

ARTHUR DAVID BAYNES-COPE

Entsäuerung ohne Wasser

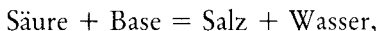
Genau genommen bedeutet „Entsäuerung“ „Säure wegnehmen“, und dies ist nicht notwendigerweise das, was wir tun. Wir sind uns wohl alle einig, daß wir alle möglicherweise schädigenden oder überflüssigen Stoffe aus dem Papier entfernen wollen, und es scheint vernünftig, Salze, deren Stabilität wir anzweifeln, der Kategorie „überflüssig oder schädlich“ zuzuordnen.

In meiner Tätigkeit als Chemiker habe ich seit nunmehr 30 Jahren Säure aus Filterpapier durch Auswaschen mit destilliertem Wasser entfernt; ist das denn nicht schon Entsäuerung? Dann können wir uns überlegen, was wir gerne als Entsäuerung betrachten möchten. Unsere Vorstellung wäre,

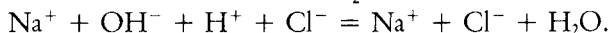
1. alle löslichen Säuren zu entfernen,
2. alle restlichen Säuren zu neutralisieren,
3. möglichst viele unerwünschte Produkte der Neutralisierung zu beseitigen,
4. in dem Papier eine chemische Substanz zurückzulassen, die den pH-Wert des Papiers auf ungefähr 8 bis 8,5 bringt.

Die Gründe für diese letzte Bedingung sind erstens: die Erfahrung hat gezeigt, daß leicht alkalisches Papier haltbarer ist als nichtalkalisches; dies ist teilweise auf die Tatsache zurückzuführen, daß Calciumionen anscheinend eine stabilisierende Wirkung auf Cellulose haben, besonders auf oxidierte Cellulose. Zweitens sollte das überschüssige alkalische Material in der Lage sein, mit jedem neuen Zusatz Säure zu reagieren und diese zu neutralisieren.

Wir sollten jetzt bedenken, was während der Neutralisation geschieht. Was wir in der Schule lernten, ist sehr einfach:



aber wie die meisten einfachen Regeln ist sie unvollständig. Sie wäre ideal, wenn wir das Wort „stark“ bei Säure und Base einfügen. „Stark“ bedeutet in diesem Zusammenhang „kräftig“, NICHT konzentriert, und daß die Säure oder Base vollständig ionisiert wird.



Eine „schwache“ Säure oder Base ist nicht vollständig ionisiert, so ist Ammoniumhydroxid bei Lösungen eine Mischung aus NH_4OH , NH_4^+ + OH^- , und Essigsäure AcH , Ac^- und H^+ .

Wenn wir eine schwache Säure mit einer starken Base neutralisieren, erhalten wir bei Vorhandensein von genau äquivalenten Mengen: AcH , Na^+ , OH^- Ac^- H^+ , AcNa , und dies ergibt umgekehrt eine alkalische Lösung, und äquivalente Mengen einer schwachen Base und einer starken Säure ergeben eine saure Lösung. Das bei der Papierherstellung benutzte Aluminiumsulfat, dessen Vorhandensein wir bedauern, ist das Salz einer starken Säure und einer schwachen Base, so daß es als Säure reagiert (tatsächlich wird eine 10%ige Gewicht-/Volumenlösung Aluminiumsulfat, zu Calciumcarbonat gegeben, ein Aufschäumen zur Folge haben). Ich habe die Löslichkeit noch nicht erwähnt. Tatsächlich sind Mischungen, die wir als unlöslich bezeichnen, in Wirklichkeit geringfügig löslich, und obwohl Magnesiumoxid z. B. „unlöslich“ ist, wird das wenige, das sich auflöst, vollständig ionisiert und ist eine starke Base in sehr verdünnter Lösung. Wir können heutzutage Kunststoffe anfertigen, die starke (oder schwache) Säuren und Basen sind; diese werden in Ionenaustauschern zur Gewinnung von reinem Wasser ohne Destillation benutzt. Wir können diese Art von Säuren, die durch Oxidation von Cellulose entstanden sind, im Papier vorfinden.

Wir können auch einige Säuren erhalten (wie z. B. das Harz (Kolophonium), das zusammen mit Aluminiumsulfat als Leim benutzt wurde), die zwar unlöslich sind, aber lösliche Salze bilden, und möglicherweise haben wir eine lösliche Säure und eine lösliche Base, die zusammen reagieren und ein unlösliches Salz bilden, wobei der einfachste und uns am meisten interessierende Fall das Verhalten von Schwefelsäure mit Bariumhydroxid ist.

