

HANS EBERHARD USDOWSKI

## Zur Entsäuerung von Papier mit Carbonaten

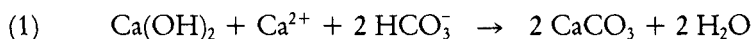
Es ist immer wieder merkwürdig, daß Gebiete, die offenbar nichts miteinander zu tun haben, doch durch ein gemeinsames Thema verbunden sein können. So arbeitet in Göttingen die Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek zusammen mit der Mineralogie, weil bei der Restaurierung von Papier ähnliche Probleme auftreten wie bei der Bildung von Carbonaten in der Erdkruste.

Es ist seit langem bekannt, daß Papier Protonendonatoren oder, einfach gesagt, Säuren enthält, und daß die bei der Dissoziation entstehenden Protonen oder Wasserstoffionen den Abbau der Cellulose katalysieren oder fördern. Die Protonendonatoren sind meistens bei der Herstellung in das Papier gelangt, wie z. B. das Aluminiumsulfat, oder durch Umwelteinflüsse, wie z. B. die in der Atmosphäre befindlichen Schwefeloxide, die mit dem im Papier enthaltenen Wasser unter Bildung von Schwefelsäure reagieren. Man spricht aber auch davon, daß Säure im Papier selbst aus der Cellulose entstehen kann. In diesem letzten Fall dürfte eine dauerhafte Konservierung nur schwer zu realisieren sein, weil Säure solange produziert wird wie Cellulose vorhanden ist. Erfolg bekäme man, wenn es gelänge, diesen Abbau zum Stillstand zu bringen. Im ersten Fall sollte man jedoch das Papier über einen längeren Zeitraum wirksam stabilisieren können.

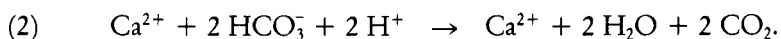
Stabilisierungsverfahren für diesen Fall gibt es viele. Unter ihnen spielt die wäßrige Entsäuerung eine große Rolle. Im einfachsten Fall dieser Methode wird man das Papier wässern. Hierbei verdünnt man die Säure. Sie wird jedoch nicht entfernt. Wirksamer ist die Zugabe von Protonenakzeptoren, d. h. die Neutralisierung durch chemische Substanzen. Hierbei kann man zunächst daran denken, mit wäßrigen Lösungen von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxid zu arbeiten. Diese Substanzen sind aber starke Alkalien, die, je nach Konzentration, das Papier mehr oder weniger stark angreifen und von denen Reste im Papier bleiben können. Ferner entstehen bei dieser Methode relativ leicht lösliche Salze, die auch im Papier bleiben können und die unter Umständen hygroskopische Eigenschaften haben.

Will man die Restalkalien im Papier vermeiden, kann man daran denken, statt z. B. Natriumhydroxid Calciumhydroxid zu nehmen. Hierbei wird der im Papier verbleibende  $\text{Ca(OH)}_2$ -Rest durch Luft- $\text{CO}_2$  in  $\text{CaCO}_3$  umgewandelt.

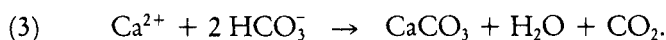
Das  $\text{CaCO}_3$  scheidet sich in der kristallinen Form des Calcits auf den Papierfasern ab. Es hat die Eigenschaft, Säure, die eventuell später wieder in das Papier gelangt, zu neutralisieren. Das ist ein Fortschritt. Es bleibt aber der Nachteil, daß das Papier bei der Behandlung mit Calciumhydroxid einer stark alkalisch reagierenden Substanz ausgesetzt ist. Außerdem dürfte die Menge des aus dem Rest- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebildeten Calcits im allgemeinen klein sein. Um seine konservierenden Eigenschaften besser auszunutzen, muß man die Menge des  $\text{CaCO}_3$  im Papier vergrößern. Zu diesem Zweck kann man nach der Reaktion



