionsfähigen Seitenketten der Proteinstruktur kommen, wodurch die Gelatine in der Folge schwer quellbar und unlöslich wird, was auch als „Gerbung“ oder „permanent cross-linking“ bezeichnet wird. Auf dieser Reaktion beruht beispielsweise die Verfestigung photographischer Emulsionschichten (Beersmans et al. 1968: 597; Gerngroß 1933: 36/37). Aber auch in der Restaurierung ist dieser Effekt anzutreffen, da es gerade solche Vernetzungsreaktionen sind, die einen historischen Leim in eine unlösliche Form übergehen lassen und diesen unter Umständen für RestauratorInnen schwer entfernbar machen. So können ausdampfendes Formaldehyd, aber auch im Substrat enthaltene Metallionen oder pflanzliche Gerbstoffe, wie sie auch Bestandteile der Eisengallustinte sind, härtend wirken. Auch Zusätze direkt zur Gelatine, wie wiederum Formaldehyd oder auch Alaun, ergeben diese Eigenschaftsveränderung (Clark, Courts 1977: 209–241; Gerngroß 1933: 37–42; Seiz, Moll 1976: 213) [13]. Vernetzungsreaktionen werden u.a. beschrieben durch die Metallkationen Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} (Babel 1996: 9/10).

Weichmacher, welche auch in der Restaurierung als Zusätze bekannt sind, sind Polyalkohole wie Glycerol oder auch Sorbitol [14]. Sie geben Gelatinefilmen höhere Flexibilität, da sie über ein erhöhtes Wasserbindevermögen verfügen, also hygroskopisch sind. Die Gelatine wird damit dem nativen Kollagen in bezug auf den Wassergehalt ähnlicher.

Es ist zu beachten, daß Glycerol die Glastemperatur von Gelatine herabsetzt, was zu einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber Klimaschwankungen führt. Es kommt dabei nicht nur zu einer Senkung des t_g , (Glastemperatur des Polymers), sondern auch des t_m (Schmelzpunkt der kristallinen Anteile), was sich für einige Einsatzgebiete als nachteilig erweist. Denn kommt es zu einer Annäherung der Umgebungstemperatur an den gesenkten t_m , so setzt eine irreversible Schrumpfung des Gelatinefilms ein (Rose 1977: 65).

Tab. 2 sind folgende Richtwerte zu entnehmen: Enthält der Gelatinefilm 10 % Wasseranteil (bei normalem Raumklima sind es 8–12 %), so liegen t_g bei ca. 75 °C und t_m bei

125 °C. Bei einer Steigerung der Feuchtigkeit auf 20 % sinken die Werte bereits auf ca. t_g 25 °C und t_m 75 °C.

Bewertung in der Restaurierungsliteratur

In der Restaurierungsliteratur finden sich verschiedene qualitative Untersuchungen, die meist eine Gegenüberstellung von Gelatine mit tierischen Leimen zum Ziel haben. Dabei werden Klebstofflösungen sowie Klebstofffilme nach künstlicher Alterung in bezug auf pH, Farbe und mechanische Eigenschaften untersucht (Haupt et al. 1990: 10–16; Wouters et al. 1992: 67–77; Karpowicz 1981: 153–160; Karpowicz 1989: 67–74).

Manche Autoren kommen nach vergleichenden Untersuchungen unterschiedlicher Klebstofffilme mit Hilfe der künstlichen Klima- und Lichtalterung zu durchaus zufriedenstellenden Ergebnissen, auch in bezug auf mechanische Eigenschaften und Farbveränderung eines Gelatinefilms (Wouters et al. 1992: 67–77) [15]. Haupt et al. zeigen, daß Gelatine bei einem Vergleich mit anderen Glutinleimen in Hinblick auf Farbe und Reinheit, wie zu erwarten, als am besten zu bewerten ist (Haupt et al. 1990: 10–16). Auch nach einer kombinierten Licht- und Klimaalterung [16] durch Sommermeyer wird deutlich, daß ein Gelatinefilm zwar eine Tendenz zur Versprödung zeigt und leicht vergilbt, Störleim jedoch einer wesentlich stärkeren Farbverdunklung und Verformung unterliegt (Sommermeyer 1998: 42–49).

Die Stabilität von Gelatine ist nach Hansen et al. in die Kategorie B nach Feller einzustufen (20 bis 100 Jahre), hängt jedoch entscheidend von den klimatischen Verhältnissen, besonders der relativen Luftfeuchte, ab, welche die Glastemperatur deutlich beeinflusst (Hansen et al. 1990: 163–168; Feller 1978: 78/16/4/1–11). Bei geeigneten klimatischen Verhältnissen wird der Gelatine höhere Beständigkeit zugesprochen (Hansen et al. 1990: 165; siehe auch Karpowicz 1989: 67–74).

In der zusammenfassenden Beurteilung des „AIC Paper Conservation Catalog“ werden die Eigenschaften von Gelatine eher als schlecht bewertet, da sie in der Restaurierung übliche Anforderungen nicht erfüllen. Als besonders negativ werden schlechte mechanische Eigenschaften eines Gelatinefilms, also die Neigung zur Versprödung und Schrumpfung sowie eine mögliche Vergilbung unter Einwirkung von UV-Strahlung angesehen. Außerdem werden bei dickerem Gelatineauftrag ein unerwünschter Glanz und zu dunkle Farbwirkung bemängelt. Des Weiteren wird ebenfalls darauf hingewiesen, daß die Glastemperatur von Gelatine sehr niedrig ist und der Klebstofffilm bei steigender Luftfeuchte weich wird und Staub binden kann. Außerdem ist Gelatine anfällig für Mikroben- und Insektenbefall. Als positiv wird hervorgehoben, daß Naturstoffe im Vergleich zu Kunststoffen ein niedriges Molekulargewicht aufweisen, so daß das Eindringverhalten von Gelatine in poröse Stoffe gut ist. Dem entgegen wirkt auf der anderen Seite die, je nach Konzentration, hohe Viskosität einer Gelatinelösung, welche die Benetzungswirkung herabsetzt. Insgesamt läßt die Bevorzugung von Naturstoffen bei der Durchführung von Restaurierungsarbeiten die Gelatine

Tab. 2 Der Einfluß des Wassergehalts von Gelatine auf deren Glastemperatur (Rose 1977: 64).

Wassergehalt Gelatine	Glastemperatur Gelatine (t_g)	Schmelzpunkt kristalline Anteile (t_m)
5 %	> 150 °C	> 150 °C
7,5 %	ca. 100 °C	> 130 °C
10 %	ca. 75 °C	ca. 125 °C
15 %	ca. 50 °C	ca. 85 °C
20 %	ca. 25 °C	ca. 75 °C

und tierische Leime jedoch trotzdem als bevorzugtes Material erscheinen, da diese im Gegensatz zu Kunststoffen im allgemeinen erneut quellbar und bei Bedarf wieder entfernbar sind (Newman, Quandt 1994: 10–14).