Es gibt metallhaltige Verbindungen, aber diese Metalle werden nicht von Ionenbindungen, sondern von sog. „Kovalenzbindungen“ gehalten. Jedoch können sie mit Leichtigkeit häufig durch Wasser abgebaut werden, so daß das Metall in einer ionischen Form als Base freigesetzt wird, und wenn wir das Metall klug wählen, als eine starke Base.

Bisher habe ich einige Chemikalien beschrieben, die einfache oder zumindest leicht zu handhabende, praktische chemische Eigenschaften haben, obwohl ihre physikalischen Eigenschaften viele interessante theoretische Probleme für die, die solche Sachen mögen, aufwerfen. Wir jedoch beschäftigen uns mit der Entsäuerung von Papier, das aus einer Mischung ziemlich komplizierter Substanzen besteht. Da gibt es Cellulose, die oxidiert oder auch nicht oxidiert sein kann, Gelatine, die sowohl säurehaltig als auch basisch ist, wahrscheinlich Harz, wahrscheinlich Aluminiumsulfat, wahrscheinlich Tinte, die bestenfalls durch Schwefelsäure leicht säurehaltig ist, aber auch so sauer sein kann, daß sie

Löcher in Papier frißt, und wahrscheinlich mechanisch zerkleinertes Holz (Holzschliff), das aus der Luft Säure absorbiert und zäh festhält.

Cellulose selbst kann Schwefelsäure aus der Luft absorbieren (genau genommen ist die wichtigste Reaktion die Absorption von Schwefeldioxid, das schnell in Schwefelsäure umgewandelt wird). Wir wissen nicht genau, wie diese Säure gehalten wird.

Vor einigen Jahren unterhielten William Wilson vom National Bureau of Standards der Vereinigten Staaten und ich uns über eine Arbeit, die wir damals im Rahmen verschiedener Experimente verrichteten und die uns zu der Vermutung Anlaß gab, daß bei intensiver Trocknung von schwefelsäurehaltigem Papier die zweibasische (d. h. in verdünnter Lösung zwei Wasserstoffionen erzeugende) Schwefelsäure einen sog. Halbester mit der Cellulose bildete.

Mit einfachen Worten, das eine saure Ende der Säure ist durch eine Kovalenzbindung mit der Cellulose verbunden, wobei das andere saure Ende als ionisierbare Säure reagiert.

Wir wissen auch nicht genau, wo sich die sauren Moleküle in der Cellulosefaser befinden. Offensichtlich sollte die aus der Luft absorbierte Säure auf der Außenseite der Faser liegen, aber da wir wissen, daß Säuren von einem Blatt Papier auf das andere wandern können, ist es sehr wahrscheinlich, daß sie von der Außenseite einer jeden Faser ins Innere wandern. Wir können mit Sicherheit annehmen, daß die bei der Papierherstellung benutzte Säure und die zum Schreiben verwendete saure Tinte innerhalb der Fasern sind.

Wir wissen, daß, wenn wir neue, praktisch reine Cellulose in chemischen Verfahren verwenden, wir Säure mit Wasser auswaschen können, und dies funktioniert perfekt, sogar, wenn die Cellulose 30 cm tief in einer dicken Schicht aus Cellulosepulver liegt. Jedoch fanden ein Kollege und ich vor fünfzehn Jahren heraus, daß, wenn wir eine solche Schicht aus altem, mechanisch zerkleinertem Holzschliffpapier herstellten und sie wieder pulverisierten, wir nicht die ganze Säure mit gewöhnlichem, heißem oder kaltem Wasser auswaschen konnten.

Cellulose hat eine besondere Beziehung zu Wasser. Unter normalen Bedingungen enthält sie etwa 8 % Feuchtigkeit, die nicht als Flüssigkeit, sondern in Form einzelner Wassermoleküle vorkommt, die zwischen den langen kettenähnlichen Cellulosemolekülen Brücken bilden und sie auseinander halten. Wenn Cellulosefasern mit Wasser gesättigt sind, haben die Molekülketten weite Zwischenräume und im Vergleich zu dem als trocken bezeichneten Zustand entsteht eine weitaus offenere Struktur, von der Säuren relativ leicht wandern können. Wenn wir versuchen, das ganze Wasser zu entfernen, rücken die einzelnen Cellulosemoleküle enger zusammen und bilden sogar Verzweigungen.

Schließlich möchte ich ein letztes Detail zu dem Bild hinzufügen, das ich versucht habe aufzumalen: wir müssen auch die einfache Tatsache beachten, daß, um eine Reaktion von zwei Molekülen oder zwei Ionen herbeizuführen, diese tatsächlich unter günstigen Umständen aufeinandertreffen und eine Verbindung herstellen müssen.

Ohne auf das Gebiet Helmut Bansas übergreifen zu wollen, lassen Sie uns kurz überlegen, was geschieht, wenn wir ein saures Blatt Papier mit einer Lösung aus Calciumhydroxid behandeln, indem wir es darin eintauchen.

