

Gerhard Banik, Herbert Stachelberger, Franz Mairinger
Institut für Farbenlehre und Farbenchemie, Akademie der
Bildenden Künste, Wien

KUPFERFRASS - UNTERSUCHUNGEN ZUM CHEMISMUS - FOLGERUNGEN
FOR DIE RESTAURIERUNG.

Einleitung

Die Ursachen des Phänomens "Kupferfrass" beruhen auf einer komplexen Überlagerung verschiedener Vorgänge, zu denen neben der natürlichen Alterung von Papier und Pergament die chemische Zusammensetzung der Kupferpigmente bzw. von Metallauflagen sowie verschiedene Umweltparameter eine Rolle spielen. Zusätzlich verursachen eisenhaltige Tinten ähnliche Degradationserscheinungen. Im Fall von Papier als Bildträger ist die Art der Leimung und der Füllstoffgehalt des Papiers von grosser Bedeutung.

Der Naturwissenschaftler, der sich in enger Kooperation mit dem Restaurator mit der Analyse dieser Schadensfälle auseinandersetzt, bewegt sich in Grenzgebieten. Ziel seiner Arbeiten muss es sein, den Chemismus des Schadensprozesses soweit aufzuklären, dass Möglichkeiten für eine sinnvolle konservatorische Behandlung im Sinne zumindest einer Verlangsamung des Schadensfortschrittes eröffnet werden. Im speziellen Fall stösst er auf eine für ihn sehr unbefriedigende Literatursituation. Zum Problembereich der Abbauprozesse, denen Cellulose bzw. Papier durch verschiedene Schwermetallionen unterliegen, sind die Angaben in der Literatur widersprüchlich. Bezüglich der Degradation von Pergament durch Kupferpigmente, Metallauflagen oder Tinten, finden sich keine Anhaltspunkte in der Literatur.

Dazu kommt, dass Untersuchungen an geschädigten Kunstwerken nicht unter den dem Chemiker geläufigen Bedingungen der beliebigen Wiederholbarkeit von Versuchen unter definierten Bedingungen stattfinden, sondern sozusagen aus einer ex post Position heraus, in der man ein Objekt in die Hand bekommt, von dem die chemische Zusammensetzung der verwendeten Materialien und der zeitliche Ablauf

der eingetretenen Veränderungen zumeist unbekannt sind.

Die Untersuchungsverfahren, die zur Analyse des Problems Farbfrass oder Tintenfrass angewendet werden können, entstammen dem Instrumentarium der chemischen Analytik. Die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden ist allerdings stets bezüglich des erzielbaren Informationsgehaltes zu prüfen. Die erste Aufgabe liegt darin, und hier zeigt sich die Notwendigkeit einer guten Zusammenarbeit mit dem Restaurator, unter Kenntnis der Maltechnik Hypothesen zum Verlauf von beschleunigten Alterungsphänomenen und Degradationsprozessen aufzustellen. Diese Hypothesen sind durch Analysen am Objekt sowie durch Simulationsversuche zu verifizieren, sodass ein Chemismus des Schadensprozesses rekonstruiert werden kann, der dann die Basis für eine konservatorische Massnahme ist. Die Umsetzung der Ergebnisse in die restauratorische Praxis kann wiederum nur in einer sehr intensiven Kooperation mit dem Restaurator geschehen. Es erscheint aber notwendig, die erarbeiteten konservatorischen Methoden auf ihre Wirksamkeit zu überprüfen, damit sichergestellt ist, dass die vorgeschlagenen Massnahmen tatsächlich den theoretischen Überlegungen gerecht werden.

Mögliche Ursachen für die destruktive Wirkung von Kupferpigmenten

Die bekanntesten Vertreter der in der manuellen Graphik verwendeten grünen Kupferpigmente sind Malachit und Grünspan. Allerdings findet sich in der maltechnischen Literatur eine Anzahl von Rezepten zur Herstellung kupferhaltiger Grünpigmente, die die Entstehung komplizierter Gemische verschiedener basischer Kupfersalze erwarten lassen (1-8). Eine Übersicht über die in den Quellen angegebenen Rezepturen wurde von O. Wächter in seiner Arbeit "De Viridi" gegeben (5). Bei den bisherigen Untersuchungen konnten auch tatsächlich einige basische Kupfersalze recht komplizierter Zusammensetzung nachgewiesen werden (Tab. 1) (6, 7). Es scheint kein Zufall, dass die in der Tabelle zusammengestellten, z. T. ungewöhnlichen und auf eine Veränderung der ursprünglichen Pigmente hindeutenden Kupferverbindungen hauptsäch-

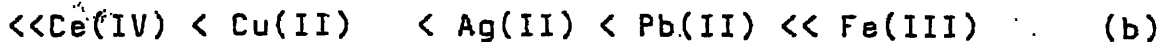
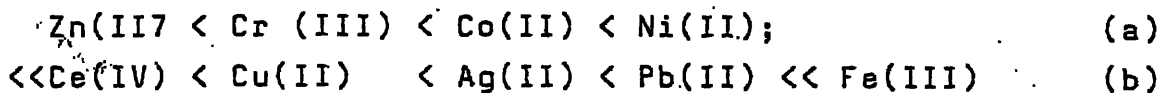
lich in Objekten der Graphik oder der Wandmalerei, aber kaum in Gemälden gefunden werden konnten. In der Literatur (6) wird dazu die Vermutung geäußert, dass die ursprünglichen Pigmente durch negative Umwelteinflüsse verändert wurden. Es ist allerdings auch naheliegend zu vermuten, dass solche Veränderungen auf Reaktionen des Pigments mit den Bildträgermaterialien Papier und Pergament zurückzuführen sind. Das Schadenbild ist jedenfalls sehr uneinheitlich. Es gibt eine Anzahl grüner Kupferpigmente, die keine Schädigung des Bildträgers verursachen, wobei die Bindemittelkonzentration in der Malschicht eine offensichtlich ganz entscheidende Rolle spielt. Weiters gibt es Fälle, bei denen die Degradation des Bildträgers durch Anwesenheit von Spurenelementen oder Ausmischungen mit anderen Pigmenten verhindert wird. In der Restaurierungsliteratur wird die Vermutung geäußert, dass der Kupferfrass auf die Anwesenheit saurer oder ätzender Verbindungen zurückzuführen ist (8-10). Diese Vermutung lässt sich allerdings mit der Tatsache nicht vereinbaren, dass eine Neutralisierung des Papiers zu einer Inhibierung des Schadensprozesses nicht ausreicht. Malachit gilt als nicht schädigendes Kupferpigment. Es finden sich aber auch Beispiele für eine Degradation der Bildträger durch Malachit und Azurit, wobei ungünstige Umwelt- und Klimabedingungen, besonders Feuchtigkeit, Lichteinfluss und Anwesenheit von SO_2 schadenauslösend wirken (11).