Bei einem Vergleich der Literatur ist die widersprüchliche Bewertung des Materials Gelatine auffallend, obwohl oftmals ähnliche Beobachtungen beschrieben werden. Für die Interpretation von Untersuchungsergebnissen bezüglich Eigenschaften und ausreichender Alterungsbeständigkeit sowie letztendlich die Akzeptanz eines Materials scheint es demnach keinen allgemein gültigen Konsens zu geben. Daneben wird deutlich, daß das Augenmerk der Untersuchungen meist auf einem Vergleich von Gelatine mit unterschiedlichen Leimen liegt, eine Differenzierung bezüglich der vielfältigen Gelatinequalitäten wurde bisher nicht vorgenommen.

Untersuchung verschiedener Gelatinefilme

Probematerial, Versuchsbedingungen, Kriterien

Aufgrund der im theoretischen Teil dargestellten Eigenschaften von Gelatine stellt sich die Frage, inwieweit sich Unterschiede verschiedener Gelatinequalitäten in der restauratorischen Praxis bemerkbar machen. Es ist zu erwarten, daß sich bei einem Vergleich der Klebstofffilme Abweichungen in Bezug auf Flexibilität, Festigkeit, Farbe und Alterungsbeständigkeit ergeben.

Versuchsweise wurden insgesamt 13 verschiedene Klebstofffilme hergestellt und diese vor und nach künstlicher Alterung beurteilt. Die Qualitäten der Gelatinen unterscheiden sich laut Hersteller in Gelfestigkeit, Viskosität, pH, Reinheit

und Molekulargewicht voneinander. Die Angaben zu den getesteten Materialien sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Es handelt sich um Photo- und Speisegelatine, um Klebstoffmischungen, um Störleim sowie ein Gelatinehydrolysat. Die Photogelatine eignen sich besonders für diesen Vergleich, da für sie exakt definierte Angaben vorliegen und es sich um sehr reine Qualitäten handelt. Die physikalischen Kenndaten zu den Photo- und Speisegelatine erfolgten nach Angaben des Herstellers [17]. In den anderen Fällen, das heißt bei Klebstoffmischungen und dem Störleim, erfolgte die Bestimmung des pH durch eigene Messung mit dem pH-Meter [18]. Viskositäts- oder Gelfestigkeitsmessungen wurden nicht selbst durchgeführt. Die Konzentration des Störleims entspricht aus technischen Gründen nicht exakt derjenigen der anderen Filme. Der Leim wurde in den Vergleich miteinbezogen, da er ein in der Pergamentrestauration häufig eingesetzter Klebstoff ist. Beim Collagel A [19] handelt es sich um ein sogenanntes Gelatinehydrolysat. Diese Hydrolysate sind in der Regel feine, weiße Pulver, die leicht hygroskopisch sind und ein sehr niedriges Molekulargewicht aufweisen. Das Molekulargewicht von Collagel A beträgt 10.000–18.000 g/mol. Es ist damit gerade noch in der Lage, ein Gel auszubilden [20]. Die Hydrolysate sind kaltwasserlöslich und dienen in der Lebensmittelproduktion beispielsweise als Emulsionsstabilisatoren. Collagel A wurde in diesem Versuch getestet, um den Einfluß des Molekulargewichts auf die Filmbildung und Alterungsbeständigkeit zu prüfen.

Die Gelatinelösungen wurden 2%ig angesetzt und 15 ml davon in ca. 10 x 10 cm große Wannen aus Melinexfolie gegossen. Die endgültige Festigkeit der Filme war nach zwei

Tab. 3 Übersicht der getesteten Gelatinequalitäten und deren chemische und physikalische Kenndaten.

Probe	Produkt	Gelfestigkeit [Bloom]	Viskosität (6,67 %, 60 °C)	pH (6,67 %, 60 °C)	Bemerkungen
P 93	Photogelatine	93	2,57 mPa s	5,92	niederbloomig
P 222	Photogelatine	222	9,24 mPa s	5,98	hochviskos
P 255	Photogelatine	255	9,37 mPa s	6,07	hochviskos
P 259	Photogelatine	259	4,84 mPa s	5,07	niedrigviskos, niedriger pH
P 298	Photogelatine	298	5,71 mPa s	6,03	
A 300	Speisegelatine Typ A	300	nicht bestimmt	4,3	niedriger pH, hochbloomig
B 80	Speisegelatine Typ B	80	nicht bestimmt	5,0	niedrigviskos, niederbloomig
B 210	Speisegelatine Typ B	210	4,0-5,0 mPa s	6,0	niedrigviskos
B 219	Speisegelatine Typ B	219	nicht bestimmt	5,4 (2 %, 20 °C)	
B 219/ Glycerol	wie B 219 mit einem Zusatz von Glycerol (7 ml auf 2 g Gelatinepulver)	nicht bestimmt	nicht bestimmt	5,4 (2 %, 20 °C)	Glycerol wirkt als Weichmacher und senkt t_g
Coll. A	Hydrolysat Collagen A	sehr niedrig, nicht bestimmt	2,5–4,5 mPa s (10 %, 30 °C)	5,5–6,5 (10 %, 20 °C)	sehr niedriges Molekulargewicht
B 219/ Coll. A	wie B 219 mit einem Zusatz von Coll. A (0,5 g auf 2 g Gelatinepulver)	nicht bestimmt	nicht bestimmt	5,1 (2 %, 20 °C)	Coll. A wirkt wahrscheinlich viskositätssenkend
SL	Störleim *	nicht bestimmt	nicht bestimmt	5,3	Die Konzentration entspricht aus technischen Gründen nicht der von Gelatinen

* 5 g Störleim wurden in 75 ml H₂O gequollen, am nächsten Tag auf 100 ml aufgefüllt, für mehrere Stunden erwärmt und nach dem Filtrieren 1:3 mit H₂O verdünnt.

Tagen erreicht. Jeweils die Hälfte der Klebstofffilme wurde für die Dauer von 20 Tagen einer dynamischen Klimaalterung unterzogen. Die Temperatur betrug konstant 50 °C, die relative Luftfeuchte wechselte zyklisch alle drei Stunden zwischen 35 und 80 %.

Eine künstliche Alterung von Gelatine ist am besten bei gemäßigten Temperaturen und Feuchten vorzunehmen. Johnsen beschreibt das bereits in den 1950er Jahren ausführlich untersuchte Phänomen (Jopling 1956: 79–84), daß extreme klimatische Bedingungen die Eigenschaften von Gelatine in bezug auf Quellungsvermögen und Schmelzpunkt stark verändern (Johnsen 1996: 586–590). Dies tritt immer dann ein, wenn die Glastemperatur (t_g) erreicht wird. Veränderungen diesbezüglich sind bereits bei einer Temperatur von 45 bis 50 °C und einer relativen Luftfeuchte von über 60 % zu erwarten (siehe auch Tab. 2).

Die Filme wurden nach Herstellung sowie künstlicher Alterung optisch und sensorisch miteinander verglichen. Kriterien der Bewertung waren Farbe, Klang und Flexibilität.