Die Fasern lockern sich gut, das lösliche Material, das verdorbenen Leim enthält, sickert durch, die Säure trifft auf Alkali und wird neutralisiert, doch die lösliche Tinte sickert ebenfalls durch. Haben wir das Blatt erst einmal aus der Lösung genommen, müssen wir es trocknen, und da es durch das Wasser und durch das Alkali sehr gelockert wurde, ist es ziemlich empfindlich. Kurzum, wie erfolgreich die Entsäuerung auch sein mag, haben wir jetzt zwei Probleme. Wir verlieren vielleicht die Schrift, das wesentlichste Merkmal eines Dokuments, und wir haben ein sehr empfindliches Dokument.

Eine Möglichkeit, diese Probleme zu umgehen, ist die Anwendung jener elenden Flüssigkeit, nämlich Wasser, zu vermeiden.

Wie können wir eine Entsäuerung ohne Wasser durchführen? Wir haben ein bemerkenswert wirksames Repertoire, das sich – verflüchtigende Basen umfaßt, Basen, die in anderen Lösungsmitteln als in Wasser löslich sind und das, was wir metallorganische Verbindungen nennen, die potentielle Basen sind; diese können sich – verflüchtigend oder in nichtwäßrigen Lösungsmitteln löslich sein. Der allererste Hinweis, daß überschüssige Säure durch Entsäuerung ohne Wasser verringert werden könnte, kam ungefähr 1893 auf, als ein angesehenen englischer Chemiker, Sir Arthur Church, vorschlug, die Raphael-Kohlezeichnungen im Victoria und Albert Museum, die als sauer bekannt waren und deren Leinwand ebenfalls sauer war, von hinten mit einer Lösung aus Bariumhydroxid in Methanol zu besprühen. Aber hier greife ich vor, ich werde später darauf eingehen. Als ich meine Tätigkeit beim Forschungslabor des Britischen Museums aufnahm, benutzten wir mit großem Erfolg die Barrow-Methode der Entsäuerung, aber wir wußten sehr wohl, daß wir den beiden schon früher von mir erwähnten Problemen gegenüberstehen würden, und als Organiker mit Erfahrung im Umgang mit einem breiten Spektrum chemischer Probleme war ich bald sehr beschäftigt. In meinem zweiten Vortrag werde ich eine Möglichkeit, das Problem des empfindlichen Materials zu überwinden, darlegen.

Eines war mir klar: die Lösungen mußten praktikabel sein, die Materialien mußten leicht zu erwerben und in gewöhnlichen Werkstätten einsetzbar sein.

Ich begann, mit metallorganischen Verbindungen zu arbeiten, und zur gleichen Zeit beschäftigte sich Herr W. H. Langwell privat sowohl mit den Salzen starker Basen und schwacher Säuren als auch mit sich verflüchtigenden Basen.

Eine der preiswerten und leicht erhältlichen metallorganischen Verbindungen war Aluminiumisopropoxid. Da Aluminium eine sehr schwache Base ist, erwies sich dies bald als vollkommen nutzlos. Ich versuchte es dann mit Magnesiummethoxid, das zwar nicht unbedingt leicht im Handel zu erwerben, doch ziemlich einfach herzustellen ist, indem reines Magnesium in wasserfreiem Methanol aufgelöst wird.

Magnesium ist eine starke Base, die, einer Säure zugesetzt, eine Neutralisation bewirkt. Jedoch wird Magnesiummethoxid fast augenblicklich durch Wasser zerlegt und wie wir wissen, enthält Cellulose Wasser. Das Ergebnis war tatsächlich, daß mit Magnesiummethoxid behandeltes Papier häufig mit einer Schicht Magnesiumoxid überzogen ist, welche vermutlich die tiefergelegene Säure vor Neutralisation schützt.

Ich beschäftigte mich daraufhin mit den Verwendungsmöglichkeiten des Bariumhydroxid. Bariumhydroxid ist eine starke Base, in Methanol löslich und leicht zu einem relativ geringen Preis zu erwerben. Es wird nicht von dem Wasser, in dem es löslich ist, beeinflusst, und tatsächlich bildet es ohne Wasser keine Kristalle. Es reagiert ohne weiteres mit Kohlendioxid, so daß jede vorhandene überschüssige Menge bald zu unlöslichem, aber reaktivem Bariumcarbonat umgewandelt wird, eine dem Calciumcarbonat (Kalk) sehr ähnliche Mischung. Doch die uns beim Papier am meisten interessierende Säure ist Schwefelsäure, und Bariumsulfat ist sehr unlöslich.

