

# **Berichte aus unserer Restaurierwerkstätte**

von Karl Trobas

## **Restaurierung und Konservierung von Papier**

Nachdem in Europa die ersten Papiermühlen ihre Tätigkeit aufnahmen und das Pergament als gebräuchlichster Schriftträger vom Papier abgelöst wurde, sind uns bereits aus den letzten Jahrhunderten einige Restaurierungsversuche dieses Beschreibstoffes überliefert worden.

Vorerst waren es wohl die Mönche, die sich schon frühzeitig in der Stille ihrer Klöster mit den ersten Restaurierungen an den reich illuminierten Handschriften der kostbaren Bibliotheken befaßten.

In den Jahren vor dem 2. Weltkriege waren es vor allem die Buchbinder, denen die großen Bestände der Bibliotheken anvertraut waren und die sich beim Neubinden auch gleichzeitig des meist beschädigten Inhalts annahmen. Dabei wurden Risse der Seiten geschlossen, fehlende Stellen ergänzt, zerfallende Blätter unterlegt und durch Neuverleimung wieder gefestigt.

Nicht zuletzt muß hier der Name Max Schweidlers genannt werden, der als unbestrittener Nestor der Papier- bzw. Graphikrestauratoren gilt. Er hat sich als erster mit der Materie des Papiers eingehendst auseinandergesetzt und seine jahrzehntelangen Erfahrungen in seinem Werk „Die Instandsetzung von Kupferstichen, Zeichnungen und Büchern“ veröffentlicht.

Lediglich vom Dresdener Kupferstichkabinett ist uns bekannt, daß schon in den zwanziger und dreißiger Jahren ein eigener Restaurator die großen Sammlungen kostbarer graphischer Blätter betreute.

Trotz dieser ersten Ansätze wurde in den Archiven und öffentlichen Sammlungen von der Möglichkeit „Papier zu restaurieren“ kaum Gebrauch gemacht, und man begnügte sich mit dem „Nochvorhandenheit“ der vom Zahn der Zeit mehr oder weniger beanagten Urkunden. So wurde z. B. vor rund 150 Jahren in Graz ein Großteil des damaligen Stadtarchivs, welches in einem Keller unbeachtet vermoderte, aus „Platzmangel“ kurzerhand in die Mur geworfen und dadurch gleichzeitig Raum- und Restaurierungsprobleme in etwas drastischer Weise gelöst.

Infolge der großen Kriegsschäden durch Bomben und Brände, aber auch durch ungeeignete Verlagerungen, begann man sich in den

Jahren nach dem 2. Weltkrieg in den Archiven endlich intensiver mit der Restaurierung von Papier zu beschäftigen.

Die Verpflichtung der Erhaltung unseres gesamten dokumentarischen, künstlerischen und geisteswissenschaftlichen Kulturgutes, welches sich vorwiegend auf einem einzigen Material, nämlich dem Papier, befindet, hätte dieses Interesse aber längst schon verdient.

Diese Verpflichtung kommenden Generationen gegenüber beginnt bereits mit dem Erwerb oder dem Anlegen einer Sammlung und erstreckt sich vom Direktor bis zum letzten Angestellten. Neuerwerbungen werden sinnlos, wenn der bereits vorhandene Altbestand unbetreut in den Lagerräumen vermodert und zerfällt.

So ist es nur verständlich, daß in letzter Zeit mehr Anstrengungen als bisher gemacht werden, um die wertvollen Bestände unserer Archive für die Zukunft in bestmöglichstem Zustand zu sichern und zu erhalten.

Welcher Art sind nun die Schäden, die an Papieren auftreten können?

Außer mechanischen Schäden, wie z. B. Risse, Faltbrüche und Fehlstellen, gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Schäden, die durch ihr Auftreten den vorzeitigen Zerfall des Papiere herbeiführen können. Das Erkennen und Beseitigen derartiger Schäden erfordert jedoch ein umfassendes Wissen auch über mikrobielle und biologische Schädlinge, deren wirksame Bekämpfung, Kenntnisse in der Chemie und nicht zuletzt der Papiererzeugung, sowie der dabei verwendeten Rohstoffe.

Da aber das Papier nach seiner Herstellung nicht lange ein „unbeschriebenes Blatt“ bleibt und eben als Beschreibstoff, d. h. als Träger von Schrift, Druck, Zeichnung oder Bemalung, verwendet wird, treten bei dessen Restaurierung naturgemäß noch weitere Probleme auf.

So muß der Restaurator auch in der Lage sein, die verschiedenen Tinten und Farben einwandfrei zu identifizieren und deren Verhalten bzw. Beständigkeit bei der Anwendung von Chemikalien und Lösungsmittel genau kennen.

Gerade bei der Regenerierung von unleserlich gewordenen Handschriften können Augenblickserfolge schon nach wenigen Jahren zur vollkommenen Zerstörung führen.

Das Entfernen von Stockflecken, Pilzbefall und Verschmutzungen aller Art auf unbeschriftete und noch in gutem Zustand befindlichen Papier ist eine relativ einfache Angelegenheit, die keine besonderen Probleme in sich birgt. Wesentlich schwieriger wird es, solche Behandlungen an Aquarellen, Gouachen oder mit Tinte beschrifteten Papieren durchzuführen.

Wenn nun dieses Papier bereits im Zustand völligen Zerfalles ist, bei dem schon oft das bloße „Umblättern“ zu Substanzverlusten führen kann, wird die Arbeit daran schon problematischer. Bei derartigen Blättern ist die Zellulosefaser durch die verschiedenen Zerstörungsprozesse bereits in Hemizellulose, Zellobiose oder gar wasserlösliche Glykose umgewandelt worden und dadurch die Blattfestigkeit bzw. die Faserverbindungen erheblich herabgesetzt.

So können auch unfachgemäß durchgeführte Oxydationsprozesse mit Hyperchloriten die Zellulosemoleküle der Papierfasern zu Oxyzellulosen abbauen und dadurch auch gute Blätter wesentlich schwächen, bereits zerfallende aber gänzlich zerstören.

Die dem Restaurator zur Verfügung stehenden, zumeist „nassen“ Behandlungsmethoden erfordern viel Erfahrung und Fingerspitzengefühl, da diese ja nicht nur die zu entfernenden Flecken beseitigen, sondern sich zumeist auch aggressiv gegen Farben und Beschriftung verhalten.

Sehr wesentlich ist es auch, daß nach jeder chemischen Behandlung die dabei verwendeten Chemikalien neutralisiert und aus dem Papierfilz entfernt werden.

Bei der Restaurierung von Archivalien und Büchern sind deshalb vor allem konservatorische Maßnahmen zu treffen, welche geeignet sind, die „Lebensdauer“ des Objekts zu verlängern bzw. den gegenwärtigen Zustand nach Beseitigung aller Schäden zu erhalten.

Der Chemiker Santucci am Istitutio di Patalogia del Libro in Rom hat diese Forderung in seiner Formel, dem „Integral der zerstörenden Funktion“, kurz und treffend definiert. Es ist dies „das Abwägen der natürlichen gegenüber der künstlichen Destruktion während einer konservatorischen Behandlung“!

All diese Aufgaben haben in den Nachkriegsjahren ein neues Berufsbild, das des Papierrestaurators, geschaffen und die damit verbundenen Funktionen genauer festgelegt.

Das meist nur an großen Instituten bestehende „ideale Arbeitsteam“, nämlich: Historiker — Papierfachmann — Chemiker — Restaurator, bleibt bei kleineren Archiven und Werkstätten zumeist ein unerreichbares Ziel.

Bedauerlicherweise fehlt es bei den spärlichen Ausbildungsstätten noch immer an entsprechenden Ausbildungsplänen, allgemeingültigen Richtlinien, vor allem aber an ausführlicher und allgemein zugänglicher Fachliteratur.

Es bestehen wohl bereits verschiedene nationale und internationale Arbeitsgemeinschaften mit Mitteilungsblättern, worin Fach-

aufsätze und Berichte über Arbeiten und Versuche veröffentlicht werden, doch fehlt es nach wie vor an öffentlichem Interesse und Förderung seitens der entsprechenden Stellen.

Die große Flutkatastrophe von 1966 in Florenz hat den Papierrestaurator erstmalig in den Blickpunkt der Weltöffentlichkeit gerückt, und Restauratoren aus allen Erdteilen haben gemeinsam jahrelang an der Wiederherstellung der unersetzlichen Kunst- und Kulturgüter gearbeitet. Auch die Steiermark hat im Rahmen der „Florenzhilfe“ insgesamt 240 Bände mit rund 120.000 Blatt Inhalt restauriert.

Es wäre aber verfehlt anzunehmen, daß erst Katastrophen die Arbeit oder das Vorhandensein eines Restaurators rechtfertigen und notwendig machen. Wie alle irdischen Dinge, so sind auch die in unseren Archiven lagernden Urkunden dem stetig fortschreitenden Alterungsprozeß unterworfen, der mit der totalen Zerstörung bzw. mit dem Zerfall des Objektes endigt.

Der Alterungsprozeß beginnt ja bereits unmittelbar nach der Herstellung, auf Geburt folgt der Tod — auf die Erzeugung des Papierses dessen Zerfall. Die Zeitspanne dazwischen, die „Lebensdauer“ ist jedoch von verschiedenen Faktoren und Einflüssen abhängig. Primär ist es die Art und Beschaffenheit, also die Qualität des Papierses, mit der sich der Restaurator wohl in den meisten Fällen abfinden muß. Auf dieses Problem möchte ich am Schluß dieses Aufsatzes noch näher eingehen.

Sekundär sind es auch die Folgen äußerer Einflüsse, wie z. B. schlechte Lagerung, zu große Feuchtigkeit, aber auch zu große Trockenheit, krasse Temperaturschwankungen, Pilz- bzw. Schädlingsbefall, UV-Strahlung durch das Tageslicht, Oxydation durch den Luftsauerstoff und nicht zuletzt das Absinken des meist ohnedies zu niedrigen pH-Wertes als Folge der stark zunehmenden Luftverschmutzung durch Schwefeldioxyd (SO<sub>2</sub>) in den letzten Jahren.

So ist z. B. die amerikanische Unabhängigkeitserklärung, das für die Vereinigten Staaten wohl bedeutendste Dokument, aus den vorhin erwähnten Gründen in einem mit Heliumgas gefüllten Glasbehälter untergebracht.

All diese genannten Faktoren bewirken also eine mehr oder minder große Verkürzung der Lebensdauer des Papiers und beschleunigen dessen vorzeitigen Zerfall. Hauptaufgabe des Restaurators ist es daher, die Zeitspanne der „Lebensdauer“ auszudehnen und prophylaktisch alle schädlichen Einflüsse auszuschalten.

Was unter günstigsten Bedingungen erreicht werden kann, zeigen uns die Funde der Papyrusrollen am Toten Meer oder die Textilienfunde in den Pharaonengräbern, die 2000 bzw. 5000 Jahre



gut überstanden. In unseren Breiten, besonders aber in unserem Jahrhundert, ist es sehr fraglich, ob solch gute Ergebnisse selbst bei Verwendung von Klimaanlage je erreicht werden können.

Von den zahlreichen biologischen und mikrobiellen Schädlingen, denen die schon Jahrhundert, zumeist noch schlecht gelagerten Urkunden ausgesetzt waren, ist es auch wieder der Mensch, der in der Reihe der biologischen Schädlinge als erster genannt werden muß!

Da sind z. B. Schmutz von unsauberen Händen, Fingerabdrücke, umgebogene Ecken, Einrisse, Fehlstellen und Flecken aller Art seine unverkennbaren und oft schwer zu beseitigenden Spuren. Auch gutgemeinte Restaurierungsversuche un ausgebildeter Kräfte und die Verwendung von ungeeignetem Material, wie z. B. das Schließen von Rissen mit den verschiedenen Selbstklebebändern und Kunststoffolien, sind als Schäden anzusprechen. Diese müssen vor der eigentlichen Restaurierung erst in mühevoller Arbeit beseitigt werden.

Soweit ein einführender Überblick zu den vielfältigen Problemen, die bei der Restaurierung von Papier auftreten!

Zu den weiteren Aufgaben des Restaurators gehören aber auch die Erprobung und Entwicklung neuer Methoden, Versuche, Alterungs- und Stabilitätstests und die Prüfung von Material und Chemikalien.

Gerade die rasche Entwicklung der chemischen und pharmazeutischen Industrie zwingt den Restaurator, ständig am laufenden zu sein und neue Produkte vor deren Anwendung sorgfältig auf ihre Brauchbarkeit bzw. auf ihre Unschädlichkeit für die Restaurierung und Konservierung von Papier zu prüfen.

Auch die Kontakte zur Industrie müßten mehr als bisher gepflegt werden, da eine natürliche Verbindung durch den gleichen Werkstoff, das Papier, bereits vorhanden ist. Der Kreis beginnt mit der Industrie, die das Papier erzeugt, geht weiter zum Archiv, welches erhaltungswürdige Objekte sammelt, und schließt endlich mit dem Restaurator, welcher diese Objekte restauriert und konserviert, um sie so möglichst lange unversehrt zu erhalten.

Abschließend sei noch eine Bitte und ein Hinweis gestattet:

Schon des öfteren wurde eindringlich auf die mangelnde Alterungsbeständigkeit der modernen Druckpapiere hingewiesen. Eine der Hauptursachen, der zu hohe Säureanteil im Papier, könnte bei dessen Herstellung beseitigt oder wenigstens auf ein vertretbares Maß (pH-Wert 6) reduziert werden.

Zu diesem Thema erschienen bereits im WfP, S. 659 (1967) Nr. 16 zwei ausführliche Berichte, auf die hier besonders hingewiesen werden soll.

Im Interesse aller sollen sich die Papierindustrie bei der Erzeugung, aber auch die Verleger bei der Bestellung von Druckpapieren nicht ausschließlich von ökonomischen und kommerziellen Gesichtspunkten leiten lassen, sind doch diese Papiere dazu bestimmt, einen Großteil unseres Kunst- und Kulturgutes über Jahrhunderte hinweg kommenden Generationen zu bewahren.

## Die Restaurierung der Ortsbilder aus dem Nachlaß Franz Ilwofs

Die umfangreiche Ortsbildersammlung des Steiermärkischen Landesarchivs hat seit 1970 noch weiteren Zuwachs von über 2000 Einzelblättern aus dem Nachlaß des Historikers Franz Ilwof erhalten. Dieses Material besteht zum Großteil aus Druckgraphik aller Art, wie z. B. Kupfer- und Stahlstichen, Holzschnitten, Xylographien und Lithographien, von denen eine große Anzahl auch hand- bzw. altkoloriert waren. Dazu kommen noch Farb- oder Tonlithographien, Aquarelle sowie einige Plakate und andere Drucke.

Diese sogenannte Ilwof-Sammlung befand sich in keinem sehr guten Zustand. Zumeist waren mehrere Ortsbilder auf einem Karton von ca. 50 × 75 cm und schlechter Qualität an den vier Ecken mit Hautleim angeklebt, zum Teil aber losgerissen und stark verschmutzt. So wies dieses Material die ganze Skala von Schäden auf, die einem Restaurator während seiner Tätigkeit unterkommen können. Außer Flecken und Verunreinigungen aller Art, fettigem Staub- bzw. Rußbelag und anderem Oberflächenschmutz, Wasserrändern, Stockflecken, Fingerspuren, Kratzeleien, Beschriftungen mit Tinte, Tusche, Bleistift und Kugelschreiber waren auch zum Teil durch Feuchtigkeitseinwirkung ausgelaufene Stempelfarben anzutreffen. Dazu kamen noch alte Unterklebungen oder Kaschierungen von Restaurierungsversuchen mit allen bekannten Klebemitteln, angefangen vom Mehlpapp bis zum Stärkekleister mit oder ohne Alaunzusätzen, tierischen Leimen, Selbstklebebandern, wie z. B. Tesa- und Tixofilme, u. a. m. Viele Blätter wiesen auch Zerstörungen der Blattsubstanz durch Braunfäule, Insektenfraß, Tintenfraß und Pilzbefall auf. Abschließend wären noch die mechanischen Beschädigungen, wie Einrisse, Fehlstellen, fehlende oder beschnittene Ränder und abgerissene Ecken, zu erwähnen.