Von grosser Bedeutung erscheinen Untersuchungen zur Wirksamkeit verschiedener Schwermetallionen, besonders von Eisen und Kupfer beim Abbau von Cellulose und Papier. In der Papiertechnologie ist die degradierende Wirkung dieser beiden Elemente auf die Cellulose ein häufig diskutiertes Problem. Vorausgeschickt werden soll, dass Cellulose als organisches Material einer natürlichen Alterung durch Oxidationsprozesse unterliegt. Die natürliche Alterung wird durch Feuchtigkeit beschleunigt, es bilden sich Karbonyl- und Karboxylgruppen, von denen angenommen wird, dass sie zum Abbau der Cellulose bedeutend beitragen. Trotzdem herrscht

Über den Mechanismus der Abbauerscheinungen von Cellulose durch natürliche Alterung keine völlige Klarheit (12-15). Die Anwesenheit von Schwermetallionen kann den oxidativen Abbau von Cellulose und die daraus resultierende Versprödung des Papierses ganz ausserordentlich beschleunigen. Zweifelsfrei ist, dass Feuchtigkeit für die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend ist. Der Einfluss der Schwermetallionen auf das Reaktionssystem wurde zur Klärung des oxidativen Abbaues von Alkalicellulosen häufig untersucht. In Gegenwart von Alkalihydroxiden und Schwermetallionen wird Cellulose leicht durch molekularen Sauerstoff nach einem radikalischen Mechanismus oxidiert. Im Fall von Kupfer als Schwermetallionen ist die Abbaugeschwindigkeit sehr wahrscheinlich abhängig von der Bildung eines instabilen Kupfer-Cellulose-Komplexes (16,17).

Im sauren Milieu wird Cellulose durch Kupferacetat (pH der ges. Lösung 3,6) oxidativ abgebaut. Eine wichtige Rolle dürfte das Sorptionsvermögen der Cellulosefaser für Kupferionen spielen, das bei Zunahme der Karboxylgruppen im Cellulosemolekül ansteigt. Hier ist zusätzlich anzumerken, dass Kupferacetat wesentlich besser von der Cellulosefaser sorbiert wird als andere Kupferverbindungen (18, 19).

Schliesslich ist noch die Wirksamkeit verschiedener Schwermetalle als Photosensibilisatoren gegenüber Cellulose zu nennen. Nach Arbeiten von Hon (20) kann man verschiedene Schwermetalle nach ihrer Wirksamkeit in zwei Gruppen einteilen:



Bei Bestrahlung mit Licht (Wellenlängen > 340 nm), wie es in Bibliotheksräumen vorkommt, können diese Schwermetalle radikalische Abbaumechanismen am Cellulosemolekül auslösen. Auch dieser Abbauprozess wird durch Feuchtigkeit beschleunigt.

Wesentlich unübersichtlicher stellt sich die Problematik der

Degradationserscheinungen bei Pergamenten dar. Pergament ist ein für die Chemiker nur wenig definierter Begriff. Es handelt sich um eine ungegerbte, speziell behandelte tierische Haut, die hauptsächlich aus Kollagen besteht und wegen der Kalkätscheren mit einer alkalischen Reserve versehen ist. Pergamente werden durch kupferhaltige Pigmente durch Eisengallustinten aber auch fallweise durch Metallaufgaben wie z.B. Silber, bis zur Perforation angegriffen. Über die Reaktionsfähigkeit von Schwermetallionen gegenüber Pergament ist nichts bekannt. Untersuchungen aus der Biochemie oder Medizin zu Abbaureaktionen verschiedener Proteine durch Schwermetallionen lassen sich auf den Spezialfall Pergament zumeist nicht sinnvoll übertragen. Das bedeutet, dass der eigentlichen Schadensanalyse eine chemische Charakterisierung der Pergamente vorangehen muss und deren Reaktionsfähigkeit gegenüber Schwermetallionen zu bestimmen ist.

Der Hauptbestandteil des Pergaments, das Kollagen, besitzt eine fibrilläre Struktur, die durch intermolekulare Quervernetzungen stabilisiert ist. Die Proteinketten sind kovalent durch von Lysin und Histidin ausgehende Bindungen vernetzt. Diese bilden ein molekulares Gerüst, das gegen äussere Einwirkungen sehr beständig ist. Die Bindungen sind zum Teil reduzierbar und lassen sich z.B. mit NaBH_4 unter milden Bedingungen reduzieren (21).

Im Gegensatz zu den meisten natürlichen Proteinen enthält die Mehrzahl der reifen Kollagene keine Disulfid-Brückenbindungen. Bei Untersuchungen an Pergamentproben konnte hingegen die Existenz solcher Disulfid-Brückenbindungen nachgewiesen werden. Es gibt Hinweise, dass die für die Strukturhaltung von Gerüstproteinen wichtigen Disulfid-Brückenbindungen durch Redoxprozesse an Schwermetallionen gesprengt werden. Zusätzlich sind im Pergament Bindegewebsanteile enthalten, in denen saure Mucopolysaccharide kovalent an Proteine gebunden sind. Die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen gegenüber Schwermetallionen und ihr Einfluss auf das Reaktionssystem sind ebenfalls zu klären.

Im Zuge des Schadenverlaufes wird die fibrilläre Struktur des Pergamentes zerstört, wie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen konnten (22). Es müssen somit entscheidende Veränderungen in der Struktur der vorhandenen Proteinmoleküle auftreten.

Eine der Ursachen der durch Schwermetallionen wie Kupfer verursachten Zerstörungen von Papier und Pergament dürfte demnach in Redoxvorgängen am Schwermetallion und Ladungsübertragungen auf das Substrat zu suchen sein.

Untersuchungsergebnisse:

Die hier diskutierten Resultate beziehen sich nur auf die Schädigung von Kupferpigmenten und kupferhaltigen Metallauflagen auf den Bildträger Papier. Auf die Untersuchungsmethodik wird im einzelnen nicht eingegangen, sie kann den einschlägigen Veröffentlichungen entnommen werden (23-27). Die naturwissenschaftliche Charakterisierung des Schadenphänomens macht sowohl die Analyse von Veränderungen des Pigmentaufstriches wie auch des Papierträgers notwendig.