Vor 30 Jahren arbeitete ich als Student einmal in den Ferien in einem analytischen Labor, und ich hatte Gelegenheit herauszufinden, was geschehen würde, wenn ich eine Maßanalyse an einer Lösung aus Schwefelsäure mit Bariumhydroxid ausführte. Ich erhielt keinen guten Endpunkt, und das Ergebnis war ungenau.

Für mich war dies ein Hinweis, daß Bariumhydroxid keineswegs eine ideale Substanz zur Neutralisation von Schwefelsäure ist, und später, als ich es tatsächlich benutzte, stellte sich seine Reaktion mit sehr saurer Tinte auf das Papier als sehr langsam heraus. Damals bearbeitete ich gerade eine Zeichnung von Piranesi, der eine scheußliche Tinte benutzte; das Papier hatte eine so stark verdorbene, mit Tinte bedeckte Stelle, daß sich darin ein Loch von der Größe meines Daumens befand. Ich war in der Lage, winzige Teilchen Papier loszulösen, um den Arbeitsverlauf zu testen und stellte fest, daß die Neutralisation Stunden dauerte.

Eine weitere Sorge war die scheinbare Veränderung des im Papier vorhandenen pH-Werts nach der Entsäuerung. Die erste Veränderung war natürlich die von sauer zu stark alkalisch.

Während der nächsten paar Stunden fällt der pH-Wert von ca. 10–11 auf etwa 8,5, dem normalen pH-Wert einer Suspension von Bariumcarbonat. Dies kann beschleunigt werden, wenn das Dokument in einem Behälter mit einem Klumpen festen Kohlendioxids gehalten wird. Eine weitere langsamere Veränderung setzt oft ein, manchmal bis zu einem pH-Wert unter 7, und dies ist anscheinend darauf zurückzuführen, daß die Bariumsalze der allerschwächsten Säuren mit dem atmosphärischen Kohlendioxid reagiert und Bariumcarbonat und die gelöste Säure bildet. Sogar so geringfügig säurehaltige Mischungen wie Phenol können den pH-Wert einer Suspension von Calciumcarbonat niederdrücken.

Diese Erfahrung gibt auch einen Hinweis auf einen Punkt, der trivial sein mag, aber es nicht unbedingt sein muß. Wir können den pH-Wert in einem vollkommen wasserfreien System nicht messen, und es ist in der Tat möglich, eine wasserfreie Mischung aus einer Säure und einem Alkali zu erhalten, die erst dann reagieren, wenn Wasser zugesetzt wird. Ich frage mich manchmal, ob bestimmte Methoden der Entsäuerung in diese Kategorie fallen. Die dazugehörigen physikalischen Systeme erschweren die Aufklärung des Problems wesentlich.

Wir haben noch mehr Probleme. Methanol ist toxisch und äußerst brennbar. Lösliche Bariumsalze sind toxisch, aber Bariumsulfat ist so unlöslich, daß es ruhig eingenommen werden kann. Bariumhydroxid ist nicht löslich in Äthanol, einem sehr viel weniger toxischen Lösungsmittel, das viel weniger brennbar ist als Methanol, aber das streng vom Fiskus überwacht wird.

Trotz dieser Mängel waren wir der Ansicht, daß diese Methode der Entsäuerung für die Eintragung in das Verzeichnis des Britischen Normenausschusses 4971:1973 akzeptabel genug war. Um ehrlich zu sein, hatten wir nichts Besseres verfügbar, das wir zur Verwendung in diesen Fällen, wo Entsäuerung wichtig war, aber Wasser nicht verwendet werden sollte, anbieten konnten. Ein solcher Fall war die Behandlung von Sir Isaac Newtons eigenem Exemplar der *Principia Mathematica* mit Durchschußblättern, das mit seinen eigenen Manuskriptnotizen in einer leicht löslichen, auf feuchtem Papier abfärbenden sauren Tinte versehen war.

W. H. Langwell nahm einen breiteren Bereich in Angriff, denn er war nicht nur an Entsäuerung an sich interessiert, sondern auch an einem kombinierten Laminierungs- und Entsäuerungsverfahren.

Er versuchte es ohne Erfolg mit Dampfphasenentsäuerung mit Ammoniak. Er führte dann Cyclohexylamincarbonat ein und verbesserte erfolgreich dessen

Verwendungsmöglichkeiten, obwohl mir nicht bekannt ist, in welchem Ausmaß es jetzt benutzt wird.