Die angeführten Schäden waren Grund genug, diese für die Steiermark wichtigen Ortsbilder noch vor der Einreihung einer durchgehenden Restaurierung und Konservierung zu unterziehen. Die wertvollsten Blätter wurden getrennt und je nach Zustand bzw. Schäden einzeln und mit einem größeren Zeitaufwand ihrem Wert entsprechend restauriert.

Der vorliegende Bericht bezieht sich demnach nur auf den größeren Teil der Ortsbilder, die bei gleichen oder ähnlichen Schäden

auch die gleichen Restaurierungsarbeiten erforderten. Hier sollen auch die einzelnen Arbeitsvorgänge ihrer Reihenfolge und dem zeitlichen Ablauf entsprechend beschrieben und die dabei zur Anwendung gelangten Chemikalien angegeben werden.

### Trockenreinigung

Nach der Übernahme der restaurierungsbedürftigen Ortsbilder durch die Restaurierwerkstätte erfolgte als erster Arbeitsvorgang das trockene Ablösen der aufgeklebten Blätter mittels Skalpells und anschließend eine beiderseitige T r o c k e n r e i n i g u n g. Dabei wurden mit Radiermaschine und verschiedenen Gummen, Knetgummi und Skalpell die an der Oberfläche haftenden und zum Teil inkrustierten Schmutzspuren weitgehendst entfernt. Dazu gehört auch die Entfernung bzw. das „Herausoperieren“ von Eisenteilchen, die bei der Erzeugung des Papiers in den Papierfilz gelangt sind und bei entsprechendem Feuchtigkeitsgehalt mehr oder minder große Rostflecken produzieren. Blätter mit starkem Pilzbefall bzw. an der Oberfläche haftenden Sporen wurden mit einem Flachpinsel abgekehrt und der Sporenstaub sofort verbrannt. Anschließend kommen derartige Blätter für ca. fünf Minuten in ein Bad von 96 Prozent Alkohol, in dem ein Prozent Irgasan P 7 flüssig zur Vernichtung von Pilzen, Sporen und Mikroorganismen aufgelöst wurde. (Abb. 1 u. 2)

### Einteilung, Sortierung

Nach der durchgeführten Trockenreinigung und Pilzbekämpfung wurden die Blätter entsprechend der noch durchzuführenden Behandlung sortiert. Bei den relativ großen Mengen restaurierungsbedürftiger Ortsbilder hat es sich als rationell und zeitsparend erwiesen, diese nun vor einer weiteren Behandlung in größere Posten von 30 bis 50 Stück, die jeweils die gleiche Behandlungsmethode erfordern, aufzuteilen. So wurden w a s s e r e m p f i n d l i c h e Blätter, wie z. B. kolorierte Drucke, aquarellierte Zeichnungen, Tusche-, Rötel- oder Kohlezeichnungen, Aquarelle und Gouachen, von den w a s s e r u n e m p f i n d l i c h e n Blättern getrennt. Dasselbe geschieht auch mit b e s c h ä d i g t e n Blättern, die auf Grund von Einrissen, Fehlstellen, fallweisen Unterklebungen oder zerstörter Papiersubstanz eine behutsamere und sorgfältigere Reinigung zumeist mit Stützgeräten erfordern.

Für die „nassen Behandlungsmethoden“ stehen der Restaurierwerkstätte zwei nebeneinander liegende Waschbecken mit den Maßen  $65 \times 85 \times 25$  cm und ebensogroßen herausnehmbaren Gittereinsätzen sowie zwei Entwicklungswannen  $40 \times 60$  cm zur Verfügung.

## Vorwässerung

Der vorbereitete Posten von ca. 30 bis 50 wasserunempfindlichen Blättern wurde vorerst einzeln in ein Wasserbad (ca. ein Liter Leitungswasser von 25° C pro Blatt) eingebracht und so lange darin belassen, bis eine vollkommene Wasseraufnahme, die je nach Zustand des Blattes und dem Grad einer vorhandenen Verleimung verschieden lang dauert, stattgefunden hat. Die Blätter bzw. deren Einzelfasern müssen sich also vor jeglicher chemischen Behandlung mit reinem Wasser füllen, damit die in der Folge benutzten Chemikalien nur mehr an der Oberfläche des Blattes wirksam werden können und wenn, nur mehr stark verdünnt in die Fasern bzw. das Faservlies gelangen. Diese Wasseraufnahme verhindert so das Eindringen konzentrierter Chemikalien in das Innere des Blattes bzw. der Faserschichten und erleichtert das nach Abschluß jeder chemischen Behandlung erforderliche Auswässern (Schlußwässerung) der sonst im Blatt wirksam bleibenden Stoffe.

Diese Vorwässerung ist je nach Zustand der Blätter nach ein bis zwei Stunden beendet. Zu diesem Zeitpunkt wurde die erste routinemäßige Kontrolle des pH-Wertes vorgenommen. Zumeist genügte eine einfache kolorimetrische Messung mittels Teststreifen von Merck, jedoch in besonderen Fällen, wie bei Grün- oder Tintenfrass, wurden sorgfältige elektrometrische Messungen mit dem pH-Meter von Philips PR 9404 und der Einstabmeßkette von Ingold an vier bis sechs verschiedenen Stellen der Blattoberfläche durchgeführt.

## Bäderreinigung

Im Anschluß an die Vorwässerung wurden nun die Blätter einzeln auf eine Glasplatte gelegt und beiderseits mit einem weichen Haarpinsel und einem neutralen Waschmittelschaum gewaschen. Zweckmäßigerweise wurden zuerst die Rückseite und dann besonders die unbedruckten Randpartien behandelt, die erfahrungsgemäß immer stärker verschmutzt sind. Vor allem die rechte untere Ecke, die in den meisten Fällen hartnäckige Spuren schmutziger Hände bzw. Fingerabdrücke aufweist, wurde sorgfältig von diesen befreit.

## Anwendung von Netzmitteln

In Fachkreisen wurde häufig für diese Art von Verschmutzungen die Verwendung von Netzmitteln empfohlen. Warum wir diese nur mit gewissen Einschränkungen verwenden bzw. zu vermeiden trachten, sollen die folgenden Hinweise erklären: Netzmittel sind natürliche oder synthetische, grenzflächen- oder kapillaraktive

Stoffe, die die Oberflächenspannung des Wassers vermindern und somit dessen Eindringen in das zu reinigende Objekt fördern. Netzmittel u n t e r k r i e c h e n also gewissermaßen den Schmutz. Auch die Reinigungswirkung der verschiedenen Einweich- und Waschmittel, wie z. B. Pril, Rei oder Sanso, beruht zum Großteil auf den beigefügten Netzmitteln bzw. deren Wirkung.

Nun haben aber Netzmittel nicht nur die Vorteile der leichteren Schmutzentfernung aufzuweisen, sondern es ergeben sich durch die Verwendung derartiger Mittel, in unserem Fall der Reinigung von Papier, auch N a c h t e i l e, die sich n e g a t i v auf die Blattfestigkeit auswirken. Eben durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers wird eine vorhandene Leimung angegriffen und das Papier saugfähiger, vor allem aber werden die Kräfte, von denen die Fasern beim Trocknungsprozeß zueinander gezogen werden, stark v e r r i n g e r t. Deshalb werden zusätzliche Netzmittel in der Restaurierwerkstätte des Steiermärkischen Landesarchivs n u r bei gesunden, unzerstörten Blättern, das sind solche, die noch über eine gute Blattfestigkeit verfügen, oder bei sehr starken Verschmutzungen mit aller Vorsicht angewendet und natürlich auch wieder durch eine entsprechend lange und sorgfältige Schlußwässerung ausgewaschen. Ein zu stark dosiertes bzw. längere Zeit einwirkendes Netzmittel kann auch die Bindungen der Druckfarbe am Druckträger (Papier) u n t e r k r i e c h e n und zur Herabsetzung dieser Bindung, ja sogar zum Abschwimmen der Druckfarbe führen. Soweit zur Anwendung der Netzmittel.

#### Lokale Fleckenentfernung

Während der Reinigung mit Pinsel und Waschmittelschaum werden die Blätter einige Male mit einer feinen Handbrause zart abgespült, um den gelösten Schmutz zu entfernen und sich dabei auch vom Fortschritt der Reinigung zu überzeugen. Dabei wurden auch starke Stockflecken bzw. Flecken anderer Art l o k a l mittels Wattestäbchen vorbehandelt und unerwünschte hartnäckige Stempel oder Farbsignaturen je nach Art gelockert bzw. zum Fließen gebracht. Dabei kamen Chloramin oder Natriumhypochlorit in entsprechender Verdünnung, Äther, Alkohol, Benzin, Ammoniak, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Perhydrol u. a. Chemikalien je nach Bedarf zur Anwendung.

#### Zwischenwässerung

Die einzelnen Blätter kamen nun bis zur weiteren Behandlung in ein Becken mit einem herausnehmbaren Gittereinsatz, in dem durch fließendes Wasser etwaige Waschmittelmittelrückstände und andere

Chemikalien wieder herausgewaschen wurden, bis der ganze Posten (30 bis 50 Blatt) die gleiche Vorbehandlung erfahren hatte. Nun konnte man bereits den Grad der Reinigung bzw. Aufhellung feststellen und die Blätter ausscheiden, die nur zu reinigen (ohne Fleckenbleiche) waren und keine weiteren Behandlungen durch Bleichprozesse erforderten. Die letztgenannten Blätter verblieben noch ca. zwei Stunden in dem Fließwasser, welches im gegenständlichen Fall die Funktion der Schlußwässerung erfüllte. Nach ca. einer Stunde wurde eine pH-Messung durchgeführt, nötigenfalls auf pH 7,5—8,0 korrigiert und die Schlußwässerung noch mindestens eine weitere Stunde fortgesetzt.

### Bleichprozeß

In der Zwischenzeit wurde das Becken mit der Vorwässerung entleert, gespült und das Neutralisierungsbad für die noch zu bleichenden Blätter vorbereitet. Das als Antichlor verwendete Natriumthiosulfat in ca. 2—5 %-Lösung wurde wegen der rascheren Löslichkeit in warmem Wasser angesetzt. Daneben wurde in zwei Entwicklungswannen je ein Bleichbad mit je nach Bedarf bis zu 10 % Lösung von Chloramin und Natriumhypochlorit bereitgestellt. Nun wurden relativ rasch und Zug um Zug die einzelnen Blätter nach Art der noch vorhandenen Flecken und Verfärbungen in das eine oder andere Bleichbad eingebracht, dessen Konzentration so gewählt wurde, daß die Blätter nur maximal drei Minuten dem Bleichprozeß ausgesetzt zu werden brauchten. Besonders bei der Verwendung von Hypochloriten ist ein kurzer Bleichprozeß bei richtig dosierter Konzentration unschädlicher als ein oft halbstündiges „Quälen des Blattes“ in zu niedriger Konzentration. Prof. O. Wächter hat schon 1967 festgestellt „gefährlich ist am Chlor nicht, daß man es verwendet, sondern wie man es anwendet!“

### Neutralisierung

Nach dem kurzen Bleichprozeß, der noch vor dem Verschwinden der letzten Fleckspuren abgebrochen wurde, sind die Blätter einzeln abgespült und wieder in das Becken mit der Fließwässerung eingebracht worden. In diesen verblieben sie noch ca. eine Stunde, vom Einbringen des letzten Blattes an gerechnet. Dann wurde das Wasser abgelassen und der herausnehmbare Gittereinsatz mit den darin befindlichen Blättern herausgehoben, schräg abgestellt und mit der Handbrause überspült. Erst wenn das restliche Wasser vollkommen abgelaufen war, wurde der Gittereinsatz in das Becken mit der vorbereiteten Neutralisierungslösung gebracht. Nach ca. fünf

Minuten begannen die zuerst als ganzer Block schwimmenden Blätter von unten her einzeln abzusinken, wodurch eine durchgehende Wirkung der Neutralisierungslösung gewährleistet wurde. Während der zwei Stunden andauernden Neutralisierung wurde der Gittereinsatz noch mehrmals angehoben, um durch die Bewegung der darin befindlichen Blätter bzw. der Lösung und den vorhin beschriebenen Vorgang des Absinkens eine ausreichende Neutralisierung zu erzielen.

Während der Dauer der Neutralisierung wurde bereits das Becken mit der Zwischenwässerung entleert, gespült und von neuem mit Wasser für die Schlußwässerung gefüllt.

### Schlußwässerung

Nach Abschluß der Neutralisierung wurde die Natriumthiosulfatlösung abgelassen, der Gittereinsatz mit den darin befindlichen Blättern wieder schräg abgestellt und noch verbliebene Lösungsreste mit der Handbrause abgespült. Abschließend kam der Gittereinsatz in das Becken mit der Schlußwässerung, wobei sich auch der Vorgang des einzelnen Absinkens wiederholte.

Während der rund zwei Stunden dauernden Schlußwässerung in fließendem Wasser wurde, wie schon erwähnt, der Gittereinsatz mehrmals angehoben und so für eine zusätzliche Bewegung und Trennung der einzelnen Blätter gesorgt, bis alle Chemikalienreste ausgeschwemmt waren. Zwischendurch wurden pH-Messungen durchgeführt und in besonderen Fällen elektrometrische Oberflächenmessungen an mehreren Stellen der Blätter vorgenommen.

Zu erwähnen wäre noch, daß bei allen Zwischen- und Schlußwässerungen der Wasserablauf, wegen der durch ihre Schwere absinkenden Chemikalien, sich an der tiefsten Stelle des Beckenbodens befindet!

### Trocknung

Nach Beendigung der Schlußwässerung wurden die Blätter einzeln auf Löschkartons mit der Bildseite nach oben zur Lufttrocknung aufgelegt oder auch im Memmert-Trockenschrank Modell Tv 80 uL bei ca. 40° C getrocknet.

### Kolorierte Druckgraphik

Die Restaurierung von kolorierter Druckgraphik mit „nassen Methoden“ erfordert naturgemäß mehr Zeitaufwand, einige Erfahrung, sorgfältiges Arbeiten und viel Fingerspitzengefühl, um ein



nicht wiedergutzumachendes Abschwimmen oder gar Ausbleichen der hauchdünnen Farbschichten zu vermeiden. Um eine mögliche Gefährdung der Farben auszuschließen, muß bei „nassen Behandlungsmethoden“ an kolorierten Blättern trotz aller gebotenen Sorgfalt möglichst r a s c h gearbeitet werden, um so die Dauer dieses labilen Zustandes auf ein Minimum zu reduzieren.

### Farbuntersuchung und Sicherung

Grundsätzlich wurden alle Flecken, die sich im kolorierten Bildteil befanden, von der R ü c k s e i t e aus entfernt. Nur die auf den unbedruckten bzw. unbemalten Rändern befindlichen Flecken konnten beiderseits behandelt werden. Bei wertvollen Einzelblättern bzw. wenn das Verhalten der Farben unsicher oder unbekannt war, wurden vorerst Versuche an einer unbedeutenden Stelle vorgenommen. Obwohl die Wasserfarben bzw. deren Bindemittel (z. B. Gummi Arabicum) von kolorierter Druckgraphik aus der Zeit vor der Jahrhundertwende durch den Alterungsprozeß r e l a t i v resistent geworden sind, wurden fallweise die Farbschichten des Bildteiles nach vorheriger Abdeckung der Ränder durch ein ein- bis zweimaliges Aufsprühen von verdünnter Methylzellulose (Thylose SL 400) und einer geringen Beimengung von Natriumthiosulfat oder Natriumbicarbonat gesichert bzw. fixiert. Damit die Methylzellulose in einen „schwer wasserlöslichen Zustand“ übergehen kann, wurden die Blätter erst nach einigen Wochen weiter bearbeitet. Seit Ankauf des Memmert-Trockenschrankes kann diese Zeit auf 24 Stunden (35—40° bei eingeschalteter Ventilation) reduziert werden.