1. Pigmentanalyse

Die in den Originalproben identifizierten Kupferverbindungen sind in Tabelle I zusammengefasst. Neben Grünspan und Malachit konnte ein basisches Kupfersulfat (Langit) und ein basisches Kupferchlorid (Cu 55%, Cl 15-16%) identifiziert werden. Zwischen dem Auftreten von basischen Kupferchloriden und dem Schädigungsgrad konnte allerdings kein Zusammenhang festgestellt werden. Hingegen liess sich feststellen, dass mit zunehmendem Schädigungsgrad eine Verringerung des Kupfergehaltes der restlichen Pigmentpartikel einhergeht und gleichzeitig eine deutliche Zunahme des Kupfergehaltes im Papiervlies nachzuweisen ist. Interessant war die Feststellung, dass in allen Fällen, in denen ein höherer Magnesiumgehalt in der Malschicht nachzuweisen war die Schädigung deutlich geringer ausgeprägt war, oder gar nicht auftrat. Bei der Untersuchung von Metallaufgaben, die als Ver-

goldungsimitationen in der Buchmalerei fallweise Verwendung fanden und ebenfalls zu Schädigungen des Papierträgers führen, liessen sich die Metalle als Messinglegierung identifizieren. Schadensauslösend scheint eine Korrosion der Kupferlegierung zu sein, die zunächst zu einer Vergrünung des Papierträgers unter der Metallaufgabe führt. Die Analyse der Korrosionsprodukte zeigte, dass es sich um basisches Kupferkarbonat handelt, deren Zusammensetzung allerdings nicht ganz exakt bestimmt werden konnte.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Kupferverbindungen die bisher in graphischen Kunstwerken identifiziert werden konnten.

Verbindung	Formel	Datierung der Objekte	Liter
Neutraler Grünspan	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16. Jh.	(7)
Malachit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	15., 16., 18. Jh.	(6)
Para-Atacamit	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	11.-15. Jh.	(6)
Kupferchlorid (nicht identifiziert)	Cu: 55%, Cl: 15-16%	16. Jh.	(23)
Gerhardtit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	15.-16. Jh.	(6)
Pseudo-Malachit mit Chalconatronit	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	12.-16. Jh.	(6)
Langit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16. Jh.	(11)
Kupfergrün (nicht identifiziert)	Cu < 20%	16. Jh.	(23)
Basisches Kupferkarbonat (nicht identifiziert) Korrosionsprodukt einer Metallaufgabe	Cu > 50%	16., 18. Jh.	(26)

2. Untersuchungen des Papierträgers

Für die Betrachtung der Abbauphänomene am Papierträger ist die Messung des pH-Wertes von grosser Bedeutung, vor allem deshalb, weil häufig die Acidität als Ursache für den Kupferfrass angeführt wurde. Die Probleme bei der Bewertung der Messdaten von pH-Messungen an Papieren wurden anlässlich der letzten IADA-Tagung von Krause (28) deutlich gemacht. pH-Messungen an der Oberfläche pigmentierter Papiere, wie sie an den kupferfrassgeschädigten Objekten vorgenommen werden mussten, sind sicherlich problematisch und müssen sehr kritisch interpretiert werden. Die erhaltenen Messdaten ergaben unter Beachtung der durch die Messmethode gegebenen Einschränkungen keine Hinweise für die Anwesenheit von Säure im Papierträger. Die bemalten, z.T. geschädigten Partien weisen einen schwach höheren pH-Wert (pH 5,5 - 6,5) auf als das nicht bemalte Papier (pH 4,5 - 5).

Das morphologische Erscheinungsbild der Papierfasern bei Proben aus geschädigten Objekten zeigte nur selten gravierende Veränderungen, etwa in Form zerklüfteter Oberflächen oder Fibrillierungen der Fasern. In Anschnitten der Fasern, bei denen die Längs- und Querschnitte der Papierfasern sichtbar gemacht werden konnten, liessen sich hingegen weitestgehende Degradationserscheinungen im Faserinneren nachweisen. Offensichtlich findet der Abbau der Papierfasern vom Lumen her statt. Die geschädigten Fasern wiesen einen relativ hohen Kupfergehalt im Faserinneren von 8-10% Cu. Es scheint daher wahrscheinlich, dass Kupferverbindungen, wie Kupferacetate, die von der Cellulosefaser gut sorbiert werden, den Schadensprozess bevorzugt auslösen können. Fasern aus unbemalten Partien zeigten diese Schädigungen nicht. In guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der morphologischen Untersuchungen befanden sich die Bestimmungen des Polymerisationsgrades der Cellulose von Papierproben originaler Objekte. Proben aus unbemalten Partien wiesen einen Polymerisationsgrad um 200 auf, der noch brauchbare Festigkeiten des Papierträgers erwarten lässt. Demgegenüber war der Polymerisationsgrad von Proben aus degradiertem Papier mit 60-80 ausserordentlich niedrig.

Im Papiervlies stark degradierter Proben konnte Cu^{1+} neben Cu^{2+} nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schliessen, dass eine Reduktion der ursprünglich als Pigment verwendeten Kupfer-II-Verbindung unter oxidativer Veränderung der Cellulose stattgefunden haben kann. Als Erklärung dafür bieten sich zwei Reaktionsprozesse an:

- a. Der oxidative Abbau von Kohlehydraten durch Kupferacetat, eine Reaktion die im sauren Milieu stattfindet (pH einer ges. Kupferacetatlösung 3,6) (18).
- b. Der oxidative Abbau von Cellulose im alkalischen Milieu in Gegenwart von Cu^{2+} . Bei diesem Reaktionsverlauf müssen reduzierende Kohlehydrate entstehen, die im alkalischen Milieu mit den vorhandenen Kupfer-II-Ionen nach der bekannten Fehling-Reaktion reagieren.

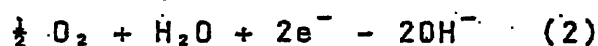
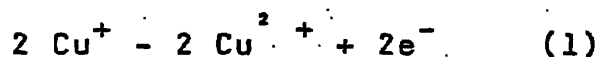
In Originalproben konnten die Reaktionsprodukte einer alkalische Abbaureaktion eindeutig nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse zeigt Abbl. Mehrere Proben von Originalobjekten ergaben gleiche Resultate. Es scheint somit erwiesen zu sein, dass mit der von Kupferpigmenten verursachten Zerstörung von Papier eine Fehling'sche Reaktion einhergeht, die von anderen Auswirkungen abgesehen entscheidend zur intensiven Verbräunung des Papierträgers im Verlauf des Schadensprozesses beitragen dürfte.