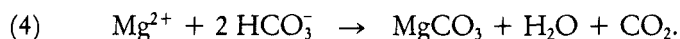
vorgehen. Durch die Zugabe des gelösten Calciumhydrogencarbonats (oder Calciumbicarbonats) kann man eine solche  $\text{CaCO}_3$ -Menge abscheiden, die für eine länger wirksame Konservierung ausreicht. Gewöhnlich arbeitet man mit einem zweistufigen Verfahren. In einem ersten Schritt wird die Säure durch das Calciumhydroxid neutralisiert. In einem zweiten Schritt wird das dem Papier noch anhaftende  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch die Calciumbicarbonatlösung in  $\text{CaCO}_3$  umgewandelt und gleichzeitig wird aus der im Überschuß hinzugegebenen Calciumbicarbonatlösung noch zusätzlich  $\text{CaCO}_3$  abgeschieden. Hiermit hat man eine ausreichende Menge Calciumcarbonat. Es bleibt jedoch das Problem des alkalischen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Wenn man nun auf dem Standpunkt steht, daß dieses dem Papier schadet, kann man es weglassen und einfach mit einer Calciumbicarbonatlösung arbeiten. Hierbei neutralisiert die Lösung die Säure nach der Reaktion



Aus der überschüssigen und noch nicht verbrauchten Lösung scheidet sich das  $\text{CaCO}_3$  ab nach der Reaktion



Anstelle des Calciums kann man auch Magnesium nehmen. Die Reaktionsgleichung ist analog



Jedoch scheidet sich das Magnesiumcarbonat nicht in der dem Calciumcarbonat entsprechenden Form ab. Hierüber ist später noch einiges zu sagen.

Eine der hervorragenden Eigenschaften von Papier besteht darin, daß es geduldig ist. So laufen z. B. viele chemische Reaktionen, und unter ihnen auch die Reaktionen 3 und 4, nicht so einfach ab wie man sie niederschreibt. Die auf dem Papier normalerweise nicht erscheinenden Eigentümlichkeiten dieser Reaktionen sollte man aber kennen, wenn man es mit der Abscheidung von Carbonaten zu tun hat. Den Ablauf der Reaktion 3 kann man untersuchen im Labor und in der Natur. Ich beziehe mich auf das natürliche Beispiel, weil es anschaulicher ist als ein Laborversuch.

In der Nähe von Göttingen gibt es bei der Ortschaft Westerhof (Geologische Karte: Blatt Northeim) einen Bach, in dem sich  $\text{CaCO}_3$  in der Form von Calcit abscheidet. Der Bach hat ein Gefälle von 38 m auf 265 m. Das Regenwasser, das sich oberhalb der Quelle sammelt, dringt zunächst in den Waldboden ein. Dort belädt es sich mit dem im Boden durch Bakterien produzierten  $\text{CO}_2$  und wird hierdurch aggressiv. Es dringt dann in das im Untergrund befindliche Gestein ein und löst es auf. Das Gestein besteht aus Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Das Wasser tritt dann an der Quelle aus und scheidet im Bachbett  $\text{CaCO}_3$  ab. Der Bach ist klein, aber die abgeschiedenen Mengen sind mit etwa 13 000 kg/Jahr groß. An dem Bach sind entlang des Wegs Messungen vorgenommen worden. Hierdurch erhält man den zeitlichen Ablauf oder ein kinematisches Bild der  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung.

An bestimmten Stationen wurde gemessen: die Temperatur (T), die Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) und der pH-Wert des Wassers sowie die Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$ . Mit diesen Daten wurden dann über die Ionenstärke die einzelnen Aktivitätskoeffizienten ermittelt und hiermit die Aktivitäten, die im thermodynamischen Sinn wirksamen Konzentrationen. Dann wurde der Sättigungsgrad des Wassers an Calcit berechnet

$$(5) \quad S_C = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_C} = \frac{(\text{gemessen})}{(\text{theoretisch})} .$$