Ergebnisse

Abweichungen zeigten sich bei den Filmen weniger in Farbe und Klang als in der Flexibilität. Die Flexibilität der Filme erschien zunächst nach der Herstellung für alle gut, eine ausgesprochene Bevorzugung eines Materials konnte nicht vorgenommen werden. Einzig als negativ beurteilt wurde der Film des Gelatinehydrolysats, der aufgrund des niedrigen Molekulargewichts bzw. seiner stärker amorphen Strukturen sehr brüchig war und auffallend knisterte. Bereits beim Herauslösen der Klebstofffilme aus den Melinex-Wannen fiel auf, daß der aus dem Collagel A gebildete Film nicht ohne Zersplittern bewegt werden konnte. Die Mischung einer mittelbloomigen Gelatine mit dem Collagel dagegen erlaubte zumindest die Handhabung des Films. Dieser erwies sich jedoch ebenfalls als brüchig und riß leicht ein. Bei der Auswahl einer Gelatine sollte daher beachtet werden, daß ein niedriges Molekulargewicht zwar eine unter Umständen erwünschte niedrige Viskosität bedeutet, damit verbunden ist jedoch ein weniger flexibler Klebstofffilm, wobei diese Eigenschaft durch eine künstliche Alterung verstärkt wurde. Nach der Alterung war auch der niedrigbloomige und niedrigviskose Gelatinefilm (B80) auffallend brüchig geworden.

Als auffälligste Veränderung nach der Klimaalterung

zeigte sich, daß die mit Glycerol versetzte Gelatine vollkommen braun zerschmolzen war (Abb. 5). Die Glastemperatur der Gelatine war durch den Weichmacher deutlich herabgesetzt. Dies stimmte mit den zuvor erläuterten Auswirkungen, die hygroroskopischen Weichmachern zugeschrieben werden, überein.

Einige der Filme (Proben P93, P222, A 300, B 80, B 210, SL) wurden zusätzlich einer dreitägigen Lichtalterung nach DIN 54004 unterzogen [21]. Die Alterungseigenschaften der mittel- und hochbloomigen Gelatinefilme konnten nach der kombinierten Klima- und Lichtalterung als gut bewertet werden. Es ist zwar zu einer Deformierung der Filme infolge der hohen und wechselnden Luftfeuchte gekommen, da eine Annäherung an die Glastemperatur stattgefunden hat, auffallende Verbräunungen oder Brüchigwerden der reinen Materialien wurden jedoch nicht festgestellt [22]. Der Störleimfilm war tendenziell stärker nachgedunkelt.

Anforderungen an Gelatine in der Restaurierung

In der Papier- und Pergamentrestaurierung wird Gelatine für verschiedene Anwendungen und damit mit sehr unterschiedlichen Anforderungen eingesetzt. Typische Einsatzgebiete sind die Leimung von Papieroberflächen, die Konsolidierung von Farbschichten oder Tinten, die Verwendung als temporäres Fixiermittel (zum Beispiel vor einer wäßrigen Behandlung), oder als Hilfsmittel im Papierspaltprozeß. Auch als Klebstoff wird Gelatine vielfach eingesetzt, besonders bei Verklebungen von Pergament oder Goldschlägerhaut.

Ein Ziel bei der Auswahl von Materialien in der Restaurierung ist die Beibehaltung des originalen Bindemittel- bzw. Stoffsystems, das heißt die Verwendung eines traditionellen Stoffes, natürlich unter Einschränkung, daß sich dieser als unschädlich und alterungsbeständig erwiesen hat.

Gelatine hat als großindustriell gefertigtes Produkt gegenüber anderen Glutinleimen den Vorteil, klar definierte sowie reproduzierbare Eigenschaften zu besitzen. Allerdings stimmen Ansprüche, die in der Photo- und Lebensmittelindustrie an die Qualität der Gelatine gestellt werden, nicht mit denen überein, die in der Restaurierung Vorrang haben. Daher ist die Auswahl einer geeigneten Gelatine aus der Produktpalette nicht einfach zu treffen. Zunächst soll zusammengefaßt werden, welche Anforderungen an Materialien in der Restaurierung allgemein gestellt werden und inwieweit Gelatine diesen entsprechen kann.

Allgemeine Anforderungen

- > Das Material darf keinen chemischen und optischen Veränderungen unterliegen, beispielsweise Ausdampfen, Vergilben, Oxidieren: Gelatine neigt als Naturprodukt leichter zu Veränderungen als Kunststoffe.
- > Für eine Wiederentfernbarkeit dürfen keine Vernetzungsreaktionen stattfinden: Gelatine kann unter dem Einfluß verschiedener Kationen und Anionen gehärtet werden. Diese Reaktivität kann jedoch für spezielle Anwendungen auch von Vorteil, und somit gewünscht sein.
- > Eine physikalische Stabilität sollte vorhanden sein, das heißt



5 Zwei ausgewählte Gelatinefilme nach künstlicher Klimaalterung: Der Weichmacherzusatz hat die Glastemperatur der linken Probe soweit herabgesetzt, daß diese während der künstlichen Alterung überschritten wurde. Der Gelatinefilm ist vollkommen aufgeschmolzen.

- kein Schrumpfen, Verspröden des Films: Gelatine tendiert wie auch andere Naturstoffe leichter zur Versprödung als manche Kunststoffe. Beeinflussbar sind diese Eigenschaft durch Gelatintyp, die Verarbeitungsbedingungen und die klimatischen Aufbewahrungsbedingungen.
- > Es dürfen keine externen Weichmacher enthalten sein: Reine Gelatine enthält keine Weichmacher.
 - > Der pH sollte im neutralen Bereich liegen: Lebensmittelgelatine weist in der Regel einen pH von ca. 6 auf. Der pH kann produktionsabhängig gesteuert werden. Er hängt außer vom Gelatintyp auch vom Grad der Entsalzung ab.
 - > Die Glastemperatur sollte deutlich höher als die Raumtemperatur, jedoch nicht höher als 65 °C sein, damit es zu keiner Staubbildung kommt und der Klebstofffilm mechanisch belastbar ist: Reine Gelatine enthält bei normalem Raumklima 8–12 % Wasser; dies entspricht einer Glastemperatur von ca. 95–60 °C.
 - > Der Klebstoff sollte flexibler als die verklebten Materialien sein, um neue Bruchstellen zu vermeiden: Die Flexibilität von Gelatine hängt ab vom Typ, Bloomgrad, den Verarbeitungsbedingungen und den klimatischen Verhältnissen.
 - > Die Wiederentfernbarkeit des Klebstofffilms sollte mit gängigen Restaurierungsmethoden und ohne schädliche Lösungsmittel möglich sein. Für eine Wiederentfernbarkeit sind niedriges Molekulargewicht und damit leichtere Quellbarkeit von Vorteil: Gelatine ist mit Wasser quellbar und notfalls mit Hilfe von Wärme und Enzymen lösbar. Die Quellfähigkeit wird beeinflusst durch Typ, Bloomgrad und Konzentration der ursprünglich verwendeten Lösung. Gelatine kann durch verschiedene Substanzen sowie UV-Licht gehärtet werden.
 - > Der Klebstoff sollte möglichst farblos sein: Die Farbgebung von Gelatinen schwankt in Abhängigkeit von Typ, Bloomgrad, Konzentration und Reinheit.