Cyclohexylamin ist eine Flüssigkeit, die bei Sättigung mit Kohlendioxid einen Festkörper bildet, der trotz des Namens kein echtes Carbonat ist, sondern ein Carbamat. Diese Substanz verflüchtigt sich ohne weiteres in der Luft und ist deutlich alkalisch. Durch Imprägnierung von weichen Papierseiten konnte das Material in die Mitte eines Buches geführt werden und durch die Seiten dringen. Wenn man damit Beutel füllte, konnte es in einen Karteikasten gelegt werden, um damit den Inhalt zu entsäuern. Während es möglich war, den Dampf in ein Buch zu führen, war die Karteikastenmethode nicht so erfolgreich. Es ist keineswegs einfach, ein Gas oder einen Dampf zwischen zwei Papierseiten zu führen, wie diejenigen, die Bücher ausräuchern müssen, sehr wohl wissen. Russische Arbeiter demonstrierten dies sehr hübsch, indem sie Pilze und Formaldehyd benutzten, aber das nur nebenbei bemerkt.

Es gab Probleme und Zweifel. Cyclohexylamincarbonat riecht abscheulich, und ich persönlich verabscheue es, damit arbeiten zu müssen. Es ist wie alle Amine keine starke Base, und daher müssen ihre Salze mit starken Säuren säurehaltig sein. Ich führte einen einfachen Versuch durch. Ich führte eine Maßanalyse an verdünnter Schwefelsäure mit Cyclohexylamin bis zum pH-Wert 7.00 aus, d. h. bis sie überneutralisiert war, dann ließ ich die Lösung etwas verdunsten, wonach der pH-Wert 4.0 betrug, mit anderen Worten, in einer einfachen Lösung wurde eine Neutralisation, aber keine Entsäuerung erzielt. Langwell behauptete, daß durch Cyclohexylamincarbonat neutralisiertes saures Papier in Wirklichkeit neutral blieb. Wenn das stimmt, muß die Base durch irgendeinen anderen chemischen Mechanismus als eine einfache Reaktion mit Säuren im Papier zurückgehalten werden.

Es ist bekannt, daß primäre Amine, Mischungen mit der Gruppe C—NH₂, mit Cellulose reagieren und gelbbraune Mischungen bilden, dies ist bei Cyclohexylamin leider der Fall. Es kann das Verblässen oder die Veränderungen organischer Farbstoffe fördern und manchmal umfaßt dies auch Eisengallustinte.

Das lauteste Argument dagegen kam von einer anderen Quelle; ein Argument, das zu unzähligen, endlosen Diskussionen über die Versuche, bei denen es entstand, geführt hat. Wenn Ratten übermäßig viel Natriumcyclamat erhielten, wurde möglicherweise eine sehr kleine Menge Cyclohexylamin auf eine solche Weise hergestellt, daß, wie man sagte, eine übermäßige Anzahl Tumore in den Ratten entstanden. Ich habe nicht vor, mich mit den Argumenten zu befassen, sondern erzähle lediglich, daß es sie gab und daß sie zu beträchtlicher Sorge Anlaß gaben.

Herr Langwell ist, wie alle älteren, erfahrenen Chemiker, sehr zynisch und

sagte, daß N. I. H. in Amerika sehr viel damit zu tun habe, und N. I. H. bedeutet: Nicht Hier Erfunden. Später benutzte er Diisopropylamin, ein sekundäres, Cellulose nicht verfärbendes Amin. Ein anderes, von Langwell benutztes Material war Magnesiumacetat. Die Theorie ist einfach, Magnesium ist eine starke Base und Essigsäure eine schwache sich verflüchtigende Säure, daher wird das Salz mit einer starken nichtflüchtigen Säure, Schwefelsäure, reagieren und Magnesiumsulfat bilden, ein neutrales Salz, und Essigsäure sollte sich verflüchtigen. Das Magnesiumacetat ist in Aceton löslich.

Langwell verarbeitete das Salz in einer Poly(vinylacetat)emulsion; Gewebe, das als laminierendes Material dienen sollte, wurde damit überzogen; dies wurde einige Jahre lang vielfach verwendet, doch neuere Materialien haben es verdrängt.

Magnesiumacetat ist nie akzeptiert worden. Santucci hat einige künstliche Alterungsproben durchgeführt, die zeigten, daß es nicht wirksam war, aber das Altern wurde eher unter feuchten als unter den üblichen trockenen Bedingungen durchgeführt, und bis Einigkeit darüber besteht, welche die richtigen Bedingungen für diese Tests sind, ist das Ergebnis eher als suggestiv und weniger als definitiv zu betrachten. Ich könnte Santuccis Meinung zitieren: die von uns empfohlene Lösung aus Bariumhydroxid sei zu stark.