a: Aktivität,  $K_C$ : Löslichkeitskonstante von Calcit

Ist  $S_C = 1$ , kann das Wasser keinen Calcit abscheiden, es kann aber auch keinen Calcit auflösen. Das Wasser ist gesättigt. Ist  $S_C < 1$ , löst das Wasser den Calcit. Das Wasser ist untersättigt. Ist  $S_C > 1$ , kann sich Calcit abscheiden. Das Wasser ist übersättigt. Ferner wurde für jeden Punkt des Bachs der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des Wassers ( $P_{\text{CO}_2}$ ) berechnet. Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Erdatmosphäre beträgt  $10^{-3,5}$  atm. Ist  $P_{\text{CO}_2}$  im Wasser  $> 10^{-3,5}$ , wird das Wasser  $\text{CO}_2$  entgasen. Ist  $P_{\text{CO}_2} < 10^{-3,5}$ , nimmt das Wasser  $\text{CO}_2$  auf. Bei  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  passiert nichts.

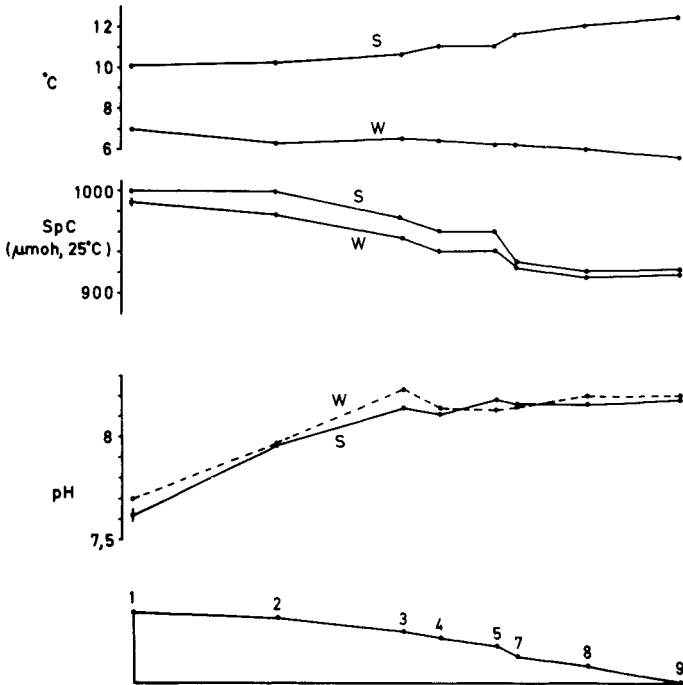


Abbildung 1: Kalk-Bach Westerhof. Temperatur, Leitfähigkeit und pH als Funktion des Wegs. Die Änderungen sind auch eine Funktion der Zeit, weil der Weg (s) über die Fließgeschwindigkeit (v) mit der Zeit (t) verbunden ist ( $v = s/t$ ). Die Ziffern entlang des Profils sind die Nummern der Meß-Stationen.

Die Abbildungen 1 bis 3 zeigen die Ergebnisse. W und S bedeuten Winter und Sommer. Die Temperatur steigt im Sommer leicht an, im Winter nimmt sie leicht ab. Sonst sind die Verhältnisse zu beiden Jahreszeiten recht ähnlich. Die Leitfähigkeit nimmt ab. pH steigt bis zur Station 3 stark an, anschließend sehr viel weniger (Abb. 1).  $\text{Ca}^{2+}$  nimmt bis zur Station 3 nur wenig ab, dann jedoch stärker. Der gleiche Fall liegt vor beim  $\text{HCO}_3^-$ .  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ändern sich nicht, ebenso wie  $\text{Na}^+$  (7 ppm),  $\text{K}^+$  (3 ppm) und  $\text{Cl}^-$  (15 ppm), (1 ppm =  $10^{-4}$  Gew. %), (Abb. 2). Die Änderungen von  $S_C$  und  $P_{\text{CO}_2}$  sind in der Abbildung 3 dargestellt. An der Quelle hat das Wasser einen Wert  $S_C \sim 3$ , also eine etwa dreifache Übersättigung. Es sollte sich somit Calcit abscheiden und  $S_C$  sollte entlang des Wegs abnehmen. Es passiert aber das umgekehrte. Die Übersättigung nimmt bis zum Punkt 3 auf etwas das Zehnfache zu, ohne daß sich Calcit bildet. Anschließend bleibt  $S_C$  mit Variationen ungefähr konstant, und erst jetzt