Für einige Anwendungen, z.B. die Konsolidierung von Farbschichten und Tinten, ist auch noch zu bedenken:

- > Die Klebstofflösung muß in der Lage sein, den Untergrund zu benetzen, das heißt, es muß eine chemische Affinität gegeben sein, um physikalische Wechselwirkungen ausbilden zu können: Gelatine weist eine Vielzahl funktioneller Gruppen innerhalb der Polypeptidketten auf.

- > Die Teilchengröße muß so gewählt sein, daß ein Eindringen in die poröse Oberfläche möglich ist: Gelatine verfügt als Naturstoff über relativ geringe Molekulargröße. Das Molekulargewicht sinkt bei steigendem Abbaugrad.
- > Die Fließfähigkeit muß hoch sein, was durch eine niedrige Viskosität begünstigt wird. Daher werden oft niedrige Konzentrationen verwendet, die jedoch gleichzeitig über hohe Klebkraft verfügen sollten: Gelatinen können produktionsbedingt unterschiedliche Viskositäten, auch bei gleichbleibendem Bloomgrad, aufweisen.

Insgesamt läßt die Bevorzugung von Naturstoffen bei der Durchführung von Restaurierungsarbeiten Gelatine als geeignetes Material erscheinen, da diese im Gegensatz zu Kunststoffen im allgemeinen erneut quellbar und bei Bedarf wieder entfernbar sind. Negative Tendenzen wie Vergilben oder Verspröden können abgeschwächt werden durch die spezifische Auswahl einer Gelatinequalität (Tab. 4) sowie die Optimierung der klimatischen Aufbewahrungsbedingungen.

Auswahl für restauratorische Zwecke

Vor der Auswahl einer Gelatinequalität in der Restaurierungspraxis sind zunächst einige Fragen zu klären:

- > Für welche Anwendung soll die Gelatine eingesetzt werden, also welche Anforderungen müssen vorrangig erfüllt werden?
- > Welche Konzentration, welche Klebkraft und Gelfestigkeit sind erwünscht? Dabei ist zu bedenken: Je höher die Konzentration, desto entscheidender werden die mechanischen Eigenschaften eines Gelatinefilms, beispielsweise bei der Verwendung als Klebstoff oder als Hilfsmittel in der Papierspaltung.
- > Welche Penetrationseigenschaften soll die Lösung aufweisen? Sind niedrig- oder hochviskose Gelatinen geeigneter? Können Zusätze wie Alkohol diese zusätzlich beeinflussen?
- > Ist der pH der Gelatinelösung von Bedeutung? Sind der Untergrund, Farbstoffe oder Pigmente pH-empfindlich?
- > Haben mögliche Verunreinigungen in der Gelatine, wie metallische oder saure Kontaminationen, Einfluß auf das Substrat? Kann es zu unerwünschten Wechselwirkungen mit Farbstoffen oder Pigmenten kommen?
- > Ist eine Reaktionsfähigkeit der Gelatine vielleicht sogar erwünscht? Ist es möglich, sich spezielle Eigenschaften einer

Tab. 4 Kriterien für die Auswahl einer Gelatinequalität in der Restaurierung und deren Beeinflussung.

Kriterien	Produktabhängig			Anwendungsbedingt			
	Typ A/B	Reinheit (Aschegehalt)	Bloomgrad	Molekulargewichtsverteilung	Zusätze (Alkohol, Weichmacher)	Konzentration	Klima
pH-Wert	x	x	–	–	–	–	–
Reaktionsfähigkeit (Elektrolytwirkung)	x	x	x	x	–	–	–
Farbe	x	x	x	–	–	x	–
Viskosität	–	–	(x)	x	x	x	x
Gelfestigkeit	–	–	x	(x)	x	x	x
Elastizität des Films	x	–	x	x	x	x	x
Quellverhalten	x	–	x	x	x	x	–
Alterungsbeständigkeit	–	–	x	x	x	–	x

Gelatine, wie die Elektrolytwirkung, zunutze zu machen?

- > Wird eine gute Wiederentferbarkeit angestrebt? Dies betrifft zum einen die Quellfähigkeit der Gelatine, auf der anderen Seite müßte dann eine Härtung durch Zusatzstoffe oder durch das Substrat selber vermieden werden.

Folgende Abschnitte, welche die Eigenschaften in bezug auf Art, Typ, chemische und physikalische Kenndaten sowie Verarbeitung der Gelatine noch einmal zusammenfassen, jedoch aus der Perspektive der restauratorischen Praxis, sollen als Orientierungshilfe dienen, um ein detailliertes Anforderungsprofil für die jeweils benötigte Gelatine erstellen zu können. Eine allgemeingültige Empfehlung für einzelne Produkte kann hier jedoch aufgrund der Komplexität der Entscheidungsfindung für eine schadens- und objektgerechte Restaurierung nicht gegeben werden.

Technische, photographische oder Lebensmittelgelatine?

Ein großer Vorteil der Gelatine ist gegenüber tierischen Leimen ihre gleichbleibende und reproduzierbare Qualität. Dieser Vorteil ist für technische Gelatine nur bedingt gegeben. Technische Gelatine ist im Vergleich zu den anderen Qualitäten stärker verunreinigt und möglicherweise mit Konservierungsmitteln versetzt. Von einer Verwendung in der Restaurierung sollte daher abgesehen werden.

Photographische Gelatinen werden von den Firmen direkt nach den Wünschen des Kunden für die Verwendung als Emulsions- oder Hilfgelatinen angefertigt. Sie sind inert, jedoch auch niemals vollkommen frei von Verunreinigungen, zum Beispiel metallischer Art. Diese Gelatinen haben genau definierte Qualitätsmerkmale, sind jedoch relativ teuer. Photographische Gelatinen sind aufgrund ihrer hohen Molekularmasse und ihrer Reinheit sehr reaktiv, was unter Umständen unerwünscht sein kann. Sie lassen sich beispielsweise sehr gut härten und können somit leichter in eine unlösliche Form übergehen. Photographische Gelatinen sind immer nach dem alkalischen Verfahren hergestellt (Typ B).

Lebensmittelgelatinen werden nach der Herstellung verschnitten, um dem Produkt die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Das bedeutet, je nach Charge kann die strukturelle, also molekulare Zusammensetzung der Gelatine zwar schwanken (auch die Molekulargewichtsverteilung), die physikalischen Eigenschaften Gelfestigkeit und Viskosität bleiben aber weitgehend gleich. Für die meisten Anwendungen in der Lebensmittelindustrie sind diese Schwankungen von geringer Bedeutung. Inwieweit diese, wenn auch mäßigen, Qualitätsunterschiede bei einem Einsatz in der Restaurierung wichtig sein können, ist noch nicht weiter untersucht, möglicherweise werden die Verarbeitungseigenschaften dadurch verändert. Fest steht, daß Lebensmittelgelatinen in jedem Fall laut Firmenangaben mineralische Begleitstoffe in der Größenordnung von 1 bis 4 % besitzen und frei von Konservierungsmitteln sind.