### Lokale Fleckenentfernung

Die so vorbehandelten Blätter wurden nun mit der Bildseite nach unten auf eine gut gereinigte Glasplatte gelegt, die so ein Beobachten der Bildseite ermöglicht. Nachdem die Rückseite mit Aqua dest. besprüht bzw. befeuchtet wurde, konnten die stärksten Flecken mittels Wattestäbchen und Chloraminlösung oder Perhydrol partiell behandelt werden. Für den Fall einer notwendigen raschen Unterbrechung des Bleich- bzw. Oxydationsprozesses stehen Schalen mit Wasser und Neutralisierungslösungen sowie reine Wattestäbchen griffbereit daneben.

### Bleichung

Wie schon erwähnt, erfolgte die anschließende „Gesamtbleiche“ der noch vorhandenen Flecken und Verfärbungen von der Rückseite des Blattes aus, das heißt, das Blatt „schwimmt“ mit der Bildseite

nach oben auf einer je nach Bedarf konzentrierten fünf- bis zehnprozentigen Chloraminlösung. Nun wurde das Blatt auch auf der Bildseite mit Aqua dest. besprüht, um der „Rolltendenz“ des einseitig besprühten bzw. befeuchteten Blattes entgegenzuwirken.

Für das „Schwimmen“ der Blätter auf der Chloraminlösung haben sich einfache Serviertablets aus Kunststoff mit nur ein bis zwei cm hohen Rändern und einem gerillten Boden bestens bewährt. Da die Bleichlösung nur bis zur Rillenhöhe eingefüllt wird und so insgesamt nur wenige Millimeter tief ist, kann es zu dem gefürchteten, unbeabsichtigten Untertauchen des Blattes gar nicht erst kommen. Kurz vor Erreichung des gewünschten Aufhellungsgrades und vor dem gänzlichen Verschwinden der Flecken wurden auch fallweise die vier bildfreien Ränder in einer nebenstehenden tieferen Wanne mit der gleichen Chloraminlösung so lange eingetaucht, bis auch die an den Rändern deutlicher sichtbaren Flecken fast gänzlich entfernt waren. Dieses Eintauchen der Ränder erfolgt im Kreis, wobei bis auf ca. drei Millimeter an den Bildrand herangegangen wird. Nun wurde das Blatt auf einen gut saugenden Löschkarton gelegt, der die Chloraminlösung absaugt, ebenso werden auch die Ränder mit leicht angedrückten Löschkartonstreifen von den Lösungsresten befreit. Diese Prozedur wird nach einem ca. fünf Minuten dauernden „Schwimmen“ des Blattes auf reinem Wasser mehrmals wiederholt.

#### Neutralisierung

Obwohl es nach Ansicht einiger Fachkollegen nicht notwendig ist, nach Chloraminbehandlungen zu neutralisieren, schwimmen unsere Blätter noch für ca. zehn Minuten auf der schon beschriebenen Neutralisierungslösung. Dabei werden auch die Randpartien mittels Wattestäbchen oder Pinsel bestrichen. Nach einem neuerlichen Absaugen mit Löschkarton wurden die Blätter noch einer Art von Schlußwässerung unterzogen, das heißt, sie schwimmen noch so lange auf reinem Wasser (welches einige Male gewechselt wird), als dies ohne Gefährdung der Farben möglich erscheint. Nach jedem Wasserwechsel wurde auch wie vorhin erwähnt das noch im Blatt befindliche Wasser mit dem Löschkarton abgesaugt. Erst bei dieser Schlußwässerung kann bei einem kurzen Untertauchen des ganzen Blattes kaum mehr ein Schaden entstehen. Abschließend wurde nochmals abgesaugt und die Blätter zum Trocknen aufgelegt.

#### Risse und Fehlstellen

Vor dem Schließen von Rissen und Ergänzen von Fehlstellen wurden die inzwischen trocken gewordenen Blätter wieder beiderseitig mit Aqua dest. besprüht und so in leicht feuchtem Zustand

ausgeflickt. Dazu wurde vorwiegend handgeschöpftes Japanpapier von verschiedener Qualität, Farbe und Gewicht sowie ein selbst zubereiteter Weizenstärkekleister, der nur sparsam aufgetragen wird, verwendet. Nach wie vor ist der schon in den IADA-Mitteilungen 40/3/1972 beschriebene „haltbare Stärkekleister“ in ständigem Gebrauch. Der bereits 1971 erzeugte Kleber hat nun fast fünf Jahre des Dauertests ohne irgendwelche Zersetzungerscheinungen überstanden und wird seit dieser Zeit mit gutem Erfolg verwendet.

### Arbeiten am Leuchttisch

Nach dem Schließen von Rissen und Ergänzen der Fehlstellen wurden wie üblich die Randpartien der eingesetzten Japanpapier-teile mit dem Skalpell verschabt. Diese Arbeiten wurden auf einem Restauriertisch eigener Konstruktion durchgeführt. Dieser Arbeitstisch verfügt über eine Fußschalterkombination, mit der unabhängig voneinander das Unterlicht in zwei verschieden starken Stufen, das Oberlicht, das Seitenlicht und das UV-Licht sowie diverse Geräte, wie z. B. die Radiermaschine, ein- bzw. ausgeschaltet oder gesteuert werden können. Eine Leuchtstoffröhrenanordnung mit Tageslichteffekt, eine Leuchtlupe dreifach und eine Stereomikroskop Zoom sieben- bis dreißigfach mit einem über die ganze Arbeitsfläche schwenkbaren Stativ ergänzen die technische Ausrüstung. In den beiderseitigen Ladenreihen sind die für die Restaurierungsarbeiten erforderlichen Materialien, Werkzeuge und Geräte griffbereit untergebracht und sind so für den sitzend arbeitenden Restaurator mühelos erreichbar.

### Neuverleimung und Konservierung

Die anschließend erfolgte beiderseitige Neuverleimung wurde je nach Zustand der restaurierten Blätter mit der Sprühpistole und Druckluft oder mit dem Flachpinsel in entsprechender Verdünnung aufgetragen. Dazu wurde die bewährte Methylzellulose (Thylose SL 400) verwendet, die schon allein über ausgezeichnete fungistatische Eigenschaften verfügt. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch dieser noch ein Prozent Irgasan P 7 flüssig von Geigy beigegeben.

Abschließend wurden die neuverleimten Blätter wieder auf Löschkartons luftgetrocknet und noch in leicht feuchtem Zustand zwischen Ölpapier und Karton unter mäßigem Druck in der Stockpresse eingepreßt. Nach ca. vierundzwanzigstündigem Aufenthalt in der Stockpresse waren die Blätter vollends trocken und plan, wurden nochmals durchgesehen und nötigenfalls einer Schlußbretusche unterzogen.

Zum Schutz der restaurierten Ortsbilder wurden diese von Herrn H. D. Hafner vor ihrer Einordnung mit Passepartouts aus holz- bzw. ligninfreiem Karton und Deckblättern aus Japan- bzw. Seidenpapier versehen.

### Zusammenfassung

Für die Restaurierung der Ilwof-Sammlung waren pro Blatt bis zu 13 verschiedene Arbeitsvorgänge erforderlich:

1. Trockenreinigung
2. Vorwässerung
3. Waschung und partielle Fleckenentfernung
4. Zwischenwässerung
5. Bleichung
6. Zwischenwässerung
7. Neutralisierung
8. Schlußwässerung
9. Trocknung
10. Ergänzen von Fehlstellen, Schließen von Rissen
11. Neuverleimung und Konservierung
12. Einpressen und
13. Endretouche

Dabei wurden insgesamt 1906 Ortsbilder restauriert, nämlich:

- 10 Aquarelle
- 2 Holzschnitte
- 117 kolorierte Drucke
- 674 Kupferstiche
- 196 Stahlstiche
- 383 Lithographien
- 449 Farb- bzw. Tonlithographien und
- 75 Drucke und Plakate.

Nun besagen auch imponierende Stückzahlen von restaurierten Objekten kaum etwas über die tatsächliche Arbeit und können deshalb kein Kriterium für den Fleiß des Restaurators oder die Leistungsfähigkeit der Restaurierwerkstätte sein. Die Restaurierung eines Blattes kann je nach dessen Art, Größe und Umfang der verschiedenen Schäden oder dessen Wert bzw. Erhaltungswürdigkeit nur einige Stunden — aber auch mehrere Monate erfordern. Die Dauer einer Restaurierung hängt im wesentlichen von den zur Verfügung stehenden Mitteln, also von der Einrichtung und Ausrüstung der Restaurierwerkstätte, ab. Natürlich kann auch das Wissen und die Praxis des Restaurators sowie ein planvolles Einteilen und Einsetzen aller Hilfsmittel zur Verkürzung der sonst aufzu-

wendenden Arbeitszeit beitragen, aber auch hier sind die Grenzen bald erreicht. So vermag auch die großzügigste Werkstätteneinrichtung nicht auf die Dauer den Mangel an entsprechend geschultem Personal auszugleichen.

Soweit die erforderlichen Mittel vorhanden sind, ist für das kommende Jahr die Anwendung von Chlordioxyd in gasförmiger und flüssiger Phase anstelle der bis jetzt fallweise benutzten Hypochlorite zur Bleichung von Papierobjekten geplant.

### **Die Reinigung von ganzen Buchblöcken**

Eine durchgehende Naß- bzw. Bäderreinigung aller Seiten eines Buches war schon immer eine sehr zeitraubende und daher kostspielige Angelegenheit, die nur bei besonders wertvollen Büchern im Zuge einer notwendigen Neubindung durchgeführt werden konnte. Zumeist war es das Auftreten starker Stockflecken und unschöner Wasserränder, die dann den Restaurator bewogen haben, nicht zur den Einband, sondern auch den oft voluminösen Inhalt (Buchblock) Blatt für Blatt einer Reinigung bzw. Bleichung zu unterziehen. Hier kann bereits von einer Buchwäsche im eigentlichen Sinne gesprochen werden, da zumeist zusätzlich zum Bleichprozeß der gesamte Buchblock blattweise mit Pinsel und Feinwaschmitteln von Fingerspuren und den oft tief in den Papierfilz eingedrungenen Verschmutzungen befreit wurde. Durch die verschiedenen Bäder und Behandlungen wurde der Schmutz nach und nach gelockert und anschließend mit den Wässerungen ausgeschwemmt.

Wenn auch für den Laien das alleinige Ausbleichen von Stockflecken und Schmutz schon vom optischen Standpunkt ein „reines“ Buch vortäuschen kann, so ist doch die Lebensdauer eines Buches in erster Linie vielmehr von einer tatsächlichen Reinigung oder Wäsche, das heißt von einer Entfernung aller Schmutzanteile, Staub und abgestorbenen Partikeln, abhängig. Die in den Papierfilz eingedrungenen Verschmutzungen und Flecken aller Art tragen sehr wesentlich zu einer mehr oder minder großen Herabsetzung der Blattfestigkeit bei, da sich diese zwischen die Kreuzungsstellen der einzelnen Fasern des Faservlieses schieben und dadurch die Faser-zu-Faser-Verbindungen aufheben bzw. verhindern. Durch Verschmutzung besonders geschwächte Stellen sind die unteren Ecken der Buchseiten, die beim Umblättern mit unsauberer Händen am stärksten beansprucht werden. Hier wird gewissermaßen der Schmutz

in den Papierfilz „hineinmassiert“ und es ist nicht allein das saure Medium (Schweiß), das in der Folge zur Ausbildung von Bakterienkolonien und Pilzen führen kann, sondern auch der Schmutz als Fremdkörper, der gerade an diesen stark benutzten Stellen zu einer Herabsetzung der Blattfestigkeit führt.

Eine fachgemäß durchgeführte Buchwäsche bzw. deren Ergebnis ist auch ohne Ausbleichen von Stockflecken sichtbar, da die einzelnen Blätter, ohne ihre Alterspatina zu verlieren, trotzdem vollkommen sauber, wesentlich heller und gleichmäßiger werden. Wie schon eingangs erwähnt, waren derartige Buchwäschen ganzer Bücher bei Neubindung zumeist aus Zeit- und Kostengründen kaum möglich, und man beschränkte sich darauf, im Buchblock selbst nur unumgänglich notwendige Arbeiten, wie z. B. partielle Fleckenentfernung, durchzuführen.

Im Rahmen der „Hilfe für Florenz“ wurden auch in der damaligen Restaurierwerkstätte in Graz zahlreiche hochwassergeschädigte Bände aus den Beständen der Biblioteca Nazionale di Firenze restauriert. Außer den schwer zu entfernenden Schlammablagerungen des Arno auf den Buchseiten, die manuell trocken entfernt werden mußten, waren es die Kloakenabwässer, die von den zumeist unverleimten Buchseiten geradezu aufgesaugt wurden und so den ganzen Buchblock dunkelbraun bis schwarz verfärbten. Diese sich aus den Abwässerkanalen ergießende Flut hat zum Teil Bücher derart verändert, daß der Druck nicht bzw. kaum mehr sichtbar war.

Nach Entfernen des Einbandes und der Heftung wurden vorerst die Seiten von dem fallweisen Schlammbelag befreit. Im Anschluß daran hat man den in den Lagenrücken befindlichen Staub, Schmutz und Fremdkörper mittels Pinsel ausgekehrt. Nun wurden die Blätter des Buches einzeln in die Vorwässerungswanne eingebracht und in der bekannten Weise behandelt. Trotz dreier großer Waschwannen (à 60 × 80 × 20 cm) und einiger Praxis in derartigen Arbeiten konnte bei sorgfältigem Vorgehen kaum ein Buch pro Arbeitstag gewaschen werden. Dazu kam dann noch die oft notwendige Numerierung der Anfangsseiten und nach der Trocknung der Blätter das sehr zeitraubende Zusammensuchen der durch die verschiedenen Bänder total vermischten Seiten. Durch das mehrmalige Anfassen der schwimmenden Blätter entstanden neue Einrisse, bereits vorhandene wurden vergrößert, und der Verfasser bekennt, daß er anfangs oft mit dem Gedanken gespielt hat, die erste begonnene Buchkiste unrestauriert zurückzusenden und auf weitere Arbeiten zu verzichten.

Obwohl es aussichtslos schien, den Arbeitsvorgang der Buchreinigung überhaupt noch weiter rationalisieren zu können, wurden

weitere Versuche angestellt und neue Reinigungslösungen getestet, um zu einer für das Papier und Druck unschädlichen, aber trotzdem wirksamen Methode zu gelangen. Die ersten brauchbaren Ergebnisse begannen sich bei der Anwendung von Lösungsmittelkompositionen abzuzeichnen, von denen eine, die sich als besonders geeignet erwies, in der Folge seit über 7 Jahren erfolgreich für Buchwäschen in Verwendung steht. Dieses Reinigungsmittel wird voraussichtlich von einem pharmazeutischen Betrieb des Landes Steiermark erzeugt und unter den Namen BOOKCLEANINGSOLVENT in den Handel kommen.