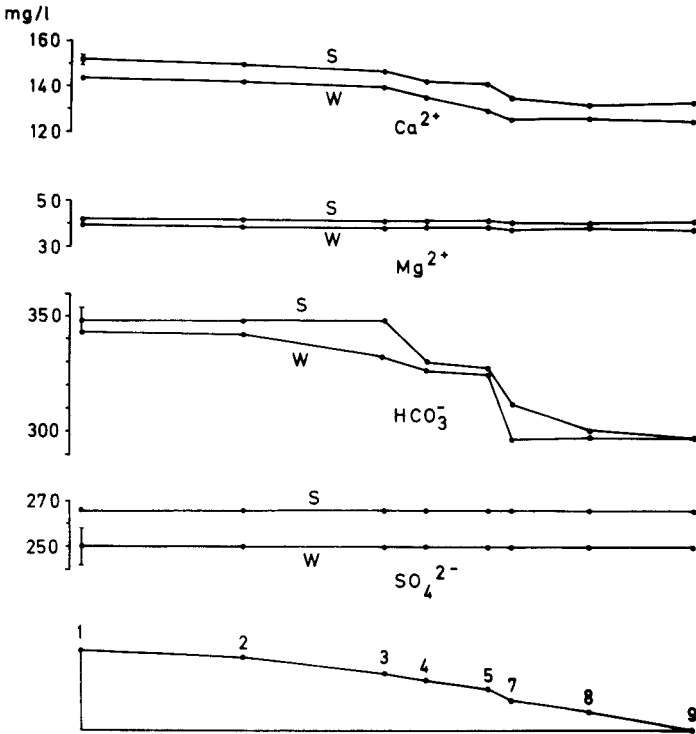


Abbildung 2: Kalk-Bach Westerhof.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  als Funktion des Wegs.

kann man die Abscheidung beobachten. Das heißt: der Calcit hat Schwierigkeiten, sich zu bilden. Die Strecke zwischen den Stationen 1 und 3 stellt eine Periode der Latenz dar. In dieser Periode bilden sich zwar  $\text{CaCO}_3$ -Keime. Diese erreichen die zum Ausfallen erforderliche Größe aber erst am Punkt 3. Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des Wassers ist an der Quelle mit etwa  $6 \cdot 10^{-3}$  atm größer als der der Atmosphäre. Bis zum Punkt 3 nimmt  $P_{\text{CO}_2}$  dann ab und bleibt anschließend etwa konstant. Das bedeutet: das Wasser hat zunächst Schwierigkeiten, den Calcit abzuscheiden, es hat aber keine Schwierigkeiten, das  $\text{CO}_2$  an die Atmosphäre abzugeben. Diesem Ergebnis entsprechend muß die Reaktionsgleichung 3 für die Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$  aus einer Calciumbicarbonatlösung überdacht werden. Zuerst entgast die Lösung  $\text{CO}_2$  nach