Chemismus der Degradationsreaktion

Was lässt sich aus diesen kurzgefassten analytischen Daten bezüglich der chemischen Ursachen des Kupferfrasses aussagen? Folgende wesentliche Fakten seien noch einmal genannt:

1. Der pH-Wert des Papiers im Bereich der durch Kupferpigmente verursachten Schädigungen liegt nahe dem Neutralpunkt.
2. Der Polymerisationsgrad der Zellulose ist ausserordentlich niedrig.
3. Produkte einer alkalischen Abbaureaktion der Cellulose sind nachweisbar, also muss zumindestens der letzte Reaktionsschritt in einem alkalischen Milieu ablaufen.

Nach diesen Erkenntnissen kann der Abbaureaktion kein reiner Säuremechanismus und kein reiner Oxidationsprozess zugrunde liegen. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Degradation von vorneherein in einem alkalischen Milieu beginnt, weil nach den Quellenschriften Pigmente häufig sauer (z.B. mit Wein (1)) aufgetragen werden, oder das Kupferpigment wie z.B. Grünspan sauer reagiert. Es ist somit vorstellbar, dass es zunächst zu einem oxidativen Abbau der Zellulose im sauren Milieu kommt. Bei dieser Reaktion tritt bereits eine Verringerung des Polymerisationsgrades der Zellulose ein. Im Verlauf der Reaktion wird aus dem Kupferpigment Cu_2O gebildet, das in Gegenwart von Feuchtigkeit und Sauerstoff unbeständig ist und gemäss Gleichung 1 und 2 reagieren kann.

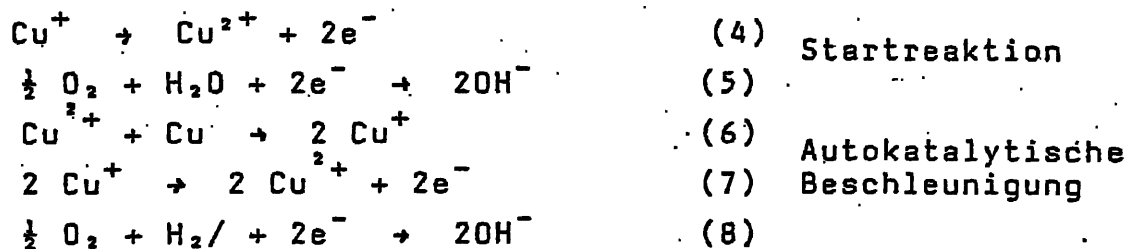


Dabei tritt ein Anstieg des pH-Wertes ein. Möglicherweise entsteht lokal Alkalihydroxid. Es erscheint daher als zweiter Reaktionsschritt eine durch Kupfer katalysierte radikalische Autoxidation der Zellulose in einem lokal alkalischen Milieu, als wahrscheinlich. Die Bildung von Alkalihydroxid in Cellulosefasern im Verlauf derartiger Redoxprozesse wurde von Bell und Gibson (29) überzeugend nachgewiesen. Bei der Oxidation der Zellulose bilden sich reduzierende Kohlehydrate, die gemäss der Fehling'schen Reaktion mit Cu^{2+} weiter reagieren. Gleichung 3 beschreibt diesen Reaktionsverlauf. Die Abbauprodukte dieser Reaktion konnten in den Originalproben mehrfach nachgewiesen werden.



Ein ähnlicher Mechanismus liegt der Schadwirkung korrodierender kupferhaltiger Metallauflagen zugrunde. Zunächst kann angenommen werden, dass bei ausreichender Feuchtigkeit Cu^{2+} aus dem Metall in Lösung geht. Dies führt zu der Vergrünung des Papierträgers unter der Metallaufgabe. Bei Anwesenheit von metallischem Kupfer oder Messing wird die Korrosion der Metallaufgabe

autokatalytisch beschleunigt. Kupfer ist in der Lage, Sauerstoff bei Anwesenheit ausreichender Feuchtigkeit zu depolarisieren, wodurch es zur Bildung von OH^- Ionen kommt. Die Gleichungen 4 - 8 beschreiben den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf.



Bei Gegenwart von Alkalisalzen kommt es durch die Oxidation des Metalls lokal zur Bildung von Alkalihydroxid. Es ist daher die Annahme zulässig, dass in diesem Fall ein oxidativer Abbau der Zellulose im lokalalkalischen Milieu durch die Korrosion der Kupferlegierung stattfindet. Diese Reaktion ist verantwortlich für die Versprödung des Papierträgers und sie verläuft mit Sicherheit so lange, wie ausreichend Feuchtigkeit und unkorrodiertes Metall auf dem Papier vorhanden ist. Zusätzlich reagiert das Cu^{2+} gemäss Gleichung 3 unter diesen Bedingungen ebenfalls nach einem Fehling'schen Reaktionsmechanismus. Auch diese Reaktion erfährt bei Anwesenheit einer genügenden Menge Feuchtigkeit eine Beschleunigung durch die Rückreaktion von Cu^{1+} in Cu^{2+} analog den Gleichungen 7 und 8.

Schlussfolgerungen für restauratorische Massnahmen

Die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse erlauben aus der Sicht des Naturwissenschaftlers einige grundsätzliche Folgerungen für die konservatorische Behandlung der durch Kupferpigmente verursachten Schädigungen graphischer Objekte (30):

1. Zunächst ist es wichtig festzustellen, dass der Abbau von Cellulose durch Kupferionen von Feuchtigkeit stark beschleunigt werden kann. Besonders gefährlich ist eine nennenswerte Feuchtigkeit bei Vorhandensein kupferhaltiger Metallaufgaben als Vergoldungsimitationen, da die beschriebenen Korrosionsprozesse, die die Destruktion des Papierträgers verursachen, nur in Gegenwart von Feuchtigkeit ablaufen können. Es ist daher notwendig, die gefährdeten Objekte unter kontrollierten klimatischen Bedingungen zu verwahren.
2. Die Abbauprozesse werden durch Lichteinstrahlung sowie durch SO_2 -Einwirkung stark beschleunigt. Durch Lichteinstrahlung können photokatalytische Prozesse ausgelöst werden. In Gegenwart von SO_2 und Feuchtigkeit in der Atmosphäre zeigen auch Pigmente wie Malachit und Azurit eine Schädigung auf dem Bildträger Papier. Daher sind alle Objekte grundsätzlich von starker Lichteinstrahlung sowie vor SO_2 -Einwirkung zu schützen.
3. In jedem Fall ist das Einbringen von Magnesiumionen in die Malschicht und das Papiervlies wünschenswert. Magnesium verlangsamt nachweislich das Fortschreiten des Kupferfrasses. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei Ausmischung der Grünpigmente mit magnesiumhaltigem Weisspigment (Dolomit) nur geringe Schädigungen auftreten.