Mit dieser Reinigungslösung war es möglich, entbundene und entheftete Bücher (Buchblöcke) als Ganzes, das heißt ohne daß die Buchseiten in die Reinigungslösung einzeln eingebracht oder behandelt werden mußten, einer ausreichenden Wäsche bzw. Reinigung zu unterziehen. Die anschließend beschriebene Buchwäsche eignet sich für alle gedruckten Bücher mit Ausnahme von solchen auf Kunstdruckpapier oder handkolorierten Drucken! Nach dieser Methode wurden sowohl auf handgeschöpftem Papier gedruckte Bücher als auch solche des 19. und 20. Jahrhunderts behandelt. Grundsätzlich kann gesagt werden, daß jedes bedruckte Papier, welches ohne besondere Vorsicht den üblichen Bleich- und Reinigungsmethoden gewachsen ist, nach diesem Verfahren in wesentlich kürzerer Zeit vollkommen gereinigt bzw. behandelt werden kann.

Erforderlich dazu sind je nach Anzahl der zu waschenden Bücher 1 bis 2 Wannen von entsprechender Größe. Herausnehmbare Gitterroste erleichtern den Transport der Bücher von der Reinigungslösung in die Schlußwässerung, müssen aber nicht unbedingt vorhanden sein.

### Vorbehandlung

Die von Einband, Heftung und dem in den inneren Lagenrücken befindlichen Staub und von Fremdkörpern befreiten Buchblöcke kommen vor der eigentlichen Buchwäsche zwecks Abtötung oder Inaktivierung von Pilzen, Sporen und Mikroorganismen in ein kurzes Alkoholbad. Dazu genügt 96prozentiger vergällter Spiritus, dem 1 % Irgasan P7 flüssig (Ciba/Geigy, Basel) beigegeben wird. Um eine rasche Durchdringung zu beschleunigen, empfiehlt es sich, die übereinanderliegenden Lagen einzeln kurz anzuheben oder während des Untertauchens mit dem Daumen die Seiten aufzublättern. Der Alkohol dient primär, wie schon erwähnt, zur Abtötung von Pilzen und Mikroorganismen, hat aber darüber hinaus noch die Funktion eines „Wegbereiters“, das heißt Vornetzers und ermöglicht ein rascheres Eindringen der Reinigungslösung bei der darauf folgenden Buch-

wäsche. Anschließend werden die Buchblöcke einzeln oder beim Vorhandensein des beschriebenen Gitterrostes mit diesem herausgehoben, zum Abrinnen schräg abgestellt oder leicht mit der Hand ausgepreßt.

#### Buchwäsche

In eine  $60 \times 80 \times 20$  cm große Kunststoffwanne wurden zirka 60 Liter Leitungswasser eingefüllt und diesem 1 Liter BOOKCLEANINGSOLVENT beigegeben. In einer solchen Wanne können je nach Buchformat 6 bis 10 Buchblöcke mit einer Seitenzahl von insgesamt 4000 bis 5000 in einem einzigen Arbeitsvorgang gewaschen werden. Der Wasser- bzw. Reinigungslösungsstand muß jedoch unbedingt 10 cm über dem seitenstärksten Buchblock stehen. Nun werden die Buchblöcke bis zirka 500 Seiten als Ganzes — Buchblöcke mit mehr als 500 Seiten in zwei Hälften in die mit der Reinigungslösung und Wasser gefüllten Wanne eingebracht. Auch hier kann man ein rascheres Eindringen der Reinigungslösung durch das schon beschriebene Anheben der einzelnen Lagen oder durch Aufblättern der Seiten bei der Einbringung erzielen. Zum Schutz der Titelseite kann ein passendes flexibles Kunststoffgitter oder einfach ein Blatt stärkeres Japan-Papier auf diese gelegt werden.

Schwimmende Buchblöcke werden mit den Händen untergetaucht und die oft in den Lagenrücken befindlichen Luftblasen mit leichtem Druck von innen nach außen herausgepreßt. Schon nach kurzer Zeit dringt die Reinigungslösung tief in den Papierfilz ein, und die Buchblöcke beginnen mehr und mehr aufzuquellen. Dabei nehmen sie weit über das Doppelte ihres Volumens an. Nun werden mit den Außenseiten der Finger beider Hände die aufgelösten Verunreinigungen auf der durch ein Deckblatt oder Kunststoffgitter geschützten Frontseite des Buchblockes von innen nach außen abrollend herauspreßt (siehe Abb. 3 u. 4).

Man beginnt dabei zweckmäßig in der Mitte der linken Buchseite (Lagenrücken) und drückt vorerst entlang den Lagenrücken jeweils nach außen. Dasselbe geschieht auch in Richtungen der oberen und der unteren Ecke und abschließend in Richtung der Buchmitte. Je nach Verschmutzungsgrad treten dabei an den Rändern tee- bis kaffeebraune dunkle Wolken der gelösten Verunreinigungen aus. Dieser Vorgang muß nach neuerlicher Quellung des Buchblockes so oft wiederholt werden, bis kaum mehr Schmutzspuren ausgepreßt werden können. Auch bei relativ rein erscheinenden Büchern kann es ohne weiteres vorkommen, daß die ursprünglich farblose Reinigungslösung durch den herausgelösten Schmutz eine so dunkle Färbung annimmt, daß die am Wannenden liegenden Buchblöcke nicht mehr oder kaum mehr sichtbar sind.



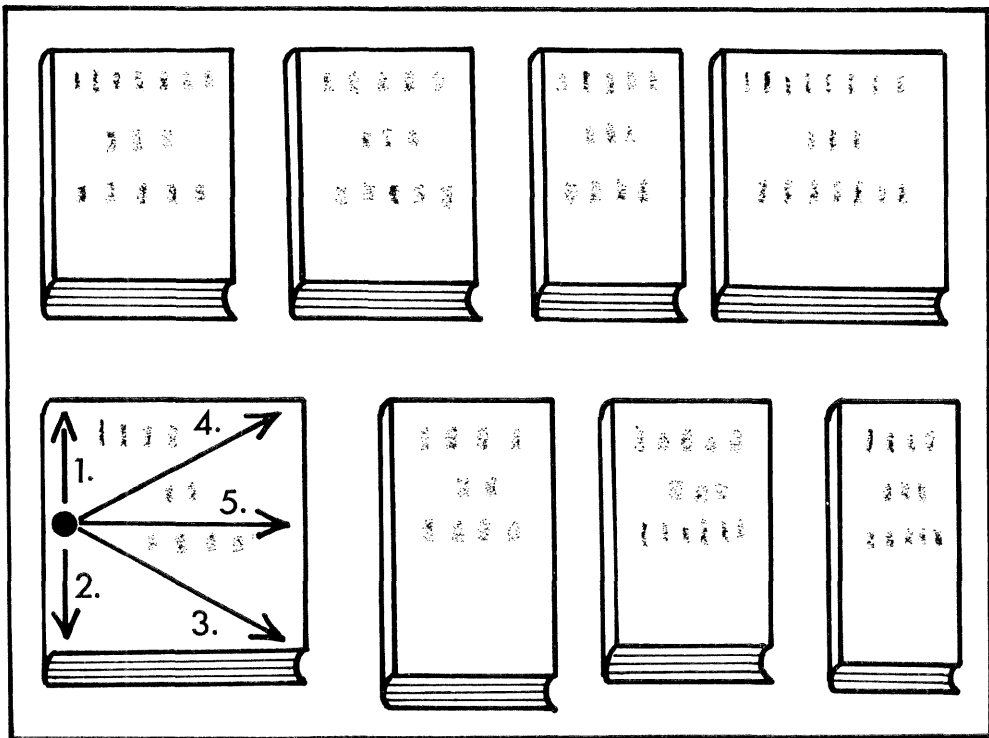


Abb. 3 Anordnung der Buchblöcke in der Reinigungswanne. Vom Ausgangspunkt in der Mitte links des Buchblockes zeigen die nummerierten Pfeile die Reihenfolge und Richtung des Auspressens.

Je nach Anzahl und Verschmutzungsgrad der zu reinigenden Buchblöcke wird man mit einer einzigen Füllung der Reinigungslösung auskommen — im vorhin geschilderten Falle aber muß die so stark verschmutzte Lösung abgelassen werden und ist durch eine neue zu ersetzen.

Es ist unvorstellbar, welche Mengen an Schmutz auch aus einem scheinbar „sauberen“ Buch herausgelöst werden können, da man bei den orthodoxen Reinigungs- und Bleichmethoden diese nie so drastisch vor Augen geführt bekommt.

### Auswässerung

Nach Abschluß der Reinigung wird die erschöpfte bzw. mit gelöstem Schmutz gesättigte Reinigungslösung abgelassen und an deren Stelle Leitungswasser zur Auswässerung der Chemikalienreste eingelassen. Dabei wiederholt sich der Vorgang der Quellung und des Auspressens mehrmals, das heißt so oft, bis keine sichtbaren Rückstände aus den Buchblöcken austreten. Nötigenfalls muß auch das Wasser gewechselt werden.

Nach Ablassen des Wassers werden die Buchblöcke mit den Händen in der schon beschriebenen Weise leicht ausgepreßt, um möglichst viel Wasser zu entfernen.

Ein abschließendes ein- bis zweimaliges Alkoholbad, dem letzten wird wieder 1 % Irgasan P 7 flüssig beigegeben, hat außer seiner bakteriziden bzw. fungiziden Wirkung noch die Funktion einer zusätzlichen Entwässerung (Alkoholtrocknung) und beschleunigt den abschließenden Trocknungsvorgang.

### Trocknung

Die Trocknung kann raumsparend lagenweise erfolgen, dabei werden die geöffneten Lagen auf Löschkarton, Pappe oder Packpapier zum Trocknen aufgelegt. Wenn dies entsprechend der Reihenfolge der einzelnen Lagen geschieht, braucht man diese nach erfolgter Trocknung nur mehr in der umgekehrten Reihenfolge aufzunehmen und erspart sich dadurch das sonst übliche zeitraubende Zusammenstellen von Seiten und Lagen.

Der getrocknete Buchblock wird nun kurz unter mäßigem Druck eingepreßt und kann wieder geheftet und gebunden werden.

Eine notwendige Neuverleimung des noch ungehefteten Buchblockes wird im folgenden Beitrag beschrieben.

Der Verfasser sieht in der Buchwäsche eine der wichtigsten Arbeiten im Zuge der Restaurierung und Neubindung eines Buches. Die Buchwäsche sollte bei wertvolleren Büchern nicht allein

aus optischen oder ästhetischen Gründen erfolgen, da die Beseitigung von Schmutz, Staub und abgestorbenen Partikeln dem Papier bzw. dem Buch eine merkbar erhöhte Blattfestigkeit und somit auch eine größere Alterungsbeständigkeit und Lebensdauer verleiht.

### **Sprühverfahren zur Neuverleimung**

Im Zusammenhang mit dem anschließenden Bericht sei auf eine weitere Veröffentlichung „Restaurierungsarbeiten an ganzen Büchern“ in der Zeitschrift „Der Archivar“ 26/3/1973 hingewiesen, die u. a. ähnliche Probleme behandelt.

Für die fallweise notwendig gewordene Neuverleimung der Blätter von gewaschenen bzw. gereinigten Buchblöcken hat sich das im Anschluß beschriebene Sprühverfahren bewährt. Dazu wurde die bekannte Methylzellulose (z. B. Tylose SL 400 von Kalle) mit der Spritzpistole aufgetragen, Voraussetzung hierfür sind lediglich ein Druckluftaggregat, das heißt entweder ein Kompressor oder Druckluftflaschen, sowie eine Spritzpistole mit einer Düsengröße von 0,5 mm.

Damit können sowohl geheftete und gebundene Bücher als auch die im vorhergehenden Bericht über Buchwäsche beschriebenen entbundenen und enthefteten Buchblöcke nach ihrer Reinigung raschest einer Neuverleimung unterzogen werden.

Für die Verleimung werden  
240 Teile zähflüssiger Methylzellulose mit  
760 Teilen 96prozentigem Alkohol  
gut vermischt und in den Vorratsbehälter der Spritzpistole eingefüllt. Für die Sprühverleimung wird folgende Einstellung der Spritzpistole empfohlen:

- Düsengröße: 0,5 mm,
- Düsenwinkel: ca. 70 ° je nach Buchformat,
- Druck: 1,5—2,0 kp/cm<sup>2</sup>,
- Vorluft: ca. 2—3 mm am Abzug,
- Abstand: ca. 30 cm vom Objekt.

Bei dünnen Papiersorten ist es ausreichend, die einzelnen Blätter nur auf der einen Seite zu verleimen, da die Methylzellulose vom trockenen Blatt gut aufgenommen wird und dieses ganz durchdringt. Dabei wird nun Lage für Lage vorgenommen und werden die einzelnen Blätter von der Vor- oder Rückseite gleichmäßig besprüht.

Die Blätter dürfen dabei *f e u c h t*, aber nicht naß werden! Bei stärkeren Papiersorten und wenn eine beiderseitige Verleimung notwendig erscheint, werden die Blätter einer Lage jeweils nach dem Besprühen der einen Seite gewendet und dann auf der zweiten Seite behandelt.

Dies kann auch beim einfachen Umblättern der einzelnen Seiten geschehen, wobei mit einer Hand die Seiten gewendet werden und mit der anderen Hand die Spritzpistole geführt wird.

Nach durchgeführter Verleimung werden die einzelnen Lagen sofort (wie bei der Trocknung nach der Buchwäsche) und der Reihe nach geöffnet auf Löschkartons oder Pappe aufgelegt. Schon nach 1 bis 2 Stunden können die durch den hohen Alkoholanteil rasch trocknenden Lagen wieder in umgekehrter Reihenfolge aufgenommen werden und ergeben so den ursprünglichen Buchblock. Dieser wird abschließend nochmals kurz zwischen Pappe und Spanplatten eingepreßt und kann wieder geheftet werden.

Diese Sprühverleimung dürfte in Verbindung mit der vorhin beschriebenen Buchwäsche allen Anforderungen, die man an eine sorgfältige Restaurierung stellt, gerecht werden. Bei den Restaurierungsarbeiten im Rahmen der „Hilfe für Florenz“ haben diese beiden Methoden erst die Voraussetzung geschaffen, die großen Mengen von hochwassergeschädigten Büchern in relativ kurzer Zeit wieder in stand zu setzen.

### **Ursachen und Behandlung der Bräunung von ligninhaltigen Holzschliffpapieren**

Im vorliegenden Bericht über die Behandlung, Bleichung und Entlignifizierung holzschliffhaltiger Papiere soll über Faserstoffe, deren Aufbau bzw. Identifizierung, Chemismus und Terminologie sowie auch über einige von Restauratoren empfohlene oder in der Papierindustrie angewandte Verfahrensmöglichkeiten und Chemikalien berichtet werden.

Der Bericht stützt sich auf Versuchsreihen der Restaurierwerkstätte am Steiermärkischen Landesarchiv in Graz, in denen ein Großteil der hier angeführten Methoden und Chemikalien praktisch getestet wurde. Begreiflicherweise kann dieser Bericht nur einen kurzen Überblick über die vielgestalteten Probleme und Fragen geben, die zur Zeit auch von der Wissenschaft noch nicht vollkommen

erforscht und beantwortet sind. Über Einzelheiten in bezug auf Anwendbarkeit für die Restaurierung von Papier soll zu einem späteren Zeitpunkt noch ausführlicher berichtet werden.

### Rohstoffe, deren Aufbau und Bestandteile

Die organischen Substanzen der verschiedenen Hölzer und Pflanzen, die als Rohstoffe für die Papiererzeugung dienen, bestehen im Durchschnitt aus ca. 45 % Zellulose, 20—30 % Hemizellulosen und ca. 25 % Lignin.