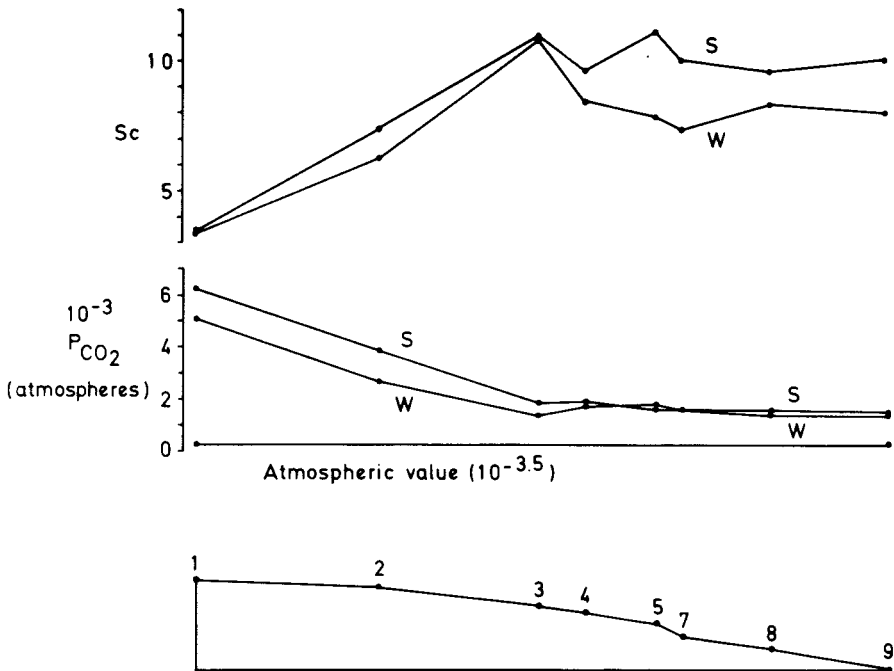


Abbildung 3: Kalk-Bach Westerhof. Sättigungsgrad ( $S_C$ ) und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $P_{\text{CO}_2}$ ) des Wassers als Funktion des Wegs.

Hierdurch steigt die Übersättigung an Calcit. Ist diese groß genug, bilden sich die ersten Calcitkristalle überkritischer Größe nach



Die sich anschließende Abscheidung ist mit der Entgasung verknüpft und läuft nach der Reaktion 3 ab. Hierbei entweichen pro 1 Mol abgeschiedenen Calcits 1 Mol  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre.

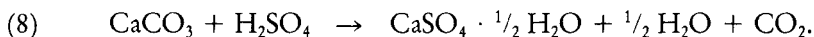
Welche Folgerungen ergeben sich nun aus diesem Beispiel für den Fall, daß in das Papier  $\text{CaCO}_3$  eingebracht werden soll? Die Folgerung ist einfach: man verwendet eine Lösung, die die Eigenschaften des Bachwassers hat. Also eine Lösung, mit der eine möglichst hohe Übersättigung an Calciumcarbonat erreicht wird. Man könnte nun daran denken, ganz einfach das Wasser dieses Bachs zu verwenden. Das ginge im Prinzip, jedoch nicht in der Praxis. Man kann das Papier nicht an Ort und Stelle behandeln, und man kann das Wasser auch nicht ins Labor bringen. Es würde bereits auf dem Transport Calcit abscheiden

und somit seine Eigenschaften verlieren. Schön wäre es, wenn dieses Wasser aus der Leitung käme. Das ist aber normalerweise nicht der Fall. Wenn jedoch in irgendeinem Labor ein solches Wasser vorhanden ist, kann man es verwenden. Das heißt aber nicht, daß man jedes Wasser benutzen kann. Wasser, das aus einem Sandsteingebiet kommt, ist sehr weich und enthält nur wenig gelöste Substanz. Es ist also nicht geeignet. Wasser, das aus einem Gipsgebiet kommt, ist hart. Es enthält aber im wesentlichen Calcium- und Sulfat-Ionen und ist daher auch nicht geeignet. Kommt das Wasser aber aus einem Kalk- oder Dolomitgebiet, könnte es geeignet sein. Bevor man es verwendet, muß man aber den Sättigungsgrad bestimmen, und man muß ermitteln, wie sich der Sättigungsgrad im Verlauf der Zeit ändert.