Die Wirksamkeit von Magnesiumionen bei der Inhibierung der durch Schwermetalle ausgelösten Depolimerisierungsreaktionen von Cellulose wurde von Gilbert et a. (31) auf eine Inaktivierung der Schwermetallionen durch Komplexbildung zurückgeführt. Im alkalischen Milieu, in dem Hydroxysäuren und Produkte einer alkalischen Abbaureaktion der Kohlehydrate vorliegen, bildet Magnesium vermutlich stabile Komplexe mit Schwermetallionen. Dies scheint insbesondere bei Anwesenheit von Eisenionen der Fall zu sein, sodass angenommen werden kann, dass bei Tintenfrass-schäden der Schadensfortschritt zumindest verlangsamt werden kann. Für Kupfer ist die Existenz dieser Komplexe nicht eindeutig bewiesen. Eine Schutzwirkung von Magnesiumkarbonat, bei dem durch Kupferionen ausgelösten oxidativen Abbau der Cellulose konnte durch Untersuchungen von Williams et al. (32) nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 2 dargestellt. Gemäss den Arbeiten von Williams und nach den Analysedaten eigener Untersuchungen an Originalobjekten besitzen Calciumverbindungen diese Schutzwirkung nicht.

4. Eine Reaktion zwischen der Cellulose und dem Kupferpigment kann nur dann erfolgen, wenn ein direkter Kontakt zwischen dem Pigmentkorn und der Papierfaser besteht. Bei bindemittelreichen Malschichten wird Kupferfrass kaum beobachtet, vermutlich deswegen, weil das Bindemittel die Pigmentkörner völlig umschliesst und somit keine Möglichkeit für Reaktionen zwischen Zellulose und dem Kupferpigment besteht. Aus diesem Grund ist es wünschenswert eine Zwischenschicht zwischen Malschicht und Papierträger einzubringen, die einen direkten Kontakt unterbricht, und somit die Abbaureaktionen an der

Cellulose verhindert.

Für die Praxis des Restaurators lässt sich daher eine Nachleimung des geschädigten Papiers mit organischen niedrigviskosen Bindemitteln empfehlen. Hierfür würde sich beispielsweise MC 25, MC 40 oder Hydroxypropylcellulose (Klucel) eignen, wobei letzteres eine Behandlung in nichtwässrigen Systemen gestattet. Niedrigviskose Produkte durchdringen das Faservlies gut und unterkriechen die Pigmentschichte. Es lässt sich damit zumindest teilweise eine Isolierschicht zwischen dem Pigment und dem Bildträger erreichen. Gleichzeitig wird eine Wiederfestigung bereits geschädigter Papierfasern möglich, die fast ebenso gut ist wie die durch hochviskose Cellulosen (z.B. MC 400) erreichbare Festigung. Die Verbesserung der Festigkeitswerte an Standardproben sind für MC 25 und MC 40 in Abbildung 3 dargestellt. Ein weiterer Vorteil des Nachleimens mit niedrigviskosen Cellulosederivaten liegt darin, dass dadurch die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Umwelt gebremst wird und somit eine Schutzwirkung im Sinne des Punktes 1 gegeben ist. Die Produkte lassen sich mit Magnesiumbikarbonat kombinieren, so dass im Zuge der Nachleimung und Wiederfestigung des Papierträgers gleichzeitig ein Inhibitor für den Schadensprozess in das System eingebracht wird.

Die Behandlung sollte möglichst im Vakuum vorgenommen werden, um eine vollständige Verdrängung der Luft aus dem Papiervlies sowie eine bessere Anreicherung des Bindemittels zwischen Pigment und Papier zu erzielen. Bei Anwendung von Festigungsmitteln im wässrigen System empfiehlt sich als Trocknungsmethode die Gefriertrocknung, da auf diese Weise der Zwischenfilm rasch stabilisiert wird. Ein zu langes Quellen des Faservlieses und die damit verbundene Gefahr eines Abhebens der Pigmentschichte kann so vermieden werden.

Bei Objekten, die eine Behandlung im wässrigen System nicht zulassen, empfiehlt sich die Anwendung von Hydroxypropylcellulose (Klucel) ebenfalls unter Zusatz von Magnesiumbi-

karbonat. Dieses Material ist sowohl in Wasser unterhalb von 40° wie auch in vielen polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Lösungen von Klucel wurden bei wasserempfindlichen Objekten bereits mit Erfolg angewendet. Die Wirkung ist gut im Sinne der Schlussfolgerungen. Optische Veränderungen der Objektoberfläche sind nicht feststellbar. Eine Kombination mit Inhibierungsmitteln wie Methylmagnesiumkarbonat ist bei der Verwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel möglich (33).

Zur Stabilisierung von Tintenfrassschäden und Kupferfrassschäden wird von W. Wächter (34) vorgeschlagen, die geschädigten Papiere zu spalten. Nach dem Einsetzen eines neuen Kernmaterials wird dem Klebstoff für die Innenverklebung (Cellulosederivate) Calcium- und Magnesiumkarbonat zugesetzt. Sofern eine gute Verteilung von Magnesiumkarbonat unter den farbfrassgeschädigten Partien des Objektes gegeben ist, handelt es sich hier vom Standpunkt des Naturwissenschaftlers aus gesehen, um eine sinnvolle und dauerhafte Konservierungsmassnahme. Das Urteil in welchen Fällen dieser Eingriff in ein zu restaurierendes Objekt verantwortbar ist, muss aber letztlich dem Restaurator überlassen werden.

Abschliessend sollen noch einige Bemerkungen zur Behandlung farbfrassgeschädigter Objekte in wässrigen Systemen gemacht werden. In der restauratorischen Literatur werden fallweise Bleichungen der durch den Kupferfrass verbräunten Papierteile vorgeschlagen (35, 36). Zumeist handelt es sich um Bleichungen mit H_2O_2 -Äthergemischen bzw. H_2O_2 -Lösungen. Vom Einsatz der Mischungen von H_2O_2 mit Äther ist wegen der möglichen Ätherperoxidbildung und der damit verbundenen Explosionsgefahr abzuraten. Bleichungen mit H_2O_2 sind aber nicht stabil. Das liegt daran, dass in der Praxis durch die Bleichung das im Papiervlies verteilte Kupfer nicht entfernt wird, sondern nur eine Entfärbung der dunkel gefärbten organischen Abbauprodukte der Cellulose erreicht wird. Bei der Behandlung mit H_2O_2 bilden

sich Hydroperoxide des Kupfers (37), die stark oxidierend wirken, so dass zu erwarten ist, dass nach dieser Bleichung der Verfallsprozess durch die eintretenden Redoxprozesse noch schneller fortschreitet. Eine Bleichung ist daher nur dann sinnvoll, wenn zuvor das in den verbräunten Stellen des Papiervlieses in höher Konzentration vorhandene Kupfer vollständig entfernt wird. Dies kann durch eine Komplexierung mit EDTA (38) erreicht werden, wobei allerdings der Kupferkomplex aus dem Papiervlies auszuwaschen ist. In Gegenwart anderer Pigmente, die natürlich nicht komplexiert werden sollen, bzw. bei Vorliegen eines bereits stark geschwächten Papierträgers lässt sich der lösliche Kupferkomplex mit Hilfe von Kompressen und Löschkartons ohne Gefahr für das Objekt ausspülen. Erst anschliessend ist die Bleichung der ästhetisch störenden Verbräunung des Papierträgers eine konservatorisch sinnvolle Massnahme.