Das Bräunen, Gilben und Brüchigwerden von Holzschliffpapieren erfolgt durch chemolytische und thermolytische Einflüsse, d. h. durch Oxydation als Folge von Licht, Luft, Feuchtigkeit und Wärme, und wird auf den großen Anteil an Lignin oder dessen Bestandteile zurückgeführt. Auch Oxyzellulose, die bereits vom Herstellungsprozeß im Papier vorhanden sein kann oder erst durch den Einfluß von Oxydationsmitteln, wie z. B. bei der Bleichung mit Hypochloriten entstehen, sind die Ursachen von Papierverfärbungen.

Um Verwechslungen vorzubeugen, müssen wir unter Holzschliff, der rund 25 % Lignin enthält, und Zellulose, die zwar aus Holzschliff gewonnen werden kann, aber kein oder nur einen sehr geringen Anteil an Lignin enthält, unterscheiden! Daneben gibt es noch eine große Anzahl von Mischpapieren, die aus den verschiedensten Faserstoffen bestehen können, wie z. B. bei der Wiederverwertung von Altpapier, welches nicht nur in Kriegs- und Nachkriegszeiten, sondern auch bei dem heutigen akuten Rohstoffmangel eine bedeutende Rohstoffquelle darstellt.

Holzschliff wird aus entrindeten Baumstämmen durch Anpressen gegen einen rotierenden Schleifstein bei reichlicher Wasserzuführung gewonnen und besteht aus allen Holzbestandteilen, wie Zellstoff, Hemizellulosen und Lignin.

Holzschliffpapiere enthalten bis zu 85 % Holzschliff, welcher sich aber infolge seiner kurzen Fasern schlecht verfilzt. Deshalb werden bei der Herstellung solcher Papiere noch ca. 15 % Holzzellstoff und anorganische Füllmittel mitverarbeitet. Holzschliffpapiere haben demzufolge einen großen Anteil an Lignin, bräunen, gilben bzw. verfärben sich bald, werden brüchig und haben so eine geringe Alterungsbeständigkeit. Je nach Lagerung, d. h. bei Licht- und Luftzutritt, können Holzschliffpapiere, wie z. B. das Zeitungspapier, schon nach 1 bis 2 Jahren starke Zerfallserscheinungen aufweisen. Dasselbe gilt natürlich auch für Bücher, Druckgraphik und Zeichnungen, die auf solches Papier gezeichnet oder gedruckt wurden.

Zellulose (Zellstoff) wird chemisch gesehen zu den Kohlehydraten gezählt, obwohl man heute erkannt hat, daß es sich dabei nicht um Hydrate des Kohlenstoffes handelt. Zellulose ist eine der häufigsten organischen Verbindungen, aus der alle Pflanzen und Hölzer bzw. deren Zellwände bestehen. Schon durch den Luftsauerstoff, einem sehr milden Oxydationsmittel, wird die Zellulose merkbar oxydiert, am stärksten aber durch Hypochlorite im neutralen Bereich, wobei es zu einem Abbau der Moleküleketten kommt.

Reine Zellulose löst sich in konzentrierten Säuren (indirekte Bestimmungsmethode) farblos auf. Schon geringe Ligninreste ergeben jedoch eine deutliche Gelb-Braun-Färbung. Zellulose mit einem hohen Anteil an begleitenden Kohlehydraten wird nach SCHMIDT als *Holozellulose* bezeichnet.

*Oxyzellulose* ist teilweise oxydierte Zellulose, d. h., sie besteht zwar noch aus unveränderter Zellulose, deren Oberfläche aber, ähnlich dem Rostüberzug des Eisens, mehr oder weniger oxydiert ist. Oxyzellulose ist im Wasser gut reduzierbar.

*Hemizellulosen* (Holzpolyosen, begleitende Kohlehydrate oder Zellulosebegleitstoffe) sind uneinheitlich Gruppen von komplexen Polysacchariden, die nicht Zellulose sind! In der älteren Literatur wurden sie vielfach als Pflanzen- oder Holzgummis bezeichnet. Charakteristisch ist ihre Löslichkeit in kaltem und heißem Alkali und die Leichtigkeit, mit der sie durch verdünnte Säuren hydrolisierbar werden. Hemizellulosen haben für die Faser-zu-Faser-Bindung (Blattfestigkeit) eine große Bedeutung. Durch ihre Hydroxylgruppen u. a. werden nämlich die für die chemische Bindung notwendigen Wasserstoffbrücken ausgebildet! Hemizellulosen sind entsprechend den verschiedenen Holzarten unterschiedlich aufgebaut und deshalb auch, wie eingangs erwähnt, so verschiedenartig benannt. Je nach Art sind sie leichter oder schwerer hydrolisierbar und verhalten sich wie die Zellulose oder gehen beim Aufschlußprozeß in Lösung. Mit 4—5 % Natriumhydroxyd können nur gewisse Anteile von Hemizellulosen herausgelöst werden. Infolge starker Bindung an Teile des pflanzlichen Gewebes (besonders Lignin) bleiben große Mengen an Hemizellulosen zurück. Mit einer danach folgenden Chlordioxydbehandlung können auch die restlichen HZ. bei der abschließenden alkalischen Wäsche (ohne Abbau der Zellulose) extrahiert werden.

Lignin ist ein schwer abbaubarer, komplexer, hochpolymerer Naturstoff, der mit der Zellulose einen Hauptbestandteil des Holzes bildet.

So enthält z. B. Buchenholz ca. 22%, Kiefernholz ca. 26% und Fichtenholz ca. 28% Lignin. Dieses kann mit Säuren oder Alkali unter Bildung von Säure- bzw. Alkalilignin aus dem Holzschliff herausgelöst werden.

Mit dem Wiesner'schen Reagenz (Phloroglucin:Salzsäure) kann Lignin durch Rotfärbung, mit Anilinsulfat durch Gelbfärbung nachgewiesen werden. Zu beachten ist, daß bei Faserstoffen oder Papier, die einer vorhergehenden chemischen Behandlung unterzogen wurden, die genannten Farbreaktionen unverläßlich sind! Nach einer oxydativen Behandlung von Holzschliff kann man auch kaum noch von Lignin im ursprünglichen Sinne sprechen. Hier handelt es sich vielmehr um gegenüber der Ausgangssubstanz weitgehend veränderte Abbauprodukte.

Chlor kann im sauren Medium am Lignin substituierend oder durch eine Ligninoxidation oxydierend wirken. Dabei entsteht aus Chlor Salzsäure, welche die Hydrolyse begünstigt. Bei der Chlorierung darf nur die Substitutionsreaktion erfolgen, da eine Oxydation kaum zu einer Erhöhung des Ligninabbaues beiträgt.

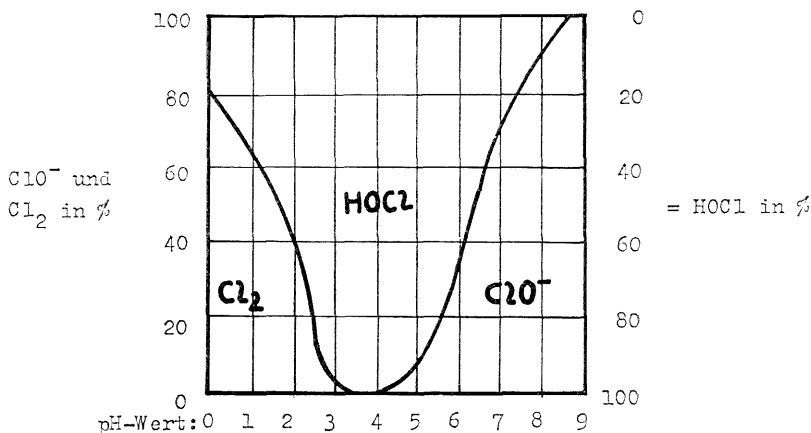


Abb. 5 Dissoziationsgleichgewicht einer 0.01-n-wäßrigen  $\text{Cl}_2$ -Lösung.

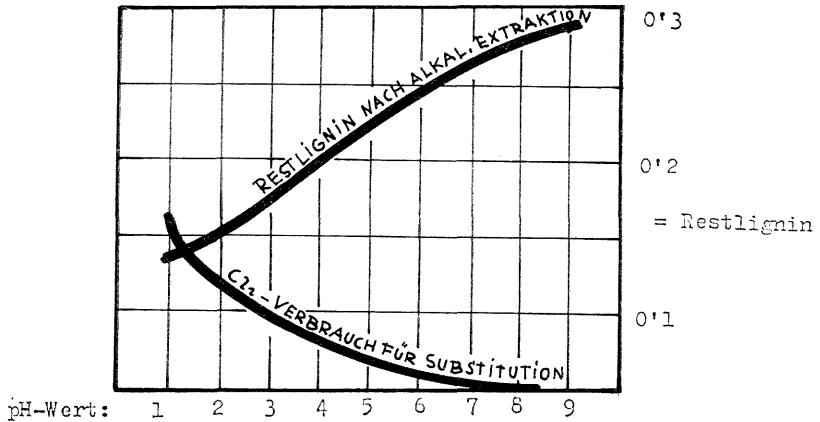


Abb. 6 Einfluß des pH-Wertes auf die Chlorierung.

Trotz intensiver Forschung ist die Chemie des Lignins und auch dessen Reaktion mit Chlor noch immer nicht in allen Details bekannt. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung ist anzunehmen, daß zwischen Lignin und Hemizellulosen eine chemische Bindung besteht und dadurch die Klärung der eigentlichen Ligninstruktur weiter erschwert wird. Es wird angenommen, daß es sich beim Lignin — im Gegensatz zu den Hemizellulosen — um einen aromatischen Bestandteil des Holzes handelt.

Ob und wie weit nun tatsächlich der gesamte Ligninkomplex für die Bräunung und Verfärbung von Holzschliff verantwortlich ist, konnte von der Wissenschaft bis heute noch nicht ganz geklärt werden. Wohl aber weisen neuere Forschungsberichte aus den USA darauf hin, daß vermutlich nur geringe, weniger als 1 % des Gesamtlignins betragende chromophore oder auxochrome Anteile allein diese Farbveränderungen (Bräunung, Gelbung) bewirken. Auch photochemische Reaktionen von Harzen oder Harzbestandteilen durch Lichteinfluß dürften an den genannten Farbveränderungen beteiligt sein. Eine mögliche Isolierung und Extrahierung nur dieser Bestandteile könnten für die Industrie und auch für die Restaurierung von Holzschliffpapier ein schwieriges Problem beseitigen.

Der Abbau von Lignin durch Chlorierung ist schon seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Das sich dabei bildende Chlorlignin wird durch eine alkalische Wäsche ohne Schädigung der Zellulose von dieser getrennt.



## Entlignifizierung und Bleichverfahren

In der Papierindustrie wird bei der Erzeugung von Natron- bzw. Sulfite-Zellulose das Lignin durch einen stundenlangen Kochprozeß unter mehreren atü Druck herausgelöst.

Nach der Methode FREUDENBERG kann das Lignin bis zu 80 % mit wasserhaltigem Dioxan extrahiert werden. Auch durch den Fäulnispilz *polyporus borealis*, dem Verursacher der Weiß- bzw. Korrosionsfäule, kann zuerst das Lignin und in der Folge auch die Zellulose abgebaut werden.

Über die Möglichkeit eines Ligninabbaues durch Bakterien aus dem Stalldünger und durch Kurzstäbchen-Schizomyzeten hat schon Prof. O. Wächter der Österreichischen Nationalbibliothek Wien berichtet.

Für die Beseitigung der Ursachen von Bräunung und Gilbung im Holzschliff stehen uns zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Abbau des Lignins bzw. dessen Extraktion und
2. die Bleichung der farbgebenden Anteile.

Es ist wichtig, zwischen der Entfernung des Lignins — wobei eine der Hauptursachen der Verfärbung beseitigt wird — und einer Bleichung — bei der nur die Verfärbung ausgebleicht wird — zu unterscheiden, da eine neuerliche Verfärbung — durch Luft, Licht und Wärme zurückgebildet — immer wieder auftreten kann! Bei den beiden Möglichkeiten können je nach Art und Dauer der verwendeten Chemikalien auch die Langkettenmoleküle der Zellulose angegriffen werden.

Die Bleiche für Faserstoffe zur Papierherstellung wird durch den Einsatz von Chemikalien und Wasser erreicht. Im Prinzip haben wir zwei Verfahrensgruppen zu unterscheiden:

1. Die Reduktionsbleiche zum Bleichen von Holzschliff,
2. die Oxydationsbleiche zum Bleichen von Zellstoff und Hadernstoff.

Bei der Oxydationsbleiche werden noch vorhandene Farbstoffe in Zellstoff und Hadernstoff **d a u e r h a f t** ausgebleicht.

Bei der Reduktionsbleiche tritt durch Reduktion der farbgebenden Anteile die erwünschte Bleichwirkung ein. Nachteilig dabei ist, daß diese Bleichwirkung **n i c h t** von Dauer ist und durch atmosphärische Einflüsse, d. h. neuerliche Oxydation durch Licht, Luft und Wärme, wieder aufgehoben wird und in der Folge neuerliche Verfärbungen auftreten. Es ist anzunehmen, daß die schwefelige Säure bzw. ihre Salze mit den Farbanteilen des Holzschliffs vorerst farblose lockere Verbindungen eingehen, die sich dann durch Licht, Luft und Wärme **neuerlich** verfärben. Nach den neuesten Erfahrungen dürf-

ten durch die Reduktionsbleiche die chromophoren oder auxochromen Bestandteile des Lignins (siehe Abschnitt Lignin), welche vermutlich allein für Bräunung und Gilbung verantwortlich sind, nur für eine begrenzte Zeitspanne ausgeschaltet werden und sich durch die schon erwähnten atmosphärischen Einflüsse wieder zurückbilden.

Grundsätzlich müssen also die zu entfernenden Zellulosebegleitstoffe nach vorheriger Chlorierung während des Bleichprozesses oxydiert und diese oxydierten Produkte mittels alkalischer Extraktion entfernt werden. Nun ist aber mit dieser Verfahrensreihenfolge einer Entlignifizierung von Holzschliff (C = Chlorierung, E = alkal. Extraktion und H bzw. D = Hypochlorit- oder Chlordioxydbleiche) bestenfalls nur das Prinzip oder das Verfahrensmodell, nicht aber die praktische Durchführung erklärt. In der Praxis führen erst die in der Folge noch genauer beschriebenen Mehrstufen-Bleichsysteme zum gewünschten Erfolg.

Durch diese kontinuierlichen Mehrstufenbleichen (die auf der klassischen Form des CEH-Systems basieren) wird beim Herauslösen der unerwünschten Begleitstoffe durch die selektive Wirkung der verschiedenen Bleichprozesse der Abbau der Zellulose verringert. So wird z. B. für Sulfitzellstoff eine 3—4-Stufen-Bleiche und für Sulfatzellstoff eine 5—6-Stufen-Bleiche angewendet. Die zahlreichen angewandten Verfahren werden durch die Anfangsbuchstaben der einzelnen Stufen in ihrer jeweiligen Reihenfolge des Arbeitsablaufes bezeichnet:

C = Chlorierung,  
E = alkal. Extraktion,  
H = Hypochloritbleiche,  
D = Chlordioxydbleiche und  
P = Peroxydbleiche.

So werden u. a. die Verfahren bzw. Systeme

CEDH,  
CEHD,  
CEHEH,  
CEHED,  
CEHDDH,  
CECEH und als sehr erfolgversprechend  
ECEH  
in der Papierindustrie angewendet.

Das letztgenannte Verfahren wird dadurch begründet, daß der leichter lösliche Ligninanteil bereits durch die vorangegangene

Alkalibehandlung entfernt wurde und das Restlignin aus verschiedenen Anteilen besteht, die in bezug auf ihre Löslichkeit verschieden reagieren.