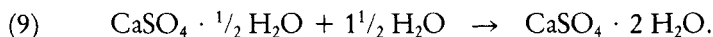
In günstigen Fällen kann man also Leitungswasser benutzen. Im allgemeinen dürfte das aber nicht der Fall sein, und man muß sich das Wasser selbst herstellen. Normalerweise wird zu diesem Zweck in einem offenen Gefäß  $\text{CO}_2$  durch eine Aufschlammung von  $\text{CaCO}_3$ -Pulver geleitet. Der  $\text{CO}_2$ -Druck beträgt hierbei 1 atm, und man erreicht maximal eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 280 mg/Liter. Diese Konzentration wird aber erst nach einiger Zeit erreicht. Man verschwendet also unnötig viel  $\text{CO}_2$ . Außerdem mag die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration für viele Fälle der Papierstabilisierung noch zu klein sein. Um höhere Calciumgehalte zu erreichen, muß man die  $\text{CaCO}_3$ -Aufschlammung in einem Autoklaven, einem Druckgefäß, höheren  $\text{CO}_2$ -Drucken aussetzen. So erreicht man bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck von 8 atm etwa die doppelte Konzentration: 570 mg  $\text{Ca}^{2+}$ /Liter. Derartige Druckgefäße werden an der Göttinger Universitätsbibliothek benutzt. Das eine Gefäß arbeitet mit  $\text{CO}_2$ -Drucken bis zu 3 atm. Die maximale Calciumkonzentration beträgt etwa 400 mg  $\text{Ca}^{2+}$ /Liter. Damit sich die Aufschlammung von  $\text{CaCO}_3$  schneller löst, wird das Gefäß geschüttelt. Das andere Gefäß hält Drucke von einigen hundert Atmosphären aus. In der Praxis werden 10 atm erreicht. Zum schnelleren Auflösen ist der Autoklav mit einem Rührwerk versehen.

Die der Reaktion 3 analoge Reaktion 4 wirft die Frage auf, ob man auch Magnesiumcarbonat benutzen kann. Das ist möglich. Zwischen den Eigenschaften des Calciums und des Magnesiums bestehen jedoch einige Unterschiede. Zunächst ist zu sagen, daß beim Herstellen einer Magnesiumbicarbonatlösung eine etwas höhere Konzentration erreicht wird als bei der Herstellung einer Calciumbicarbonatlösung. Das wäre ein Vorteil. Der Nachteil besteht aber darin, daß sich beim Abscheiden das dem  $\text{CaCO}_3$  analoge  $\text{MgCO}_3$ , der Magnesit, überhaupt nicht bildet, und zwar, weil das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion in wäßriger Lösung sehr stark hydratisiert ist. Seine Wasserhülle gibt es erst bei höheren Temperaturen ab. Demzufolge bilden sich statt des Magnesits wasser- und hydroxylhaltige Carbonate wie Lansfordit ( $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), Hydromagnesit

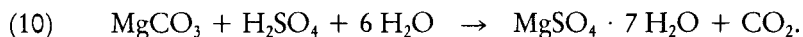
(4  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), Nesquehonit ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) und Artinit ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Oder, was normalerweise der Fall ist, ein Sammelsurium aller möglichen Magnesiumcarbonate, das man als basisches Magnesiumcarbonat bezeichnet. Die Zusammensetzung dieser Substanz kann sehr wechselnd sein und ist schlecht zu definieren. Außerdem ist sie schlecht kristallisiert, so daß sie schlechter als der Calcit auf den Papierfasern aufwächst. Hinzu kommt noch ein weiterer Nachteil. Wenn das Papier Aluminiumsulfat enthält, entsteht daraus mit Wasser Schwefelsäure. Diese reagiert mit Calciumcarbonat nach dem Schema



Das hierbei entstehende, sogenannte Halbhydrat reagiert dann weiter mit überschüssigem Wasser unter Bildung von Gips



Der Gips ist eine kristalline Substanz mit kleiner Löslichkeit. Hat man dagegen Magnesiumcarbonat, ergibt sich das Reaktionsschema



Neben dem Bittersalz oder Epsomit kann auch der Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) gebildet werden. Diese Substanzen haben eine hohe Löslichkeit und können dem Papier gegenüber Luftfeuchtigkeit unangenehme Eigenschaften verleihen.