Alle wässrigen Reinigungsverfahren, auch eventuelle Nachleistungen an durch Schwermetallpigmenten oder Metallaufgaben geschädigten Objekten bergen grundsätzlich die Gefahr in sich, dass damit Schwermetallionen in noch ungeschädigte Partien der Blätter verschleppt werden. In diesem Fall sind überall dort, wo eine Kontamination des Papiers mit Schwermetallionen eingetreten ist, Schädigungen zu erwarten. In Fällen, in denen eine wässrige Behandlung unvermeidlich ist, sollte von einer Verwendung von ungereinigtem Leitungswasser abgesehen werden, da sonst zusätzlich Chlor und Schwermetallionen aus den Leitungssystemen eingebracht werden, die ebenfalls weitere Schäden verursachen können. Für die Behandlung sollte entmineralisiertes Wasser eingesetzt werden, das mit mindestens 40 ppm Calcium versetzt werden muss, damit keine nachteiligen Folgen bezüglich der Alterungsbeständigkeit der behandelten Blätter eintreten (39). In Abb. 4 sind die Resultate von Untersuchungen bezüglich der Dotierung von entmineralisiertem Wasser mit Calciumionen auf die Alterungsbeständigkeit zusammengefasst. Da

Calcium allein für die Inhibierung von Kupferfrassschäden nicht ausreicht, muss zusätzlich in einem zweiten Arbeitsschritt Magnesiumbicarbonat in den Papierträger eingebracht werden.

Das Forschungsprojekt "Untersuchungen der destruktiven Wirkungen von grünen Kupferpigmenten auf Papier und Pergament sowie Entwicklung geeigneter konservatorischer Massnahmen" wird von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Die Arbeiten werden in Kooperation mit dem Institut für Restaurierung an der österreichischen Nationalbibliothek Wien und der Technischen Abteilung der Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz Berlin durchgeführt.

Besonderen Dank schulden die Autoren Herrn Prof. O. Wächter und Herrn E. Bartelt, die durch vielfältige Anregungen zu den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen bedeutend beitragen. Ebenfalls zu danken ist Herrn Dr. M. Schreiner für seine Mitarbeit bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung des Probenmaterials.

Literatur

1. Boltz v. Ruffach, herausgegeben von C.J. Benzinger, Callwey, München, 1913, p.
2. Pierre de St. Audemar, in: Original Treatises on the Arts of Painting, M.P. Merrifield, Ed., Vol 1, New York, 1967, p. 116
3. Straßburger Manuskript, in: Systematisches Glossar zum Straßburger Manuskript die Malerei mit philologischen, historischen und naturwissenschaftlichen Erläuterungen, D.v. Manteuffel-Szöge, Univ. München, FB IX, 1978, S.27 ff.
4. Theophilus Presbyter, Schedula Diversarium Atrium, Übers. v. A. Ilg, Wien, 187 p. 82
5. O. Wächter, De Viridi, Biblos. 30, 270-284 (1981)
6. E. Van't Hul-Ehrnreich, P. B. Hallebeek, A New Kind of Old Green Copper Pigment Found, ICOM-Committee for Conservation, 3rd Meeting, Madrid (1972)
7. G. Banik, Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Aufklärung des Kupferfraße in graphischen Kunstwerken, Das Papier 36, 438-449 (1982)
8. H. Kühn, Die Erhaltung und Pflege von Kunstwerken und Antiquitäten Vol. 1, Kaysersche Verlagsbuchhandlung, München, 1974, p. 185
9. K. Trobas, Papier-Restaurierung, Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz, 1980, p. 47-50
10. W. Wächter, Buchrestaurierung, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1981, p. 94
11. F. Mairinger, G. Banik, H. Stachelberger, A. Vendl, J. Ponahlo, The Destruction of Paper by Green Copper Pigments demonstrated by a Sample of Chinese Wallpaper. IIC-Kongress Wien 1980, Preprints, p. 180-185
12. A. Koura, T. Krause, Die Alterung von Papier, Teil I, Das Papier 31, 10 A, V (1977)
13. I. Block, The Effect of an Alkaline Rinse on the Aging of Cellulosic Textiles Part IV, IIC-Kongress Washington 1982, Preprints, p. 96-99
14. P. Luner, Paper Permanence, Tappi 52, 776-805 (1969)
15. D. Roberson, The Evaluation of Paper Permanence and Durability, Tappi 59, 63-69 (1976)
16. D. Entwistle, E.H. Cole, N.S. Wooding, in: Cellulose and Cellulose Derivatives Vol.V, E.Ott, H.M. Spurlin, M.W. Gräfflin, Eds., Interscience Publishers, N.Y., 1954
17. R.I.C. Michie, S.M. Neale, Effect of Copper on the Autoxidation of Cellulose Suspended in Sodium Hydroxide Solution, J. Polym. Sci., Part A 2, 225-238 (1964)
18. W. Evans, W.D. Nicoll, G.C. Strouse, C.E. Waring, The Mechanism of Carbohydrate Oxidation, IX, The Action of Copper Acetate Solutions on Glucose, Fructose and Galactose, J. Amer. Chem. Soc. 50, 2267-2285 (1928)
19. R.I.C. Michie, Sorption of Copper by Cellulose, Nature 190, 803-804 (1961)
20. D.N.S. Hon, Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose, III, Effect of Photosensitizers, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 1933-1941 (1975)
21. N.P. Stimler, M.L. Tanzer, Location of the Intermolecular Crosslinking Sites in Collagen, in: Advances in Experimental Medicine and Biology, Vol. 8, M. Friedman Ed., Plenum Press, New York, 1977, p. 675-697
22. G. Banik, H. Stachelberger, M. Schreiner, A. Haberditzl, Naturwissenschaftliche Untersuchungen der Schadensphänomene, in: Kommentarband zum Faksimile des Schwarzen Gebetbuchs; Cod. 1856, herausgegeben von U. Jenni und D. Thoss, Insel-Verlag, Frankfurt, 1982, p. 131-134
23. F. Mairinger, G. Banik, W. Köehler, H. Stachelberger, Halbquantitative Röntgenmikroanalyse von Pigmentpartikeln aus Farbschichten graphischer Kunstwerke - Methoden zur zerstörungsfreien Probenahme, Beitr. Elektronenmikroskop. Direkt. Oberfl. 14, 91-96 (1981)