In der modernen Bleichtechnik werden auch die Einstufige Peroxyd-Zellstoffbleiche oder Mehrstufenbleichen, die entweder nur Chlordioxyd oder nur Peroxyd, aber auch die Chlordioxydbleiche neben der Peroxydbleiche angewendet. Diese führen zu den folgenden Systemformeln:

CEHDP,  
CEDED und  
CEHPH

Besonders die letztgenannte ergibt bei Sulfitzellstoff einen hohen Weißgrad.

### Vor- und Nachbleichstufen

In der Praxis werden zumeist die Chlorierung als Vorbleichstufe und alle anderen D, H oder P-Bleichprozesse als Nachbleichstufen bezeichnet.

Sowohl die Vor- als auch die Nachbleichstufen müssen aus der Sicht des Abbaues von Lignin — nicht aber der Zellulose — betrachtet werden. Durch den Abbau des Lignins während der Chlorierung endigt auch dessen Schutzwirkung auf die Zellulose, deshalb ist der richtige pH-Wert der Nachbleichstufe von so entscheidender Bedeutung!

### Zwischenwäschen

Bei der 1. Zwischenwäsche, die nach der Chlorierung bzw. vor der alkalischen Extraktion erfolgt, können nur die wasserlöslich gewordenen Stoffe entfernt werden. Der größte Teil des Chlorlignins kann jedoch nur durch die alkalische Extraktion herausgelöst werden. Diesem Prozeß schließt sich eine zweite Zwischenwäsche an, deren Aufgabe es ist, die alkalilöslichen Stoffe zu entfernen. Im Anschluß an die Nachbleiche erfolgt nun die 3. und letzte Wäsche zur Entfernung der Chlorreste. Als Antichlor wird dabei zumeist Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ ) verwendet.

Die Chlorierung wird in der Papierindustrie mit Chlorwasser (Aqua chlorata mit ca. 0,5% elementarem Chlor) oder auch mit gasförmigem Chlor bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Reaktion erfolgt bereits in relativ kurzer Zeit von ca. 6 Minuten, allerdings wird dieser Prozeß in der Praxis auf rund eine Stunde ausgedehnt, ohne daß es dabei zu Faserschädigungen kommt.

Bei der Chlorierung sind 3 Stufen zu unterscheiden:

1. Das chlorierte Lignin wird oxydiert,
2. das chlorierte Lignin löst sich bei merklicher Aufhellung des Stoffes, jedoch ohne Abbau von Zellulose,
3. ein Zelluloseabbau tritt ein!

Während der Chlorierung kann durch Bildung von Salzsäure (HCl) der pH-Wert auf pH-2,0 (ohne Schädigung der Zellulose) absinken. Da ca. 50 % des Chlors als Salzsäure wiedergefunden wird, ist die Chlorierung ein Substitutionsprozeß im sauren Medium! Parallel zur Substitution kommt es auch zur Oxydation des Lignins, und die die sich in beiden Fällen bildende HCl begünstigt durch das saure Medium die Hydrolyse! Wie schon erwähnt, ist das sich dabei bildende Chlorlignin in Wasser nur zum Teil löslich und wird bei der anschließenden alkalischen Wäsche gemeinsam mit der Salzsäure entfernt.

Bei der Chlorierung soll nur eine Substitution — also keine Oxydation erfolgen. Deshalb muß der pH-Wert, der auch von der verwendeten Chlormenge abhängt, möglichst niedrig gehalten werden. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit, welche die Substitution des Lignins ohne Oxydation des Zellstoffs, d. h. ohne Bildung von Oxyzellulose, ermöglicht, begünstigt die praktisch vollkommene Entfernung dieser Substitutionsprodukte durch die erste Wäsche und die darauf folgende alkalische Extraktion. Ein Zusatz von 0,1 % Chlordioxyd zum Chlorwasser bzw. Chlorgas bewirkt eine wesentlich schonendere Reaktion dieser Vorbleichstufe!

Bei der alkalischen Extraktion wird das Chlorlignin aus dem Stoff durch ca. 10 % Natronlauge (NaOH) bei Temperaturen von 100—125 ° C (Temperaturerhöhung steigert die Wirkung) herausgelöst, da das Chlorlignin im kalten Wasser nur zum Teil löslich ist. Damit wird auch eine unnötige Oxydation bei der anschließenden Hypochloritbleiche vermieden.

Für die Hypochloritbleiche wird in der Papierindustrie eine Lösung von Natriumhypochlorit (NaOCl) oder von Calciumhypochlorit (Ca(OCl)<sub>2</sub>) jeweils mit einem pH-Wert von pH—8,0 verwendet. Natriumhypochlorit enthält ca. 12,5 % wirksames Chlor. Bis heute sind allerdings die chemischen Reaktionen von Chlor auf Lignin nur in groben Zügen bekannt und können auch in der zahlreichen Fachliteratur nicht restlos, vor allem aber nicht einheitlich geklärt werden!

Bei der Bleichung mit Hypochloriten ist außer der Temperatur auch der pH-Wert der Bleichlösungen von entscheidender Bedeutung. Dieser sinkt während des Bleichvorganges immer mehr ab und muß deshalb vor Beginn einer Bleichung so eingestellt

bzw. „gepuffert“ werden, daß dieser bei Beendigung des Bleichprozesses noch immer im alkalischen Bereich bleibt. Diese Pufferung kann durch einen Zusatz von Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) bzw. Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) eingestellt werden. Erst in der Nähe des Neutralpunktes und im schwach sauren Bereich von pH-7—6 sind Hypochlorite am aggressivsten, d. h., ein Abbau der Zellulose bzw. der Langkettenmoleküle setzt ein.

Durch den Einsatz von Hypochloriten als zweite Bleichstufe werden auch die nach der Chlorierung und alkalischen Extraktion zurückgebliebenen und durch chromophore Gruppen entstandenen, dunkel gefärbten Abbauprodukte entfernt.

Chlordioxyd ( $\text{ClO}_2$ ) ist in seiner gasförmigen und auch flüssigen Phase (rasche Zersetzung!) ein spezifisches Lösungsmittel für Lignin und kommt in verschiedenen Verfahren (ohne Zellulose-schädigung) zur Anwendung.

Bei Versuchen ist größte Vorsicht geboten, da Chlordioxyd explosiv und giftig ist! In diesem Zusammenhang sei auf die gefahrlosen und betriebssicheren Chlordioxyd-Bleichanlagen von W. Hiltbrunner, Arau, und der Österreichischen Nationalbibliothek, Wien, hingewiesen, die mit ihren Entwicklungsarbeiten einen wertvollen Beitrag geleistet haben.

Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) oxydiert das Restlignin durch Bildung von Chlordioxyd besser als Hypochlorite und ebenfalls ohne Schädigung der Zellulose.

Chlordioxyd könnte allein als Vor- bzw. Nachbleichstufe verwendet werden, erreicht aber in der ersten Bleichstufe nicht die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors und wird deshalb in der Praxis erst als zweite oder noch spätere Bleichstufe verwendet. Die Bleichwirkung von Chlordioxyd kann durch gemeinsame Anwendung mit den klassischen Bleichmitteln noch erheblich gesteigert werden.

Die Peroxybleiche geht auf ein deutsches Patent aus dem Jahre 1905 zurück, trotzdem ist ihr Chemismus noch nicht ganz geklärt. Es dürfte sich auch hier um eine Oxydation bzw. Entfärbung der farbgebenden Begleitstoffe des Holzes handeln. Mit Peroxyden gebleichte Stoffe vergilben durch Lichteinwirkung wieder rasch, da es sich bei diesem Bleichprozeß um eine echte Bleiche, d. h. ohne Bleichverluste, handelt und das für die Vergilbung verantwortliche Lignin mengenmäßig keine Veränderung erfährt.

Daß der Einfluß von Licht an der neuerlichen Vergilbung maßgeblich beteiligt ist, zeigt die Lagerfähigkeit unter Lichtabschluß. Hier konnte auch nach mehreren Jahren keine Minderung des

Weißgehaltes bei im Stapel langernden Papieren festgestellt werden!

Ein maximaler Bleicheffekt wird wie bei der Hypochloritbleiche nur in einem begrenzten pH-Bereich erzielt, in dem sich aber Peroxyde bereits katalytisch zersetzen. Mit einem Zusatz von ca. 5 % Natronwasserglas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) wird dieser Zersetzung entgegengewirkt, das Peroxyd stabilisiert und der für die Bleichung günstigste pH-Wert — bei Beginn pH-10'5 — am Ende pH-9'5 — erzielt!

Für Peroxydbleichungen werden Natriumperoxyd ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) und Wasserstoffperoxyd ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) verwendet.

Natriumhydrosulfit, Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), ist zu meist unter der letzteren Bezeichnung in kristallwasserfreier Form im Handel. Als wichtiges Reduktionsmittel wird es zur Bleichung von Holzschliff, aber auch zum Entfernen von Rostflecken, Farbstoffen u. a. verwendet.

Der Bleichprozeß muß unter Luftabschluß erfolgen, da die alkalische Lösung viel Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Dabei entstehen Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), also Fixiernatron und Natriumhydrogensulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ).

Der Vollständigkeit halber wären noch weitere Bleich- bzw. Entlignifizierungsverfahren anzuführen:

Chlorgas oder Chlorkalk als Einstufen-Holländerbleiche, die kaum mehr angewendet wird.

Peroxyd-Hydrosulfit als Zweistufenbleiche, mit der ein sehr hoher Weißgrad erzielt wird.

Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) und

Kalziumbisulfit ( $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ).

In der modernen Bleichtechnik werden auch die Einstufige Peroxyd-Zellstoffbleiche oder Mehrstufenbleiche, die nur Chlordioxyd

oder nur

Peroxyd

benutzen, angewendet.

Für den Restaurator hat Prof. O. Wächter an der ONB Wien mit seinem Team F. Röckl und A. Sahin eine interessante und für die restauratorische Praxis brauchbare Möglichkeit für die Entlignifizierung von Holzschliffpapieren entwickelt und erprobt.

Voraussetzung dafür ist die im Bericht schon erwähnte Chlordioxyd-Bleichanlage, in der das Lignin (ursprünglicher Wert: 10) nach ca. dreistündiger Behandlungsdauer auf fast 0 reduziert werden kann. Darauf erfolgt nun eine Neutralisierung durch eine 2-0/-Natriumthiosulfatlösung und die Extraktion des Chlorlignins durch

eine 1-0/0-Lösung von Natriumhydroxyd. Abschließend wurde das so entlignifizierte Holzschliffpapier durch Wasserstoffperoxyd mit einem Zusatz von Natriumsilikat als stabilisierendes Agens gebleicht.

Chlordioxyd kann natürlich allein als Vor- oder Nachbleichstufe benutzt werden, jedoch wird dieses System (DEP) in der Praxis nicht angewendet, da als erste bzw. alleinige Bleichstufe das Chlordioxyd gegenüber dem elementaren Chlor (Chlorierung) eine wesentlich niedrigere Reaktion aufweist!

Wenn nun der Restaurator dem Holzschliff- oder holzschliffhältigen Papier zum Zwecke einer „nachträglichen Veredelung“ den Ligninanteil teilweise oder ganz entzieht, d. h. entlignifiziert, so ist dies in allen Fällen — selbst wenn kein Zelluloseabbau eintritt — gleichbedeutend mit einem Verlust von Blattsubstanz und somit einer Herabsetzung der Blattfestigkeit bzw. des Fasergefüges! Dies gilt für alle Entlignifizierungsverfahren! Da der zu entfernende Anteil an Lignin bei Holzschliffpapieren ca. 25 % von dem eigentlichen Holzschliffanteil, d. s. ca. 80 %, beträgt, muß man je nach Höhe des jeweiligen Holzschliffanteiles bei einem Blatt mit einem Substanzverlust bis zu 22 % rechnen!

Bei Entlignifizierungsversuchen nach dem CEH-System mit einer gepufferten (pH-8'0) Bleichlösung zeigten alle Versuchsblätter nach der vollkommenen Entfernung des Lignins eine wesentlich gesteigerte Transparenz, ein vermindertes Gewicht und eine geringere Blattstärke!

Vor allen Arbeiten mit „holzschliff- oder ligninverdächtigen“ Papieren sollten die Faserarten genau bestimmt werden. Außer dem bereits erwähnten Wiesner'schen Reagenz können aus der folgenden Liste (MERK) weitere Bestimmungsmöglichkeiten von Faserstoffen durch Färbung entnommen werden:

Fasern:	Färbung mit Chlorzinkjod	Färbung mit Jodjodkalium
Leinen, Hanf, Baumwolle, Holz Zellstoff, Stroh-, Jute- und Espartozellstoff	schwach bis stark weinrot	braun
Holzschliff und schlecht aufgeschl. Zellstoffe	blau/blauviolett, teils blau, teils weinrot	grau
	zitronengelb bis dunkelgelb	gelbbraun

Fast am Ende dieses Berichtes soll im Zusammenhang mit dem im Abschnitt „Hypochlorite“ bereits Gesagten hier nur kurz auf einen einzigen Versuch einer langen Reihe eingegangen werden.

Wie allgemein bekannt, wurde bis heute vor einer Bleichung holzschliffhaltiger Papiere mit Hypochloriten gewarnt bzw. Abstand genommen. Als Grund wurde übereinstimmend eine auftretende stärkere Gilbung oder Verfärbung angegeben. Diese Annahme ist aber nur zum Teil richtig! Durch Hypochlorite können nur ca. 20 % des Lignins entfernt werden, eine Bleichwirkung kann aber erst dann eintreten, wenn das Gesamtlignin in Chlorlignin umgewandelt und entfernt wird. In diesem Fall handelt es sich weniger um einen Bleich-, sondern um einen **A u f s c h l u ß p r o z e ß**!

Abgesehen von dem bekannten und zur Festigkeitsabnahme führenden Abbau der Zellulose (welcher aber erst im neutralen oder schwach sauren Bereich voll einsetzt) oder einer im Laufe der Zeit wieder auftretenden Neuvergilbung (die ja durch die alkal. Extraktion verhindert werden kann) wurden in einer langen Versuchsreihe holzschliffhaltige, stark gebräunte Zeitungs- und Packpapiere einer Behandlung mit unverdünnter Natriumhypochloritlösung unterzogen. Der Verfasser erinnert sich wieder der Worte Prof. Wächters: „Gefährlich ist am Chlor nicht, daß man es verwendet, sondern wie man es anwendet!“

Zurück zum Versuch: Die von Kollegen beobachtete Gilbung trat zwar unmittelbar nach dem Einbringen des Blattes in die Hypochloritlösung ein, erreichte nach ca. 2 Minuten den Höhepunkt, begann aber nach ca. 10 Minuten immer mehr und mehr auszubleichen. Nach ungefähr 30 Minuten war fast in allen Fällen eine vollkommene Bleichung festzustellen, und ein nur fallweise zurückbleibender zartgelber Hauch konnte — nach vorangegangener alkal. Extraktion und Neutralisierung — durch eine Peroxydbleiche schnell entfernt werden.

Weitere Versuche mit gepufferten Hypochloritlösungen haben sehr gute Ergebnisse gezeitigt! Hier zeichnen sich Möglichkeiten ab, die von Restauratoren weder beachtet noch in der Fachpresse erwähnt wurden. Zu bedenken wäre noch, daß es sich bei Holzschliffpapieren um Papiere handelt, bei denen der Anteil der Zellulose unter 50 % liegt und daß schon deshalb ein derartiges Blatt durch eine Hypochloritbehandlung (außerhalb des kritischen pH-Bereiches) **k a u m** und vor allem wesentlich weniger geschädigt werden kann als ein hochwertiges Blatt, dessen Zelluloseanteil 80 und mehr Prozent beträgt.