Liegen beim Anwender genaue Vorstellungen über physikalische und chemische Kenndaten vor, so ist es aber auch möglich, von den Herstellerfirmen ein bestimmtes Produkt

mit definierten Eigenschaften zu erhalten. Dabei können spezielle Wünsche angegeben werden, zum Beispiel daß die Gelatine ein möglichst homogenes Gemisch gleicher Molekularmassen darstellt oder entsalzt wird [23].

Für die meisten Anwendungen in der Restaurierung dürfen Lebensmittelgelatinen eine ausreichend hohe Qualität haben. Ob für vereinzelte Einsatzgebiete, beispielsweise die Konsolidierung empfindlicher Farbstoffe oder Pigmente oder in der Photorestaurierung, eine photographische Qualität von Vorteil ist, bleibt weiter zu untersuchen.

Gelatine von Typ A oder B?

Herstellung und Rohstoff beeinflussen, wie gezeigt, die Eigenschaften einer Gelatine entscheidend. Gelatine von Typ B weist wahrscheinlich für viele Anwendungen in der Restaurierung die größeren Vorteile auf. Die sich ergebenden Unterschiede sind den hier folgenden Eigenschaften zugeordnet.

Farbe

Die Farbe eines Gelatinefilms hängt von der Konzentration der Lösung, dem Bloomgrad der Gelatine sowie deren Reinheit ab. Wird eine möglichst unauffällige Farbwirkung gewünscht, so sollte also eine hochbloomige und niedrigkonzentrierte Lösung verwendet werden. Außerdem sind Gelatinen von Typ A bei vergleichbarem Bloomgrad von hellerer Farbe als alkalisch aufgeschlossene Gelatinen, was jedoch als deren einziger Vorteil erscheint.

pH

In der Literatur wird der pH einer Gelatinelösung immer als leicht sauer angegeben, doch kann noch genauer differenziert werden. Der pH einer entsalzten Gelatine von Typ A liegt mit pH 3,8–5,5 sehr niedrig. Gelatine von Typ B weist dagegen mit pH 4,5–7,5 einen etwas höheren pH auf. Generell kann der pH produktionsabhängig gesteuert werden. Lebensmittelgelatinen sind nicht standardmäßig entsalzt und werden normalerweise mit einem pH von ca. 6 geliefert, was für die Anwendung in der Restaurierung als geeignet erscheint. Nicht zu verwechseln sind diese Werte mit den Angaben zum isoelektrischen Punkt.

Reaktionsfähigkeit, Isoelektrischer Punkt

Die Reaktionsfähigkeit wird bestimmt durch Molekularmasse und Reinheit (Entsalzung), Aufschlußverfahren (Typ A oder B) und Verarbeitungs-pH der Gelatine. Am reaktivsten ist eine langkettige und reine Gelatine.

Gelatine von Typ B besitzt eine vergleichsweise große Anzahl an Carboxylgruppen, welche oberhalb des IEP von pH 4,7–5,4 in dissoziierter Form vorliegen. Das heißt die Gelatine ist in diesem pH-Milieu in der Lage, Kationen zu binden (Elektrolytwirkung). Ist eine kationische Bindungsfähigkeit der Gelatine erwünscht, z.B. bei der Leimung von tintenfraßgeschädigten Papieren, ist demnach eine Gelatine von Typ B sowie eine Verarbeitung im leicht sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich zu empfehlen.

Gelatine von Typ A dagegen hat ihren IEP im Bereich von

pH 7–9 und besitzt produktionsbedingt wenige Carboxylgruppen. Im leicht sauren pH Bereich liegen aber ihre Aminogruppen dissoziiert vor und können Anionen binden.

Quellung

Gelatine von Typ B besitzt aufgrund der größeren Anzahl an polaren, sauren Carboxylgruppen eine höhere Quellfähigkeit, d.h. ein besseres Wasserbindungsvermögen, als sauer aufgeschlossene Gelatine vom Typ A. Auch die Kristallinität beeinflusst die Wasseraufnahmefähigkeit. Je höher die Kristallinität, desto besser die Hydratationsfähigkeit. Bereits stark abgebaute und damit mehr amorphe Anteile enthaltende Gelatinen (niedrigbloomig) können aus diesem Grund weniger Wasser binden und bilden sprödere Filme aus. Wasser wirkt als natürlicher Weichmacher und erhöht die Elastizität eines Materials.

Die erneute Quellung und damit Wiederentfernbarkeit eines Gelatinefilms geht leichter vor sich, wenn dieser ursprünglich aus einer niedrigkonzentrierten Lösung hergestellt wurde.

Mechanische Eigenschaften

Unter mechanischen Eigenschaften versteht man die Viskosität der Lösung, die Festigkeit des Gels sowie die Elastizität des Gelatinefilms. Werte sowohl zur Viskosität als auch zur Gelfestigkeit werden grob unterteilt in niedrig-, mittel- und hochviskos bzw. -bloomig.

Die Viskosität einer Gelatinelösung beeinflusst deren Verarbeitungseigenschaften in Hinblick auf das Penetrationsvermögen in poröse Stoffe. Interessant ist, daß es sowohl hochbloomige Gelatinen gibt, die hochviskos sind, als auch solche, welche niedrigviskos sind. Umgekehrt ist die Viskosität einer niedrigbloomigen Gelatine begrenzt, das heißt, sie kann niemals hochviskos sein. Sehr niedrig viskose Gelatinen sind herstellungsbedingt stärker abgebaut, was sich auf die Alterungsbeständigkeit negativ auswirkt. Die Viskosität kann desweiteren über die Konzentration und Verarbeitungstemperatur gesteuert werden.

Die Festigkeit des Gels ist eine vor allen Dingen bei der Papierspaltung wichtige Kenngröße, bei welcher hochkonzentrierte Gelatinelösungen (ca. 30 %) verwendet werden und die fertige Gelschicht als Hilfsmaterial verschiedene „Aufgaben“ in dem vielschichtigen Prozess der Spaltung zu erfüllen hat.

Je konzentrierter eine Gelatine angewendet wird, beispielsweise auch für eine Verklebung, umso entscheidender werden ihre mechanischen Eigenschaften. Wird die Ausbildung flexibler Filme gewünscht, so ist eine hochbloomige, also wenig abgebaute Gelatine von Typ B zu empfehlen, da diese dem nativen Kollagen in seiner molekularen Struktur ähnlicher sind. Gelatine von Typ B kann aufgrund ihrer chemischen Struktur im Vergleich zu Typ A ebenfalls mehr Wasser binden, was sich positiv auf die Elastizität auswirkt. Gleichzeitig wirkt sich jedoch erhöhter Wassergehalt auf die Glastemperatur senkend aus.