Die Methode, Papier mit einer unter  $\text{CO}_2$ -Druck hergestellten Calciumbicarbonatlösung zu behandeln, wird an der Göttinger Bibliothek mit gutem Erfolg praktiziert. Zuvor wird das Papier aber entsäuert in einer von Herrn Brannahl und Mitarbeitern entwickelten Apparatur, die eine Abwandlung einer anderen Apparatur darstellt, welche von ihnen zur Entfernung von Bleichmittelrückständen konstruiert wurde. Die Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung. Das Papier befindet sich in dem großen Behälter. Das Wasser wird aus dem kleinen Behälter abgepumpt und fließt aus dem großen Behälter nach. In dem kleinen Behälter befinden sich ein Rührer und die Meßfühler für die Leitfähigkeit und pH. Nach der Pumpe passiert das Wasser einen Mischbett-Ionenaustauscher, ein Mikrobenfilter und dann eine Patrone mit granuliertem  $\text{CaCO}_3$ . Durch diese Patrone unterscheidet sich die Apparatur von der früheren Ausführung. In der Patrone wird das  $\text{CaCO}_3$  gelöst. Die dann calciumcarbonathaltige Lösung tritt anschließend in den Behälter ein. Hier neutralisiert die



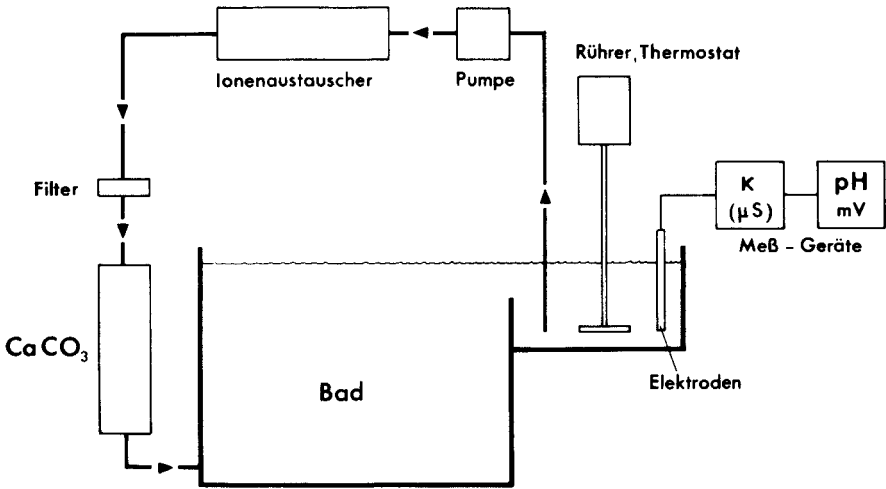


Abbildung 4: Entsäuerungskreislauf. Brannahl und Mitarbeiter 1979.

Lösung die aus dem Papier kommenden Säuren. Anschließend passiert die Lösung über die Pumpe wieder den Ionenaustauscher, der sämtliche Neutralisationsprodukte zurückhält. Die neutralisierende Lösung ist eine Calciumcarbonatlösung, die praktisch unter Ausschluß von  $\text{CO}_2$  hergestellt wird. Sie hat etwa folgende Zusammensetzung:  $\text{Ca}^{2+} = 10^{-3,9}$ ,  $\text{CO}_3^{2-} = 10^{-4,4}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 10^{-4,05}$ ,  $\text{OH}^- = 10^{-4,05}$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-7,6}$  Mol/Liter. Der theoretische pH-Wert ist 9,9. Gemessen wird  $\text{pH} = 9,5$ . Diese Lösung neutralisiert das Papier schonend. Sie ist weitaus weniger aggressiv als Lösungen von Calciumhydroxid. Die durch die kleine Konzentration bedingte, geringe Neutralisierungskapazität wird durch den Kreislauf eliminiert. Man kann solange neutralisieren, wie noch  $\text{CaCO}_3$  in der Patrone ist.

### Literatur

- Brannahl, G.: Untersuchungen an Tinten, II. In: Mitt. der IADA. 5 (1975) 1–10
- Galster, H.: Bedeutung des pH-Wertes für die Haltbarkeit von Papieren und ihre Restaurierung. In: Maltechnik-Restauro 83 (1977) 114–119 u. 183–186
- Jacobson, R. L., Usdowski, E.: Geochemical controls on a calcite precipitating spring. In: Contributions to Mineralogy and Petrology 51 (1975) 65
- Usdowski, E., Hoefs, J., Menschel, G.: Relationship between  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring. A model of chemical variations with inorganic  $\text{CaCO}_3$  precipitation. In: Earth and Planetary Science Letters 42 (1979) 267