4. G. Banik, H. Stachelberger, Identifizierung von Abbauprodukten der Cellulose in mit Kupferpigmenten illuminierten Graphiken, *Monatsh. Chem.* 113, 845-848 (1982)
5. G. Banik, H. Stachelberger, Untersuchung von Pigmentschäden am Papierträger illuminierten graphischer Kunstwerke, *Microscopica Acta* 86, 69-76 (1982)
6. G. Banik, Mikroanalytische Untersuchung von Vergoldungsmaterialien in der Buchmalerei, *Mikrochim. Acta* (Wien) 1983 I, p.23-28
7. G. Banik, J. Ponahlo, IRS-Untersuchung der degradierenden Wirkung von Licht und SO₂ auf pigmentiertes Papier, *Mikrochim. Acta* (Wien) 1983 I, 87-94
8. T. Krause, Warum altert Papier?, in: Die Dauerhaftigkeit von Papier, H. Bansa, G. Brannahl, C. Köttelwesch, O. Wächter, Eds., *Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie*, Sonderheft 31, p.11-33 (1980)
9. W.A. Bell, J.M. Gibson, Degradation of Cellulosic Fibres in Contact with Rusting Iron, *Nature* 160, 1065 (1957)
10. G. Banik, H. Stachelberger, O. Wächter, Investigation of the Destructive Action of Copper Pigments on Paper and Consequences for Conservation, IIC-Congress. Washington 1982, Preprints, p.75-78
11. A.F. Gilbert, E. Pavlova, W.H. Rapson, Mechanism of Magnesium Retardation of Cellulose Degradation During Oxygen Bleaching, *Tappi* 56, 95-99 (1973)
12. J.C. Williams, C.S. Fowler, M.S. Lyon, T.L. Merrill, Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper, in: Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value I, J.C. Williams Ed., *Advances in Chemistry Series 164*, Amer. Chem. Soc., Washington, 1977, p. 37-61
13. J. Hofenk-de Graaff, Hydroxy Propyl Cellulose, a Multipurpose Conservation Material, ICOM-Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa, 8/14/9 (1981)
14. W. Wächter, c.f. Lit. 10., p. 95-97
15. K. Trobas, c. f. Lit. 9., p. 49
16. O. Wächter, Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken, 3. Aufl., Böhlau Verlag, Wien, 1982, p. 112-113
17. L. Moser, zitiert in: H. Remy, *Anorganische Chemie*, Bd.II, Aufl. 12, 13, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig 1973, p.540
18. J.R. Hart, Chelating Agents in the Pulp and Paper Industry, *Tappi* 64, 43-45 (1981)
19. L.C. Tang, Washing and Deacidifying Paper in the Same Operation, in: Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II, J.C. Williams Ed., *Advances in Chemistry Series 193*, Amer. Chem. Soc., Washington, 1981, p. 63-86

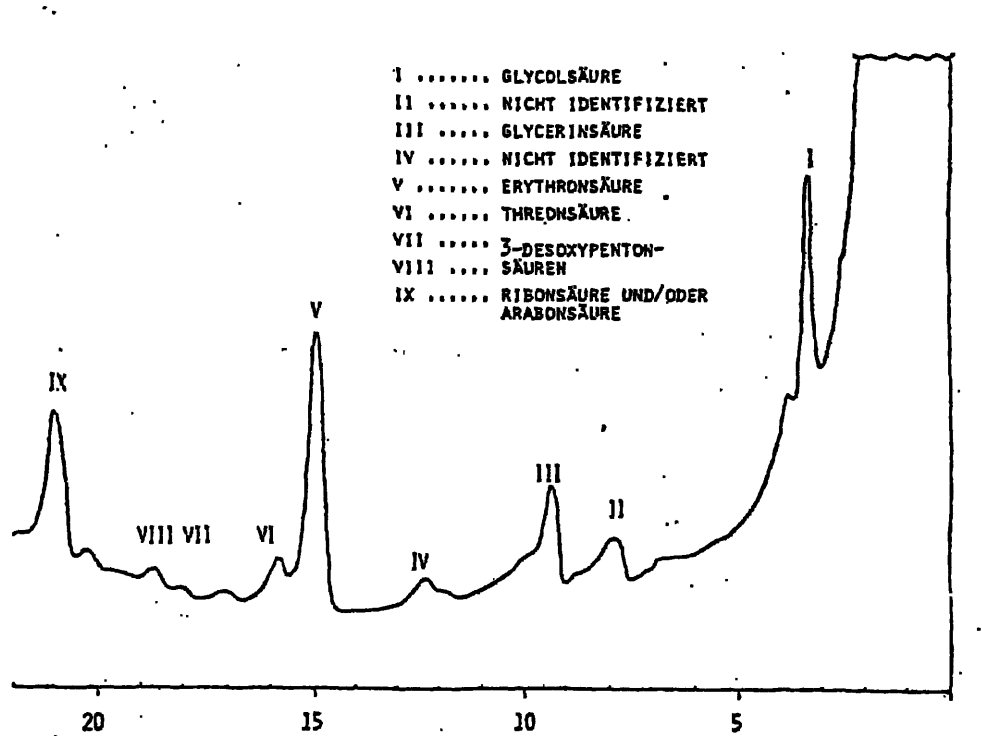


Abb. 1: Resultat der gaschromatographischen Trennung der wasserlöslichen Celluloseabbauprodukte

Probe aus Blatt 115, Kostümbuch (23), durch Kupferfrass stark geschädigt, ca. 70 mg Papierprobe entnommen und wässrig eluiert.