Die mechanischen Eigenschaften können mit Hilfe von Zusatzstoffen noch weiter beeinflusst werden.

Zusatzstoffe

Zusätze ionischer Art, also Salze, verändern die definierten Eigenschaften von Gelatine wesentlich, da sie das Elektrolytverhalten ändern. Sie können beispielsweise die Klebkraft oder die Gelierfähigkeit herabsetzen. Härtungsmittel überführen die Gelatine in eine schwer lösliche Form und sollten in der Restaurierung vermieden werden. Die Verwendung von Alkohol, um eine verbesserte Penetration einer Gelatinelösung zu erhalten, kann unter Umständen von Vorteil sein. Auch Alkohol kann Auswirkungen auf die Gelierfähigkeit haben und diese herabsetzen. Weichmachende Substanzen, wie Sorbitol oder Glycerin, sind stark hygroskopische Stoffe, welche ein erhöhtes Wasseraufnahmevermögen bewirken. Durch Weichmacher wird Gelatine jedoch sehr empfindlich gegenüber klimatischen Schwankungen.

Herstellung und Verarbeitung

Die Herstellung einer Gelatinelösung beginnt mit der Quellung. Dabei benötigen feinkörnige Mahlungen (0,1–0,3 mm) nur wenige Minuten, mittelfeine Mahlungen (0,3–0,8 mm) ungefähr zehn Minuten, grobe Mahlungen (über 2 mm) eine Stunde oder länger. Beim Ansetzen hochkonzentrierter Lösungen (20–40 %) sollten am besten grobkörnige Mahlungen verwendet werden. Feinkörnige Pulver würden stellenweise das Wasser zu schnell aufsaugen und zur Bildung schwerlöslicher Verklumpungen führen. Die Gesamtmenge wird in kaltes Wasser eingerührt, ausreichend gequollen und durch Erwärmen auf maximal 60 °C gelöst.

Das Ansetzen niedrigkonzentrierter Lösungen (bis 15%ig) kann alternativ zeitsparender, das heißt ohne Quellvorgang, nach zwei Verfahren erfolgen. Entweder wird die Gelatine langsam unter kräftigem Rühren in fast kochendes Wasser gegeben und so lange eingearbeitet bis die Lösung klar ist. Eine Abkühlung sollte danach rasch erfolgen, um Qualitätsverluste zu vermeiden. Oder die Gelatine wird in der Hälfte der benötigten Menge kaltem Wasser gequollen, die andere Hälfte wird aufgeköcht und dann unter Rühren der gequollenen Gelatine zugegeben.

Gelatinelösungen können ohne große Qualitätsverluste für einige Stunden in einem Temperaturbereich von 50 bis 60 °C aufbewahrt bzw. verarbeitet werden. Nach zwei Stunden bei 60 °C beträgt die Gelierkraft noch 95 % der Ausgangsgelatine, sinkt dann jedoch immer weiter ab. Unter der längeren Einwirkung von Hitze, Säuren oder Laugen machen sich außerdem ein Absinken der Viskosität und eine Farbverdunklung bemerkbar. Die Verarbeitungstemperatur richtet sich nach der Konzentration der Lösung. Niedrigkonzentrierte Lösungen schmelzen bei niedrigerer Temperatur.

Gelatinen von Typ A und B sollten nicht gemischt werden, da es aufgrund des entgegengesetzten Elektrolytverhaltens zu Ausflockungen kommen kann (DGF Stoess AG Produktinformation).

Dank

Für sein stetes Interesse und die Unterstützung für das Zustandekommen dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Banik, Stuttgart, sehr herzlich.

Bezugsquellen

- > Asplik „Pik-As“, Goethestr. 9, D-40237 Düsseldorf, Tel. +49-211-664657, Fax +49-211-689679, aspik.pik-as@t-online.de.
- > Deutsche Gelatine-Fabriken (DGF) Stoess AG, Postfach 1253, D-69402 Eberbach/Baden, Tel. +49-6271-84-2132, Fax +49-6271-84-2724, www.dfgstoess.com.
- > Ewald-Gelatine GmbH, Meddersheimerstr. 50, D-55566 Bad Sobernheim, Tel. +49-6751-860.
- > PB Gelatins GmbH, Gr. Drakenburger Straße 43, D-31582 Nienburg, Tel. +49-5021-60100.
- > Reinert Gruppe GmbH & Co. KG, Monzinger Gelatine, Am Vogelsang 3, D-50374 Erftstadt, Tel. +49-2235-408-0.

Anmerkungen

- [1] „Kolla“ = griech. Leim; im Französischen beispielsweise „encollager“ für leimen.
- [2] Beispiel: Polare Aminosäuren können Schwermetalle binden, apolare haben keine Affinität zu Metallionen (Kühn 1974: 99). 15 % der Aminosäuren besitzen eine Hydroxylgruppe in den Seitenketten, 12% weisen saure und 8,5 % basische Gruppen auf (Beersmans et al. 1968: 590).
- [3] Neben diesen vier Hauptaminosäuren entfallen die restlichen ca. 30 % auf Glutaminsäure, Arginin, Asparaginsäure, Lysin, Leucin, Serin, Isoleucin u.a.
- [4] Mündliche Mitteilung von Wolf-Peter Walter, Monzinger Gelatine, Reinert Gruppe GmbH & Co. KG, Oktober 1998.
- [5] Setzt man Gelfestigkeit und Konzentration in Korrelation zueinander, so zeigt sich, daß die Beziehung nicht linear verläuft. Beispiel: Für gleiche Gelfestigkeit benötigt man 4,3 % einer 25-Bloom- oder 5,6 % einer 150-Bloom- oder aber 6,9% einer 100-Bloom-Gelatine.
- [6] Durch den Zusatz von Salzen kann eine Gelbildung vollständig verhindert werden, da es zu einer Verschiebung der elektrostatischen Ladungen, welche die intramolekularen Wechselwirkungen bestimmen, kommt (Seiz, Moll 1976: 213; Veis 1964: 360/361; Finch 1989: 316; Clark, Courts 1977: 209–241).
- [7] Stoffe, die bewegliche Ionen enthalten, wodurch sie elektrisch leitend werden.
- [8] Verbindungen, die je nach Bedingungen sauer oder basisch reagieren.
- [9] Daraus ergeben sich in der Praxis Probleme für die Verarbeitung von Gemischen aus Salzen und Gelatine/Leim. Beispielsweise ist in der Papierproduktion bei der Herstellung einer Streichmasse aus Pigmentaufschlemmungen (CaCO_3 , Kaolin) mit proteinhaltigen Klebstoffmischungen mit einer erheblichen Beeinträchtigung der Verarbeitungseigenschaften der Klebstoffe zu rechnen (Fließfähigkeit, Flockung), besonders da der Feststoffanteil bis über 65% betragen kann (Tutt, Lane 1962: 57–65).
- [10] Diesen Umstand kann man bei der Nachleimung von tintenfraßgefährdeten Papieren ausnutzen, da schädigend wirkende Eisenionen durch Gelatine unter bestimmten Voraussetzungen gebunden werden (Kolbe 2002: 18–46; 273).
- [11] Verwendet wurde eine 5%ige Gelatine Typ A.
- [12] Die Glastemperatur ist die Temperatur, bei der amorphe oder teilkristalline Polymere vom flüssigen oder gummielastischen

Zustand in den hartelastischen oder glasigen Zustand übergehen. Beim Erreichen der Glastemperatur tritt eine drastische Veränderung der Viskosität und anderer physikalischer Kerngrößen auf (Falbe, Regnitz 1989–92: 1587). Amorphe Polymere verfügen über die Glastemperatur t_g für Polymere mit kristallinen Anteilen wird zusätzlich der Wert t_m angegeben, welcher festlegt, bei welcher Temperatur die kristallinen Strukturen schmelzen (Horie 1987: 22).