Es ist auffallend, daß die Papierindustrie bei einigen der geschilderten Bleichverfahren dem pH-Wert der verschiedenen Bleichlösungen eine sehr große Beachtung schenkt und diese damit be-



gründet, daß ein Maximum an Entlignifizierung und Bleichung und ein Minimum an Faser- bzw. Zelluloseschädigung nur in einem genau bestimmten pH-Bereich erreicht wird und dieser optimale Bereich zumeist sehr eng begrenzt ist!

Die in diesem Bericht angeführten Hinweise aus Forschungsergebnissen und der Praxis der Papierindustrie sind auch für die Restaurierung von Papier bedeutungsvoll, da sie uns den Chemismus und Ablauf von Bleichvorgängen und nicht zuletzt die Hypochloritbleiche bzw. deren sinnvolle Anwendung in einem neuen, ganz anderen Lichte zeigen. Vielleicht können damit auch alte, immer wieder prüfungslos nachzitierte Auffassungen und Mißverständnisse beseitigt werden?

Bemerkenswerterweise sind diese wichtigen Hinweise, die in fast allen Fachbüchern für die Papierindustrie enthalten sind, den Restauratoren bisher entgangen. Es wäre nun durchaus möglich, daß man manche, wie es schien festbegründete Meinung über die Möglichkeiten, den Wert oder Unwert einer Bleichmethode revidieren müssen wird.

Überhaupt sollte man auch dem pH-Wert aller anderen zur Restaurierung verwendeten Chemikalienlösungen bzw. den Reaktionsänderungen, die durch einen geänderten oder sich ändernden pH-Wert entstehen, mehr Bedeutung als bisher beimessen.

Voraussetzung hierfür ist der vermehrte Einsatz eines elektr. pH-Meßgerätes, entsprechender Elektroden zur Papieroberflächenmessung, Pufferlösungen zur Kalibrierung und Steilheitskorrektur und natürlich auch eine genaue Kenntnis der richtigen Anwendung, um zu unverfälschten Meßergebnissen zu gelangen. Hier sei auf den folgenden Bericht über pH-Messung hingewiesen!

In der Restaurierwerkstätte am Steiermärkischen Landesarchiv wurden auch verschiedene Mehrstufenbleichen, allerdings in modifizierter bzw. in einer für die Restaurierung von beschriebenen oder bedrucktem Holzschliffpapier anwendbaren Form, einer kritischen Prüfung unterzogen. Auch darüber soll noch ausführlicher berichtet werden.

### **pH-Wert — pH-Messung — pH-Meßtechnik**

Die „Lebenserwartung“ von Papier, das sind in unserem Falle Archivalien, graphische Blätter oder Bücher, hängt nicht zuletzt von deren pH-Wert ab.

Eine sorgfältige Restaurierung bzw. Konservierung setzt voraus, daß vor, während und nach derartigen Arbeiten der pH-Wert am betreffenden Objekt, nötigenfalls auch an mehreren Stellen, gemessen wird. Die erste Messung ist entscheidend für die „Diagnose und Therapie“, wonach eine festgestellte saure oder alkalische Reaktion mit geeigneten Chemikalien korrigiert bzw. neutralisiert oder auf einen vertretbaren pH-Wert (z. B. alkal. Puffer bis pH-8'0) gebracht werden kann.

Die unterschiedliche pH-Reaktion im Papier hat ihre Ursache in den darin enthaltenen Substanzen, die infolge von Hydrolyse bzw. Dissoziation den pH-Wert des Auszuges, es wird ja das aufgetropfte Wasser und nicht das Papier gemessen, verändern.

Die Ursachen hierfür können vor, bei oder nach der Herstellung des Papiers entstehen, und es sind für dessen pH-Wert und somit Qualität bzw. Alterungsbeständigkeit folgende Faktoren verantwortlich:

1. Die Auswahl von Roh- bzw. Faserstoffen,
2. die verschiedenen Herstellungsverfahren,
3. die Verwendung (Druck, Schrift oder Bemalung),
4. die Aufbewahrung oder Deponierung und
5. die Umwelteinflüsse.

### Saure Reaktion

Bei modernen Maschinapapieren ist es in der Hauptsache das Aluminiumsulfat, welches zur Leimung verwendet wird und für die saure Reaktion (pH-5'0 — 4'5) verantwortlich ist. Die hydrolytische Spaltung mit gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) kann bereits durch Luftfeuchtigkeit verursacht werden.

Als Folge der zunehmenden Luftverschmutzung durch Industrieabgase, Hausbrand und Kraftfahrzeuge sowie gleichzeitiger hoher Luftfeuchtigkeit wird durch Adsorption von Schwefeldioxyd ( $SO_2$ ) der Säuregehalt im Papier ansteigen. Weiters kann schon bei der Herstellung des Papiers z. B. durch das Fabrikationswasser bei geschlossenen Wasserkreisläufen eine der Ursachen für eine saure Reaktion liegen. Auch unausgewaschene Säureanteile nach Neutralisierung der Industriebleiche bzw. Restbestände schwefeliger Säure von der Sulfitbehandlung beim Kochprozeß können eine saure Reaktion verursachen. Zu den Säureschäden, die erst auf den Gebrauch des Papiers zurückzuführen sind, ist der dem Restaurator wohlbekanntes Grünfraß und der Tintenfraß zu zählen. Als Folgeschäden einer Übersäuerung des Papiers wäre noch ein

vermehrter Pilz befall zu erwähnen, da einige Pilzarten das saure Medium bevorzugen.

Papiere mit einem pH-Wert unter 5,5 sind infolge hydrolytischen Abbaues der Zellulose nicht mehr alterungsbeständig!

#### Alkalische Reaktion

Eine alkalische Reaktion im Papier ist in den meisten Fällen auf das Herstellungsverfahren zurückzuführen. So sind zurückgebliebene Alkalireste des Aufschlußverfahrens, Peroxyde der Bleiche, eine nicht ausreichende Neutralisierung, aber auch die verschiedenen basischen Füllstoffe, Kasein mit Ammoniakzusatz, Flockungsmittel, wie z. B. das Natriumaluminat, und Kunstharze die Ursache für die Alkalität des Papierses.

Unfachgemäß durchgeführte Restaurierungen, besonders bei Bleich- oder Reinigungsprozessen mit Natriumhypochlorit, nicht ausreichende Neutralisierung bzw. Auswässerung können nach der Herstellung des Papiers der Grund für eine alkalische Reaktion sein.

#### pH-Wert — pH-Wertmeßzahlen

Die als pH-Wert bezeichnete Meßzahl bezieht sich auf die Konzentration der Aktivität der Wasserstoffionen ( $H_3O^+$  und  $OH^-$ ) in Flüssigkeiten und wird nach S. P. L. Sørensen als positive Zahl angegeben. Die Zahlen 0—14 bezeichnen den pH-Wert, obwohl die pH-Wertmeßskala noch darüber ( $> 14,0$ ) und darunter ( $< 0$ ) hinausgeht. Die Zahlen 7—0 kennzeichnen den sauren Bereich oder Azidität, die Zahlen 7—14 den basischen Bereich oder Alkalität. Die Zahl 7 bezeichnet demnach eine neutrale Reaktion.

Als exakte Terminologie gelten die folgenden Bezeichnungen: pH-Wert:

0—3 = stark sauer,	Säuren
3—7 = schwach sauer,	
7 = neutral,	
7—11 = schwach alkalisch,	Basen
11—14 = stark alkalisch	

#### pH-Wert — Blattfestigkeit

Die Blattfestigkeit und somit auch die Alterungsbeständigkeit ist, wie aus den zwei folgenden graphischen Darstellungen ersichtlich, im besonderen Maße vom pH-Wert des Papiers abhängig. Dies ist Grund genug, daß sich die Leiter und Restauratoren von graphi-

schen Sammlungen, Archiven und Bibliotheken, zu deren vordringlichsten Aufgaben die Erhaltung ihrer Bestände zählt, mit den Problemen der pH-Messung bzw. des pH-Wertes und den Möglichkeiten einer „nachträglichen“ Papierveredelung und Neutralisation eingehend beschäftigen (Abb. 7 u. 8).

Bemerkenswert ist, daß die Reißlänge (Zugfestigkeit) im basischen Bereich von pH-7'0—9'0 kaum eine Veränderung erfährt —

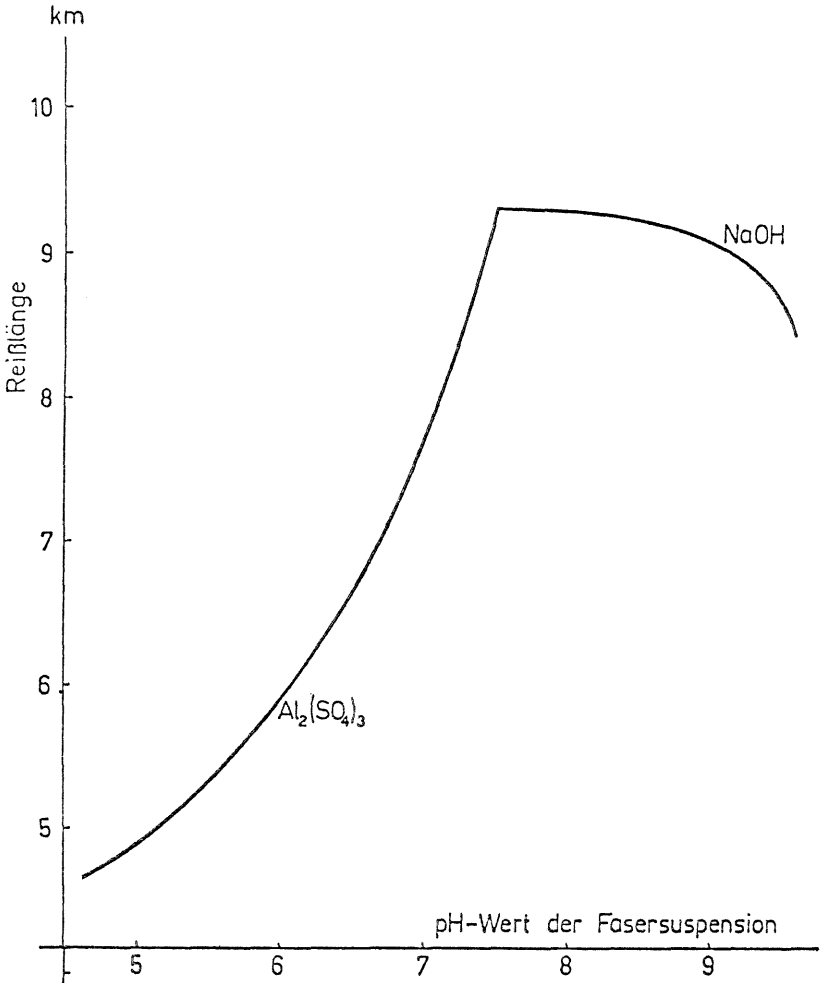


Abb. 7 Einfluß des pH-Wertes der Fasersuspension auf die Reißlänge des daraus hergestellten Papiers.

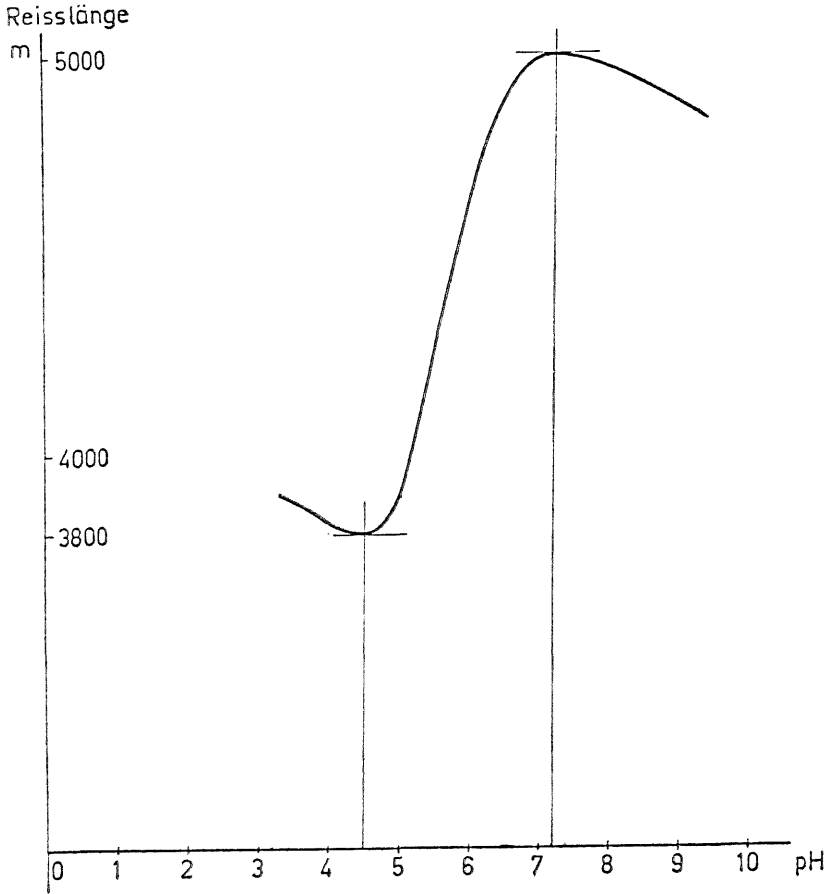


Abb. 8 Änderung der Reißlänge in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ausgang von sonst gleicher Fasersuspension.

im sauren Bereich von pH-7'0—5'0 dagegen steil abfällt! Aus der Fachliteratur ist zur Zeit noch keine einheitliche Meinung über die Ursachen der Festigkeitszunahme des Papiers im alkalischen Bereich zu entnehmen. Nach Dr. G. Dessauer ist anzunehmen, daß im alkalischen Bereich das Wasserstoffatom im Hydroxyl gelockter ist und deshalb die Wasserstoffbrückenbindungen leichter zustande kommen. G. Jayme hat nachgewiesen, daß Fasern im alkalischen Bereich stärker quellen. Für die Erlaubnis zur Wiedergabe der beiden Diagramme danke ich Herrn Dr. Guido Dessauer herzlich.

## Möglichkeiten der pH-Wertmessung

Die Bestimmung des pH-Wertes kann durch kolorimetrische oder elektrometrische Messungen ermittelt werden, wobei sich die letztere Methode durch größere Genauigkeit auszeichnet. Die kolorimetrische Messung basiert auf Farbumschlägen bzw. Farbveränderungen an Indikatoren (Reagenzpapier, Teststäbchen und Tüpfelindikatoren), und es darf die Handhabung dieser Methode als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Als Nachteil wäre noch die Möglichkeit der Verfärbung des zu messenden Papiers durch diese Teststreifen zu erwähnen!

## Elektrometrische pH-Messung

Das Prinzip der elektrometrischen pH-Messung beruht auf das Einstellen einer Potentialdifferenz zwischen den beiden getrennten, in Meß- und Bezugselektroden befindlichen Lösungen.

### Die Glaselektrode

Die Glaselektrode, auch Meßelektrode genannt, besteht aus einem inaktiven Elektrodenschaft, dessen Füllung einen konstanten pH-Wert aufweist. Am Ende dieses Schaftes befindet sich eine Membrane aus Spezialglas, an deren Gelschicht sich die pH-abhängige Potentialdifferenz ausbildet.

### Die Bezugselektrode

Als Bezugselektrode (auch Referenzelektrode genannt) werden vorwiegend Kalomel- oder Silberchloridelektroden verwendet. Bei der Kalomelelektrode grenzt Quecksilber an eine Quecksilberionen enthaltende Lösung — bei der Silberchloridelektrode grenzt Silber an eine Silberionen enthaltende Lösung. Auf Grund der Disproportionierung von Kalomel sind derartige Elektroden kaum für Messungen im Temperaturbereich von über 80° C verwendbar. Mittels einer Suspension eines schwerlöslichen Salzes (AgCl, H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Kalomel) in einer Chlorionen enthaltenden Lösung (KCl = Kaliumchlorid) wird die Konstanzhaltung der Konzentration des Elektrodenpotentials erreicht.