Es gibt natürlich Argumente gegen die Verwendung von Magnesiumacetat. Eines davon ist absolut, und Sie sollten es sich merken. Unter keinen Umständen darf Magnesiumacetat für Dokumente verwendet werden, die in Berührung mit oder auch nur in die Nähe von metallischem Blei kommen. Dies wird außerhalb des Vereinigten Königreichs vielleicht kein echtes Problem sein, es sei denn, Sie zahlen, wie auch wir, Steuern für gewisse Urkunden, wobei die Zahlung durch einen aufgedruckten Stempel an einem durch das Dokument gezogenen Bleifaden quittiert wird.

Obwohl die erzeugte Essigsäure schließlich verdunstet, habe ich Dokumente gesehen, die zwölf Jahre nach der Behandlung mit Magnesiumacetat immer noch danach rochen. Ich finde dies nicht sehr befriedigend.

Viele Jahre, nachdem ich beschlossen hatte, keine weiteren Versuche mit Magnesiummethoxid zu machen, entwickelte Richard Smith in Amerika dafür neue Verwendungsarten. Er konnte das Material im Handel erwerben und benutzte es bei Lösungen mit Methanol und einem Chlorofluorokohlenstoff entweder als ein Aerosolspray oder in einer viel komplizierteren Apparatur, bei der ganze Bücher in eine geschlossene, dehydrierte Umgebung gebracht wurden.

Nun ist dies eine Erweiterung der üblichen Konservierungsarbeit, da es keine Apparatur ist, die der gewöhnliche Konservator, Leute wie Sie und ich und Ihre Kollegen in meinem Land, benutzen kann. Es ist Industriechemie im kleinen

Rahmen; die Apparatur ist für eine große Organisation wie z.B. eine Staatsbibliothek oder ein Archiv entwickelt worden, oder nach Smith kann sie nach Bedarf als mobile Einheit mit einem Expertenteam von Ort zu Ort gefahren werden.

Die Argumente gegen Magnesiummethoxid als starkes Dehydrierungsmittel sind wesentlich stärker, wenn gleich ein ganzes Buch damit behandelt werden soll, da die Dehydrierung gelinde gesagt eine unsanfte Behandlungsmethode ist. Ich kann dagegen keinen echten Einwand gegen die Benutzung von Richard Smiths System finden, wenn es um einzelne Blätter geht, aber ich würde es ablehnen, es für ganze Bücher zu benutzen. Eine Sache bereitet mir sehr viele Sorgen, und zwar die Tatsache, daß man von modernen Materialien behaupten kann, sie seien eigentlich dazu bestimmt, ein solches System wie Dr. Smiths zu diskreditieren, denn bei löslichen Kugelschreiber- und Füllertinten und schwarzen Druckfarbenmischungen aus organischen Farbstoffen statt aus Ruß wird es sehr schwer sein, ein Vermischen mit den zu benutzenden organischen Lösungsmitteln zu vermeiden. Die neuen, bei der handelsüblichen Buchbindung benutzten Klebstoffe werden ebenfalls eine Problemquelle darstellen.

Die Chemiker der Kongreßbibliothek entwickelten eine Modifikation der Magnesiummethoxidmethode, und diese kann wahrlich als Chemikerchemie und als außergewöhnlich elegant bezeichnet werden. Durch Behandlung des Magnesiummethoxid mit Kohlendioxid wird es in Methyl- (tatsächlich wahrscheinlich: Methoxyl-)magnesiumcarbonat umgewandelt, das viel weniger von Wasser angegriffen wird; eine Lösung in Methanol kann eine Verdünnung mit volumenmäßig etwa fünf Prozent Wasser vertragen. Da die Verwendung von Kohlendioxidgas unangenehm ist, nehme ich an, daß statt dessen festes Kohlendioxid, „Trockeneis“, benutzt werden kann.

Ich selbst habe diese Methode noch nicht angewendet, aber sie scheint mir außergewöhnlich vielversprechend und einen Versuch wert zu sein, wenn die Materialien erhältlich sind.

Das Barrow-Laboratorium in Richmond, Virginia, hat Morpholin als Dampfphasenentsäuerungsreagenz benutzt. Morpholin ist eine Flüssigkeit mit Siedepunkt 129° C, und bei dieser Methode wird sie in einem geschlossenen System, ähnlich dem des Dr. Smith, verwendet.

Das System sollte jedoch m.E. vor der allgemeinen Verwendung sehr gründlich studiert werden. Die Ergebnisse, die bisher erzielt wurden, sind anscheinend sehr gut, aber ist es bekannt, daß es Reaktionen zwischen Morpholin und Cellulose gibt, die der Klärung bedürfen.

Ich erwähnte bereits, daß Alkalien Cellulosefasern zum Quellen bringen, und Morpholin kann abgesehen von seiner Alkalinität ein sehr starkes Quellmittel für Cellulose sein. Die Vermutung, daß Morpholin sich sehr stark mit den

primären Alkoholgruppen in Cellulose (d. h. den $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen) verbinden kann, ist begründet. Cellulose ist, obwohl dies nach unserer Meinung kein großes Gewicht für die konventionelle Konservierungsbehandlung hat, teilweise kristallin.