- [13] Beispiel aus der Papierproduktion: Mit einem proteinhaltigen Bindemittel hergestellte gestrichene Papiere wurden früher abschließend mit Formaldehyd „geräuchert“ oder geleimte Papiere in einem zweiten Arbeitsschritt mit Alaunwasser behandelt (Tutt, Lane 1962: 65).
- [14] Glycerol wurde früher bei dem Prozeß der Papierspaltung der dort benötigten hochkonzentrierten 30%igen Gelatinelösung zugesetzt. Sorbitol wird als Weichmacher bei der Verklebung von Pergament mittels 12%iger Gelatine genannt (Cains 1982: 15–23).
- [15] Künstliche Licht- und Klimaalterung bei 80.000 LUX, 240 h, 30 °C, rF zyklisch wechselnd zwischen 35 und 70 %. Getestet wurden Farbe, mechanische Eigenschaften, Atmungsfähigkeit, Wiederentfernbarkeit und Opazität. Dabei zeigte sich, daß Gelatine und Pergamentleim z.T. unterschiedlich gute Ergebnisse, je nach Einsatzbereich, beispielsweise Verklebung von Pergament auf Pergament oder Pergament und Goldschlägerhaut, erbrachten, im allgemeinen jedoch immer alle gewünschten Anforderungen erfüllten.
- [16] Lichtalterung nach DIN 54004 (1570 W/m², 310–800 nm, 72 h), dynamische Klimaalterung (21 Tage bei 50 °C, alle drei Std. wechselnde relative Luftfeuchte von 30 bis 80 %).
- [17] DGF Stoess AG. Die Hersteller verfügen oft über firmeninterne Standardmessungen. Die jeweiligen Bedingungen sind in Tab. 3 angegeben.
- [18] MV Präzisions-Labor-pH-Meßgerät (Präcotronic).
- [19] Gelita-Collagen A, Art. Nr. 21610, DGF Stoess AG.
- [20] Gelatinehydrolysate mit noch niedrigerem Molekulargewicht bleiben bei Raumtemperatur flüssig.
- [21] Bestrahlungsstärke 1250 W/m², Wellenlänge 300–800 nm, Dauer 71 h, Stufe 2, entspricht „Sonnenlicht hinter Fensterglas“. Die Bestrahlung wurde bis zum beginnenden Verbleichen des Blauwollstandards 5 vorgenommen.
- [22] Die künstliche Alterung des Materialverbundes Gelatine/Papier tendiert dagegen zu Verbräunungen. Dies kann man zurückführen auf eine Reaktion zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren („Maillard-Reaktion“), also zwischen der Cellulose und dem Protein. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt ab von Temperatur, pH, dem Wassergehalt und der Struktur der Ausgangsverbindungen (Falbe, Regnitz 1989–92: 2605); eine künstliche Alterung unter extremen Bedingungen würde also nur eingeschränkt mit den natürlichen Abläufen vergleichbar sein.
- [23] Derartig klar definierte Qualitätsansprüche gewinnen z.B. im Bereich der Papierspaltung an Bedeutung, wo hochkonzentrierte Gelatine in großen Mengen eingesetzt wird und deren gleichbleibende Eigenschaften wichtig sind.

Literatur

- Alleavitch, J.; W. A. Turner (1989): Gelatin. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 12, Hrsg. von B. Elvers [et al.], 5. Aufl., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 307–312.
- Babel, W. (1996): Gelatine – ein vielseitiges Biopolymer. Herstellung, Anwendung und chemische Modifikation. Information der Gelatine-Fabriken Stoess AG, D-Eberbach, Sonderdruck aus: Chemie in unserer Zeit, Vol. 2.