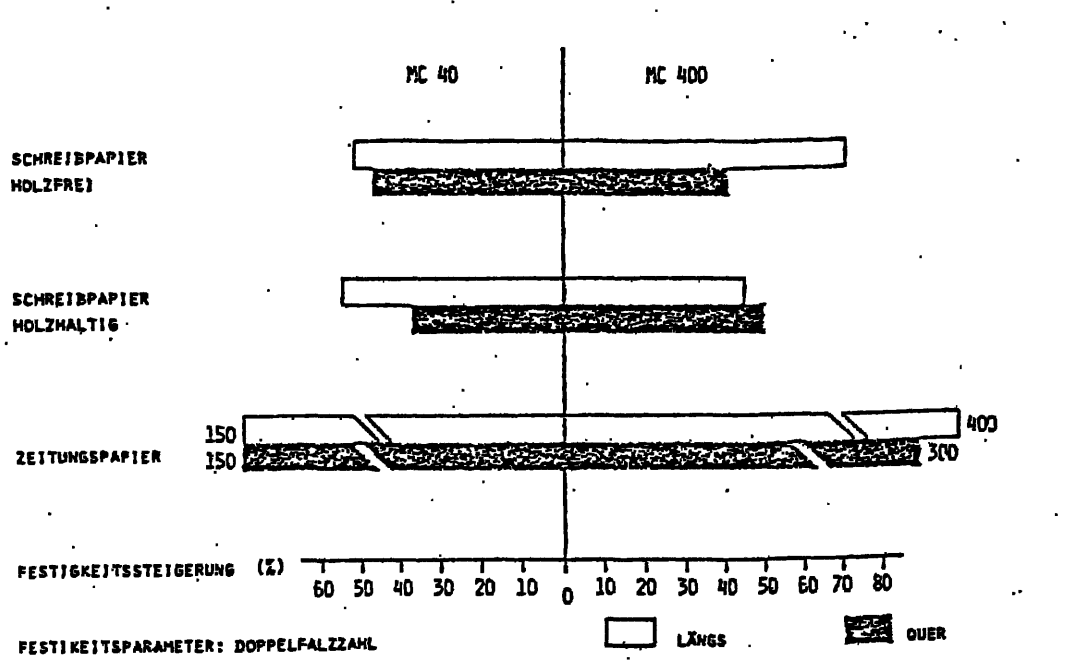


Abb. 2: Darstellung der Festigkeitssteigerung von Papierproben nach Nachleimung mit Methylcellulose (MC 40, MC 400)

Messung: Dipl. Ing. A. Hruschka, Osterr. Holzfor-
schungsinstitut.

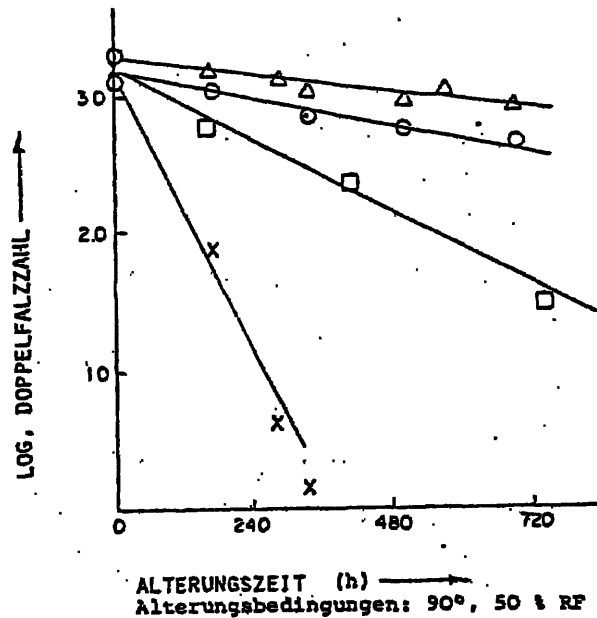


Abb. 3: Vergleich der Wirksamkeit von Calcium- und Magnesiumkarbonat als Inhibitoren gegenüber dem oxidativen Abbau von Papier in Gegenwart von Kupfer-II-Ionen.

Das Probematerial enthält 50 ppm Cu als Kupferacetat zugesetzt.

- △ Vergleichsmessung mit Magnesiumkarbonat, Papier Kupferfrei
- 50 ppm Cu, Zusatz von Magnesiumkarbonat
- 50 ppm Cu, Zusatz von Calciumkarbonat
- X Vergleichsmessung, pH Papier: 4,8

aus: J.C. Williams et al., Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper in: Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, J.C. Williams, Ed., Advances in Chemistry Series 164 Amer. Chem. Soc., 1977, p. 57 (32)

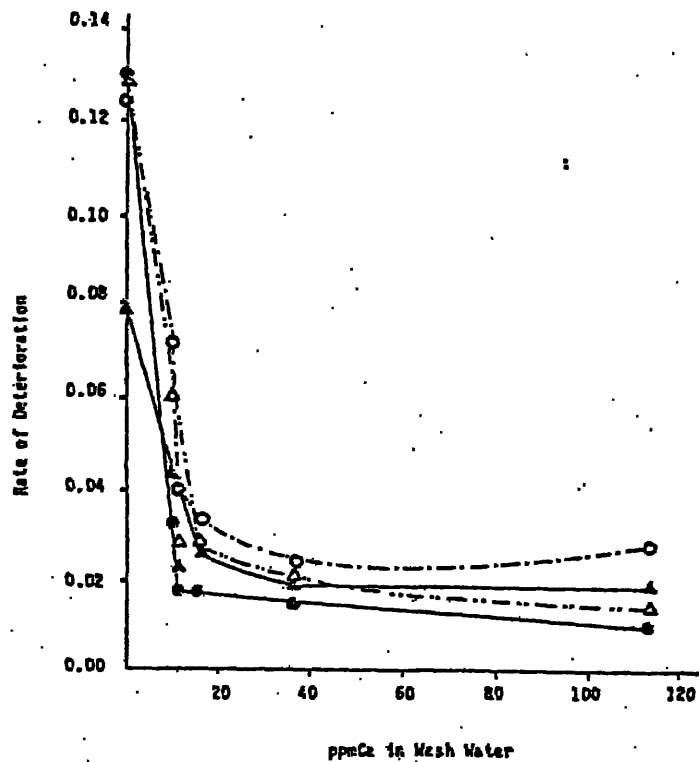


Abb. 4: Darstellung des Einflusses vom Calciumgehalt in Papier auf die Degradationsgeschwindigkeit infolge der Alterung. Der Parameter "Rate of Deterioration" ergibt sich aus der Kurve Log. Doppelfalzzahl gegen Alterungszeit.

- "Kraft"-Paper⁺ trocken gealtert (100°)
- "Kraft"-Paper⁺ in feuchter Atm. gealtert (90°, 50% RF)
- ▲ Zeitungspapier trocken gealtert (100°)
- △ Zeitungspapier in feuchter Atm. gealtert (90°, 50% RF)

aus: L.C. Tang, Washing and Deacidifying Paper in the Same Operation, in: Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II, J.C. Williams, Ed.; Advances in Chemistry Series, 193, Amer. Chem. Soc., 1981, p. 74 (39)

+) Sulfatzellstoff, gebleicht, Harzleimung