Ich habe die Cellulosemoleküle als linear bezeichnet und als aus Parallelketten in den Fasern bestehend, aber dies ist eine zu starke Vereinfachung, auch wenn es zweckmäßig ist für die meisten unserer Überlegungen. Tatsächlich gibt es Faserlängen mit Molekülen, die in der regelmäßigen geometrischen Struktur, der Grundlage der Kristallinität, angeordnet, aber mit nichtkristallinen Bereichen durchsetzt sind, wo bestimmte Arten von Angriffen, insbesondere Oxidation, vorzugsweise vorkommen und Morpholin die kristallinen Bereiche unter bestimmten Umständen in nichtkristalline umwandeln kann. Kurzum, wir führen neue und unsichere Faktoren in das Entsäuerungsverfahren ein, und wie ich schon sagte, müssen diese sehr sorgfältig durchdacht werden.

Das letzte reine nichtwässrige Verfahren, das ich nennen möchte, ist die neue Zinkdiäthylmethode. Zinkdiäthyl ist ein Gas, das bei Vorhandensein von Säuren zersetzt wird und Zinkionen ergibt, die ganz deutlich basisch sind. Dies wäre eigentlich ein ideales Verfahren, denn wir haben ein Gas, das die Eigenschaft hat, in jede Spalte einzudringen und doch ein basisches Oxid genau dort hinterläßt, wo es gebraucht wird. Die Schwierigkeiten liegen im Verhalten von Zinkdiäthyl, denn es ist in der Luft selbsttätig brennbar, und die Bücher müssen daher in einem vollständigen Vakuum und bei ziemlich hoher Temperatur behandelt werden. Obwohl die Methode wirksam ist, macht sie den Einsatz einer sehr hochentwickelten Apparatur und von hochqualifiziertem Personal erforderlich.

Als ich es auf mich nahm, diesen Vortrag zu halten, dachte ich, daß es vor allem darauf ankäme, die Methoden nicht einfach aufzuzählen, sondern ihre relativen Vorzüge auseinanderzusetzen. Auch war mir bekannt, daß Helmut Bansa die wässrigen Methoden der Entsäuerung beschreiben würde, und wir waren uns beide darüber einig, daß, wenn alles andere gleich ist, die wässrigen Methoden doch die besseren sind. Wir können jedoch nicht immer wässrige Entsäuerungsreagenzien verwenden und haben eine Situation, in der wir die Regeln im Fall Heydon anwenden können.

1. Welche war die traditionelle Methode der Konservierung?

Antwort: Die Verwendung von verdünnten wässrigen Lösungen von Calciumhydroxid, Calciumcarbonat und Magnesiumbicarbonat.

2. Worin bestanden das Übel und die Schwäche, die in der traditionellen Methode nicht berücksichtigt wurden?

Antwort: Einige Tintensorten sind nur in Wasser löslich, einige in Alkalihydroxiden. Wenn wir altes Papier anfeuchten, wird es fleckig. Wir

können nicht ohne Risiko ein ganzes Buch in Wasser legen, da die Klebstoffe sich auflösen könnten und die Gefahr des Mikrobenbefalls besteht. Wasser braucht ziemlich lange bis zur Verdunstung, und es gilt sicherzustellen, daß während der Trocknung des Buches weder das Papier des Textes noch die Bindestruktur verzogen wird.

3. Welche neue Methode wurde vorgeschlagen?

Antwort: Indem wir die Verwendung von Wasser vermeiden, beseitigen wir die Probleme verschiedener Sorten wasserlöslicher Tinte. Wir vermeiden sowohl viele Flecken-, Verformungs- und Trocknungsprobleme als auch Schimmelbefall.

4. Welche sind die wahren Ursachen und wie beseitigt man sie?

Antwort: Hier müssen wir sehr gründlich überlegen.

Ich kenne nicht alle Gründe, die William Barrow dazu veranlaßten, wäßrige Lösungen zu verwenden, aber rückblickend können wir eine Liste aufstellen.

- Tradition; wir haben schon immer bei der Konservierung von Papier wäßrige Methoden benutzt, besonders das einfache Waschen und Leimen, das uns als wirksam bekannt ist.
- Die Lösungen sind preiswert und relativ leicht erhältlich.
- Die Lösungen sind ungefährlich.
- Abgesehen von ihrer säureneutralisierenden Wirkung scheinen Calcium- und Magnesiumverbindungen die chemische Stabilität von Cellulose zu erhöhen.
- Die Methoden und Materialien können von jedem verwendet werden, der die Papierkonservierung beherrscht.