- Baumann, H. (1967): Leime und Kontaktkleber. Theoretische Grundlagen, Eigenschaften – Anwendung. Berlin, Heidelberg und New York: Springer Verlag.
- Beersmans, J. [et al.] (1968): Die Grundlagen photographischer Prozesse mit Silberhalogeniden. Hrsg. von H. Frieser, G. Haase und E. Klein, Frankfurt/Main: Akademische Verlagsanstalt (= Die photographische Emulsion und die Verarbeitung photographischer Schichten; Bd. 2).
- Bincer, H. (1931): Die Viskosität von Gelatinesolen in Abhängigkeit von der Konzentration. In: Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung – AGFA, Bd. II, Leipzig: Verlag S. Hirzel, 149–159.
- Bradbury, E.; C. Martin (1952): The Effect of Temperature of Preparation on the Mechanical Properties and Structure of Gelatin Films. In: Proceedings of the Royal Society 214 A, London: Cambridge University Press, 183–192.
- Cains, A. (1982/83): Repair Treatments for Vellum Manuscripts. In: The Paper Conservator, Vol. 7, 15–23.
- Clark, R. C.; A. Courts (1977): The Chemical Reactivity of Gelatin. In: The Science and Technology of Gelatin, Hrsg. von A.G. Ward und A. Courts, London, New York und San Francisco: Academic Press, 209–241.
- DGF Stoess AG (Hrsg.) (1998): Internet-Homepage der Firma DGF Stoess. www.gelita.com (Stand: Oktober 1998).
- Dörfler, H.-D. (1994): Grenzflächen- und Kolloidchemie. Weinheim [u.a.]: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Falbe, J.; M. Regnitz (Hrsg.) (1989–92): Römpp Chemie Lexikon. 9. erw. und bearb. Aufl., Bd. 1–6, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.
- Feller, R.L. (1978): Standards in the Evaluation of Thermoplastic Resins. In: Preprints 5th Triennial Meeting ICOM Committee for Conservation Zagreb, 78/ 16/ 4/ 1-11.
- Fels, I.G. (1964): Hydration and Density of Collagen and Gelatin. In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 8, 1813–1824.
- Finch, C. A. (1989): Technical Gelatin. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 12, Hrsg. von B. Elvers [et al.], 5. Aufl., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 313–316.
- Gelatin Manufacturers Institute of America, Inc. (Hrsg.) (1993): Gelatin. New York.
- Gerngroß, O.; E. Goebel (Hrsg.) (1933): Chemie und Technologie der Leim- und Gelatine-Fabrikation. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopf Verlag.
- Hansen, E. F.; E. T. Sadof; R. Lowinger (1990): A Preview of Problems Encountered in the Consolidation of Paint on Ethnographic Wood Objects and Potential Remedies. In: ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting, Dresden: James & James, London, 163–168.
- Haupt, M.; D. Dyer; J. Hanlan (1990): An Investigation into Three Animal Glues. In: The Conservator, Vol. 14, 10–16.
- Hopp, V. (1965): Gelatine, ihre molekulare Struktur, Herstellung und Anwendungsgebiete. In: Chemiker Zeitung, Vol. 89, 469–476.
- Horie, C.V. (1987): Materials for Conservation, Organic Consolidants, Adhesives and Coatings. London [u. a.]: Butterworths.
- Johnsen, J. S. (1996): Accelerated Aging: Changes in Swelling and Melting Point of Photographic Gelatin. In: Preprints 11th Triennial Meeting Edinburgh, Scotland, 1-6 September, Vol. II, ICOM Committee for Conservation, Hrsg. von J. Bridgland, London, 586–590.
- Jopling D.W. (1956): The Swelling of Gelatin Film, the Effect of Drying Temperature and of Conditioning the Layers in Atmospheres of High Relative Humidity. In: The Journal of Applied Chemistry, Vol. 6, 79–84.
- Karpowicz, A. (1981): Aging and Deterioration of Proteinaceous Media. In: Studies in Conservation, Vol. 26, 153–160.
- Karpowicz, A. (1989): In-Plane Deformations of Films of Size on Paintings in the Glass Transition Region. In: Studies in Conservation, Vol. 34, 67–74.
- Keenan, T. R. (1994): Gelatin. In: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, Hrsg. von R. E. Kirk und D. F. Othmer, 4. Aufl., New York [u. a.]: John Wiley & Sons Inc., 406–416.
- Koepff, P. (1985): History of Industrial Gelatine Production (with special Reference to Photographic Gelatine). In: Photographic Gelatin. Proceedings of the Fourth IAG Conference, Internationale Arbeitsgemeinschaft für Photogelatine, Hrsg. von H. Ammann-Brass und J. Pouradier, Fribourg, Schweiz, 3–31.
- Kolbe, G. (2002): Gelatine in Historical Paper Production and Present-Day Restoration of Paper Manuscripts. In: Care and Conservation of Manuscripts, Proceedings of the 6th International Seminar Held at the Royal Library, Copenhagen, 19.-20. Oktober, Hrsg. von G. Fellows-Jensen und P. Springborg, Museum Tusulanum Press, Kopenhagen, 33-46; 273.
- Kosar, J. (1965): Light-Sensitive System: Chemistry and Application of Nonsilver Halide Photographic Processes. New York, London und Sydney: John Wiley & Sons, Inc.
- Kühn, K. (1974): Struktur und Biochemie des Kollagens. In: Chemie in unserer Zeit, Vol. 8, 97–103.
- Newman, W.; A. Quandt (Compiler) (1994): Parchment Treatments. In: The Paper Conservation Catalog. The Book and Paper Group, Hrsg. von The American Institute for Conservation for Historic and Artistic Work (AIC), Kap. 18, 9. Aufl., Washington.
- PB Gelatins GmbH (o. J.): Die Welt der Gelatine. Produktinformation der Firma PB Gelatins GmbH, Nienburg/Weser.
- PB Gelatins GmbH (o. J.): Gelatine: Eine Produktinformation von PB Gelatins. PB Gelatins GmbH, Nienburg/Weser.
- Roosen, G. A. (1991): Untersuchungen zur Beweglichkeit von Wassermolekülen in den Biopolymeren Stärke und Gelatine. Dissertation, Universität Hamburg.
- Rose, P.I. (1977): Gelatin, General Properties. In: The Theory of the Photographic Process. Hrsg. von T. H. James [et al.], 4. Aufl., New York, London: Macmillan, 51–66.
- Seiz, H.; F. Moll (1976): Gelatine. In: Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie. Bd. 12, 4. Aufl., Weinheim, New York: Verlag Chemie, 211–220.
- Skans, B.; P. Michaelsen (1986): Die Bedeutung von Fett in Tierleim für Malzwecke. In: Maltechnik/Restauro, Vol. 2, 63–70.
- Teuber, K. (1990): Herstellung und Charakterisierung stark quellender Gelatinederivate. Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Tübingen.
- Sommermeier, B. (1998): Konsolidierung matter, pudriger Malschichten aus dem Bereich der modernen Kunst. Anwendung ultraschallvernebelter Konsolidierungsmittel. Diplomarbeit an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart.
- Timar-Balázs, A. (1995): Structure and Deterioration of Proteins – Leather, Parchment and Protein Binding Media. In: Handout of the IICROM Paper Conservation Course, Horn, Vienna, Vol. 1, Hrsg. von G. Krist und G. Banik, Rom, 47–80.
- Tutt, R.; L.B. Lane (1962): Tierischer Leim zur Papierleimung. In: Adhäsion, Zeitschrift über mineralische, pflanzliche, tierische und synthetische Klebe-, Verdickungs- und Bindungsmittel aller Art, Vol. 6, 57–65.
- Veis, A. (1964): The Macromolecular Chemistry of Gelatin. New York: Academic Press Inc.
- Willers, H. (1986): Herstellung von tierischem Leim und seine Verwendung im Bereich der Tafel- und Faßmalerei nach Angaben deutschsprachiger Quellenliteratur des 16. bis zur Mitte

des 19. Jahrhunderts. Diplomarbeit 1980, Hrsg. von K.-W. Bachmann, Stuttgart (= Schriftenreihe des Instituts für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart; Bd. 2).

Wouters, J. [et al.] (1992): The Conservation of the Codex Eyckensis: The Evolution of the Project and the Assessment of Materials and Adhesives for the Repair of Parchment. In: The Paper Conservator, Vol. 16, 67–77.

Wunderlich, H. E. (1972): Wenn es um Gelatine geht. Hrsg. von Deutscher Gelatine Verbraucher Dienst Darmstadt, Darmstadt.

Autorin

Gesa Kolbe, 1989–92 Ausbildung im Buchbinderhandwerk. 1993/94 Praktika und Kurse im Bereich der Papier- und Buchrestaurierung in der Werkstatt der Universitätsbibliothek Bielefeld sowie an der Fachschule Ascona/Schweiz. 1995–99 Studium an der Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut. Während des Studiums Aufenthalte in Restaurierungswerkstätten im In- und Ausland (Deutschland, Österreich, Schweiz, England). Seit 1999 freiberufliche Papier- und Buchrestauratorin und Mitarbeiterin im Projekt zur Restaurierung tintenfraßgeschädigter Papierautographe der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz in Zusammenarbeit mit der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart. Seit 2001 in Innsbruck. Schwerpunkte: Buchrestaurierung und die Behandlung von tintenfraßgeschädigten Papieren. *Dipl.-Rest. Gesa Kolbe, Fritz Konzert Str. 6, A-6020 Innsbruck, Tel./Fax +43-512-585212, post@kolbe-restaurierung.de*