Nun kommen wir zu den Nachteilen der nichtwäßrigen Methoden.

1. Wir verwenden völlig neue Methoden; unsere ganze Tradition der Archivkonservierung bestand darin, keine Risiken einzugehen.
2. Die Reagenzien sind teurer und nicht durch einfaches Drehen eines Hahns erhältlich; einige sind mit sehr teuren komplizierten Ausrüstungen verbunden, die von hochqualifizierten Technikern bedient und gewartet werden müssen.
3. Im großen und ganzen sind die zu verwendenden Materialien toxisch oder brennbar, oft beides, und können nicht auf der offenen Bank benutzt werden. Feuerfeste Abzüge sind erforderlich.
4. Wir sind nicht sicher, ob die Materialien, abgesehen von der Entsäuerung des Papiers, dieses tatsächlich verbessern werden.
5. Da es sich um chemische Verfahren handelt, bei denen ziemlich reaktionsfreudige Chemikalien verwendet werden, sind Kenntnisse erforderlich, die über die des einfachen Handwerkers hinausgehen.

Ich glaube, daß wir darüber hinaus mehr Tatsachen in Betracht ziehen müssen. Die meisten Arbeiten an den neuen Methoden sind in den Vereinigten

Staaten durchgeführt worden, wo sich die Probleme etwas von den unseren im Vereinigten Königreich und Europa unterscheiden. Dort ist durch die im Vergleich zu meinem Land meist höheren Lagertemperaturen, die im Vergleich zu unseren Beständen relativ geringe Anzahl von Manuskriptarchiven, den Mangel an Handwerkern wie Ihnen und unseren eigenen Staatsarchivrestauratoren, die größere Anzahl großer moderner Sammlungen in Bibliotheken, gekoppelt mit der amerikanischen Begeisterung für fortschrittliche Technik, eine Situation gegeben, die sich im Ausmaß sehr von unserer unterscheidet, eine wahrscheinlich anders geartete Situation, in vieler Hinsicht in einem anderen Maßstab, eine Situation, auf die andersgeartete Menschen mit einer anderen Anschauung reagieren.

Wir sollten, wie ich meine, nicht automatisch annehmen, daß alles Neue und Komplizierte immer richtig ist. Das Meinungsklima wechselt, wie auch das wirtschaftliche Klima, und Sicherheit, Schlichtheit, niedrige Kosten und niedriger Energieverbrauch können sehr wohl die entscheidenden Faktoren bei der Übernahme neuer Verfahren sein. Persönlich bedauere ich dies nicht. Der „Silicon-Chip“ versorgt uns vielleicht mit besseren Handwerkern.

Wann sollten wir nichtwäßrige Methoden der Entsäuerung anwenden? Ich würde sagen, wenn der chemische Zustand des Materials die Verwendung von Wasser verbietet und vorausgesetzt, daß wir sie gefahrlos anwenden können. Sie kennen die Ellis-Jenkinson-Regeln als solche vielleicht nicht, aber ich bezweifle nicht, daß Sie sie verstehen und befolgen.

Sie lauten:

1. Bei keiner Restaurierung darf der Wert des Dokuments als Zeugnis wie auch immer vernichtet, gemindert oder verändert werden.
2. Kein Verfahren darf benutzt werden, das die Materialien, aus denen das Dokument besteht, irgendwie beschädigt oder verschlechtert.
3. Das Verfahren sollte in keiner Weise irgendwelche nachfolgenden für das Dokument möglicherweise notwendigen Behandlungen behindern.
4. Das Verfahren sollte das ästhetische Aussehen des nichtarchivalischen Materials auf keine Weise beeinträchtigen.
5. Das Verfahren sollte wieder umkehrbar sein.
6. Keine chemische Substanz darf benutzt werden, die bei Lagerung des Dokuments, Benutzung oder Berührung unter normalen Bedingungen die Personen bei der Arbeit mit dem Dokument in irgendeiner Weise vorübergehend oder dauerhaft schädigen könnte.

Ich gestehe, daß ich für die letzte Regel verantwortlich bin.

Wenn Sie einige Minuten überlegen, werden Sie feststellen, daß ich Ihnen damit Ideale genannt habe, die man anstreben sollte. Ich habe die Gedankenrichtungen gezeigt, mit deren Hilfe Sie Ihre Entscheidungen treffen können, und ich

habe Ihnen einige Fakten gegeben, die Sie als logische Subjekte und Objekte benutzen können. Ich kann Ihnen die Entscheidung nicht abnehmen, aber ich kann Sie mit zwei tröstenden Gedanken verlassen. Erstens, was auch immer Sie tun, es wird in den Augen anderer falsch sein. Zweitens, „Gesetze wurden gemacht, damit starke Menschen sie brechen können“.