### Einstab-Meßketten

Einstab-Meßketten, auch kombinierte Elektroden genannt, bestehen aus einer Glas-Meßelektrode und einer Bezugs-Referenzelektrode, die zur einfacheren Handhabung und Verringerung der

Raumbeanspruchung zu einem einzigen Bauelement vereinigt sind.

In den folgenden Abschnitten werden Glas- und Bezugs-  
elektroden sowie Einstab-Meßketten vereinfacht als Elektroden  
bezeichnet!

### Konditionierung und Wartung von Elektroden

1. Vor der ersten Inbetriebnahme werden die Elektroden  
(gleich einem Fieberthermometer) abwärts geschüttelt, damit etwaige  
Luftblasen aus dem Innenpuffer entweichen können und dieser die  
Membrane gänzlich bedeckt.

2. Der Gummipfropfen, der die Nachfüllöffnung vorschließt,  
wird zwecks Druckausgleich kurz geöffnet oder perforiert (Nadel),  
und der Elektrolyt muß nach Bedarf bis auf 1 cm unter der Nach-  
füllöffnung mit Kaliumchlorid (KCl) aufgefüllt werden.

3. Die neuen, erstmalig in Betrieb zu nehmenden Elektroden  
bzw. deren Membrane werden zur Ausbildung der Gelschicht  
vor der Benutzung 24 Stunden in Aqua dest. gewässert bzw. kondi-  
tioniert. Ein an Einstab-Meßketten möglicherweise aufgetrockneter  
weißlicher Salzbelag muß vor der Konditionierung (Aktivierung!)  
durch Abspritzen mit Aqua dest. entfernt werden!

4. Derart konditionierte Elektroden werden jeweils nach erfolg-  
ter Messung mit Aqua dest. abgespritzt, mit Filterpapier abgetupft  
und dauernd in Aqua dest. aufbewahrt, um eine neuerliche Austrock-  
nung der Gelschicht zu verhindern. Das Aufbewahrungswasser ist  
von Zeit zu Zeit zu erneuern.

### Richtung für Routinemessungen

Die folgenden 7 Punkte sind allgemein gehaltene Richtlinien  
für Routinemessungen, bei denen es nicht auf eine maximal  
genaue pH-Messung ankommt! Im übrigen müssen natürlich die  
speziellen Gebrauchsanweisungen je nach Geräte- oder Elektroden-  
typ beachtet werden.

1. Der Schalter mV/pH ist auf Stellung pH zu bringen.

2. Vor Netzanschluß bzw. Einschalten des pH-Motors und  
ohne angeschlossene Elektroden muß der mechanische  
Nullpunkt (= genau pH-7'0) überprüft und bei Abweichung mittels  
der Nullpunktkorrigierschraube genau eingestellt werden.

3. Das pH-Meter wird nun ohne Elektroden an die Netz-  
spannung angeschlossen und einige Minuten zugewartet, bis eine  
stabile Einstellung erreicht ist. Nun werden noch mögliche Abwei-

chungen des Nullpunktes mittels des Potentiometers (Friktionskupplung) nachgestellt.

4. Elektroden in eine Pufferlösung tauchen, die nahe dem pH-Bereich des Meßgutes liegt.

5. Temperatur der Pufferlösung messen und den gemessenen Wert auf den Temperaturknopf des pH-Meters übertragen bzw. einstellen.

6. Nach 5 Minuten die Anzeige ablesen und mögliche Abweichungen (bedingt durch das Asymmetriepotential der Meßelektrode) vom bekannten pH-Wert der Pufferlösung am pH-Meter mit dem Potentiometer korrigieren.

7. Elektroden mit destilliertem Wasser abspritzen, mit neutralem Filterpapier abtupfen und anschließend auf oder in das Meßgut bringen. Nach 5 Minuten Meßdauer kann der pH-Wert abgelesen werden.

Bei Oberflächenmessungen muß der Druck der Elektroden auf dem Papier konstant gehalten werden. Dies wird mit dem Elektrodenstativ bzw. dessen Andruckfeder erreicht.

#### Aqua dest. für pH-Wertmessungen

Für einwandfreie und genaue pH-Wertmessungen ist die Qualität des dabei benutzten Aqua dest. von entscheidender Bedeutung. Es darf nur absolut ionenfreies Wasser von einem pH-Wert 6'8—7'2 Verwendung finden. Besonders der Ausschluß von CO<sub>2</sub> der Luft (wie z. B. bei der Elektrodenkombination von INGOLD mit Stativ, Meß- und Abdeckplatte) muß weitgehendst gewährleistet werden. Bei längerem Kontakt mit der Luft nimmt auch einwandfrei destilliertes Wasser rasch CO<sub>2</sub> auf, dabei sinkt sein pH-Wert auf 5'9—5'7 ab und bewirkt eine mehr oder minder große Meßwertverfälschung!

#### Temperatureinflüsse auf Meßgenauigkeit

pH-Meßwerte sind außer sorgfältigen Vorgehens bei Eichung, Steilheitskorrektur und Messung noch von der Temperatur des Meßgutes abhängig. Eine präzise Messung verlangt daher eine genaue Beachtung und Beseitigung aller möglichen, die Meßgenauigkeit beeinflussenden Faktoren. Voraussetzung für genaue pH-Messung ist eine konstante Meßgut- bzw. Umgebungstemperatur von 20° C und das Vermeiden einer direkten Wärmestrahlung. Wie weit Tempe-



raturänderungen den pH-Wert einer neutralen Lösung beeinflussen können, zeigt die folgende Übersicht:

Temperatur in C:	pH-Wert:
10°	7'23
15°	7'12
20°	7'00
25°	6'95
30°	6'86

### Pufferlösungen

Pufferlösungen bestehen aus einer schwachen Säure oder Base mit je einem Salz und werden in ihrem jeweiligen pH-Wert, der sich auch bei Einwirkung von Säuren oder Basen bzw. bei Verdünnung durch Wasser kaum ändert, zur Kontrolle, Eichung und Steilheitskorrekturen von pH-Metern und Elektroden benutzt.

Fertige Pufferlösungen sind im einschlägigen Fachhandel erhältlich oder können nach SORENSEN aus Stammlösungen von pH-1'1—13'0 selbst hergestellt werden.

### Steilheitskorrekturen für präzise pH-Messungen

Zur Durchführung einer präzisen pH-Messung ist eine vorherige Steilheitskorrektur erforderlich, da die Ansprechempfindlichkeit vom theoretischen Wert abweichen kann. Dazu werden zwei Pufferlösungen, die eine mit pH-7'0, die andere mit einem dem Meßgut nahestehenden pH-Wert, benutzt, Voraussetzungen für eine Steilheitskorrektur sind:

- a) Das betriebsbereite, nach den Punkten 1—3 des Abschnittes „Eichung für Routinemessungen“ eingestellte pH-Meter.
- b) Die nach den Punkten 1—4 des Abschnittes „Konditionierung und Wartung“ konditionierten und am pH-Meter angeschlossenen Elektroden.

Die Steilheitskorrektur wird nun wie folgt durchgeführt:

1. Die Elektroden werden aus dem mit Aqua dest. gefüllten Aufbewahrungsgefäß genommen, mit destilliertem Wasser abgespritzt und mit neutralem Filterpapier abgetupft.

2. Die Temperatur der ersten Pufferlösung (pH-7'0) wird gemessen und am pH-Meter eingestellt.

3. Die Elektroden werden nun in diese Pufferlösung gebracht und das Meßergebnis nach 5 Minuten abgelesen.

4. Eine mögliche Abweichung der Meßanzeige vom bekannten pH-Wert (7'0) wird mit dem Potentiometer korrigiert.

5. Im Anschluß werden die Elektroden mit Aqua dest. abgespritzt und mit Filterpapier abgetupft. Trotz dieser Spülung mit Aqua dest. beeinflussen bzw. verfälschen Pufferlösungen immer die darauf folgenden Messungen. Durch kurzes Eintauchen der Elektroden in eine verdünnte Lösung von Salzsäure (5 Tropfen konzentriert. HCl. auf 100 ml Aqua dest.) und anschließendes neuerliches Abspritzen bzw. Abtupfen der Elektroden kann die Meßgenauigkeit wieder hergestellt werden. Zweckmäßig ist es auch, die Elektroden vor weiteren Messungen ca. 15 Minuten in Aqua dest. „ruhen“ zu lassen!

6. Nun werden die Elektroden in die zweite Pufferlösung, die nahe am pH-Wert des Meßgutes liegen soll, eingebracht. Nachdem Temperaturabweichungen am pH-Meter korrigiert wurden, kann die Meßanzeige nach 5 Minuten abgelesen werden.

7. Ein mögliche Abweichung der Anzeige vom bekannten Wert der zweiten Pufferlösung wird nun mittels der Steilheitsschraube am pH-Meter richtiggestellt. Diese Korrekturen werden so lange fortgesetzt, bis die Meßanzeigen des pH-Meters mit den beiden Pufferlösungen (d. h. mit deren pH-Wert) übereinstimmen, ohne daß eine weitere Nachregelung des Potentiometers oder der Steilheitskorrekturschraube erforderlich ist!

### Präzise pH-Wert-Messungen

Präzise pH-Wert-Messungen auf der Oberfläche von Papier können nur dann erfolgen, wenn der den pH-Wert verfälschende Einfluß der Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) aus der Luft nach Möglichkeit ausgeschaltet wird.

Dafür eignet sich besonders die Elektrodenkombination (Einstab-Meßkette) INGOLD 403-34, die mit einem andruckregelbaren Stativ, einer Probenaufnahmeplatte und einer mit Bohrungen für die Elektroden versehenen Abdeckplatte ausgerüstet ist. Die Probenaufnahmeplatte ist für pH-Messungen bei Restaurierungsarbeiten weniger geeignet, da es kaum möglich sein dürfte, vom Objekt kreisrunde Proben herauszustanzen! Bei dieser INGOLD-Elektrodenkombination handelt es sich um eine Flachglasmembranelektrode mit 4 konzentrisch angeordneten Diaphragmen einer gesättigten Kalomelbezugselektrode. Meß- und Bezugselektrode stehen durch einen Stromschlüssel (Kaliumchloridlösung = KCl) in Verbindung.

Im Falle von getrennten Glas- und Bezugselektroden, wie z. B. die G 520 und die R 12, beide von Philips, kann der Restaurator den Luftabschluß mit einer selbstangefertigten Abdeckplatte, aus der die beiden Löcher für die Elektroden herausgestanzt werden, erreichen.

Voraussetzung für eine genaue Messung sind die in den vorherigen Abschnitten beschriebene Konditionierung, Eichung und Steilheitskorrektur von pH-Meter und Elektroden, genaue Einstellung der Meßguttemperatur, ein konstanter Druck der Elektroden und die Verwendung von absolut ionenfreiem Wasser.

Da durch Messungen stark saurer oder alkalischer Lösungen eine Meßwertverfälschung auftreten kann, ist eine oftmalige Kontrolle der Elektrodenfunktion notwendig!

1. Die Elektroden werden aus dem Aufbewahrungsgefäß genommen, mit Aqua dest. abgespritzt und mit neutralem Filterpapier abgetupft.

2. Das ionenfreie Wasser wird auf die zu messende Papieroberfläche aufgetropft.

3. Der so befeuchtete Meßbereich wird mit der Abdeckplatte bedeckt.

4. Die Elektroden werden mit dem Stativ unter mäßigem Federdruck durch die Bohrungen der Abdeckplatte auf die zu messende Papieroberfläche gebracht.

5. Nach 5 Minuten (Schaltuhr) wird die Anzeige vom pH-Meter abgelesen.

6. Die Elektroden werden nach dem Abspritzen bzw. Abtupfen wieder im Aufbewahrungsgefäß, dessen Aqua dest. öfters erneuert werden muß, abgestellt.

Vor der Abstellung bzw. zwischen den einzelnen Messungen sollten, wie schon erwähnt, zur Erzielung einer größeren Meßgenauigkeit die Elektroden kurz einer größeren Meßgenauigkeit die Elektroden kurz in eine verdünnte HCl-Lösung getaucht werden. Vor und nach dieser Prozedur müssen die Elektroden jeweils abgespritzt bzw. abgetupft werden.

Wenn mehrere Messungen nacheinander durchgeführt werden müssen, ist es zweckmäßig, den Elektroden zwischendurch eine „Rehabilitierungspause“ von ca. 15 Minuten in Aqua dest. zu gewähren.

## Wirkung und Zweckmäßigkeit der Scheuerdesinfektion

Im Zusammenhang mit dem Bericht „Hygiene in Archivräumen“, der in der vorhergehenden Nummer des Steirischen Archivbreviers veröffentlicht wurde, soll nun über das vorläufige Ergebnis dieser Versuche berichtet werden.

Wie bekannt, wurden bereits 1973 gemeinsam mit dem Institut für Hygiene der Universität Graz umfangreiche Messungen sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung von Keimen und Sporen durchgeführt. Die an 14 verschiedenen Stellen des Versuchsraumes genommenen Abstriche wurden mittels einer Nährlösung ausgeschwemmt und im Brutschrank bei unterschiedlichen Temperaturen bebrütet. Dabei konnten 8 verschiedene Arten von Pilzen bzw. deren Sporen isoliert werden. Interessanterweise waren die mit Malerton gefärbten Wände des Versuchsraumes die einzigen Stellen, die vollkommen frei von Pilzelementen waren!

Mit einem Keimpegelmeßgerät wurden zur Sterilfiltration in 4 unterschiedlichen Höhen des Versuchsraumes in einer Minute 6 Liter Luft durch spezielle, mit einem Nährsubstrat getränkte Papierfilter gesaugt und diese anschließend bei einer Temperatur von 25° C inkubiert. Das Ergebnis (Spalte 1) zeigt bei dem unbeheizten Versuchsraum im Bereich des Bodens (20 cm) bzw. knapp darüber die größte Anzahl von Pilzkolonien. Dies war Grund genug, eine mögliche Dezimierung der Pilze und Sporen mittels einfacher Scheuerdesinfektion zu versuchen.

Als Fungizid wurde das bekannte Präparat IRGASAN P 7 flüssig versuchsweise erprobt und davon dem Waschwasser 1 0/0 beigegeben. Der mit einem Kunststoffbodenbelag versehene Versuchsraum wurde mit dieser Lösung während der Dauer der Versuche wöchentlich einmal aufgewaschen. Die Messungen erfolgten jeweils am 6. Tag nach der Reinigung, d. h. einen Tag vor der neuerlichen Bodenwäsche. Auch die für das Abstauben des Mobiliars verwendeten Tücher wurden vor ihrer Benutzung in die 1-0/0-Irgasanlösung getaucht, ausgewrungen und so leicht feucht verwendet.

Aus der folgenden Aufstellung ist ersichtlich, daß auch die jahreszeitlichen Schwankungen und Abweichungen infolge Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsveränderungen durch die vierteljährlich erfolgten Messungen berücksichtigt worden sind.

Die Spalte 1 (I/73) zeigt den ursprünglichen Zustand des Versuchsraumes!

Schon nach einem Monat (II/73) bzw. 4 der beschriebenen Reinigungen mit Irgasan P 7 flüssig waren anstelle der vorher festgestellten 24 Kolonien nur mehr eine einzige nachweisbar.

Das Ansteigen der Kolonienanzahl bei der dritten Messung (V/73) ist wohl auf die Einbringung weiterer stark pilzverseuchter Archivalien zurückzuführen! Diese Auswirkungen waren auch noch, aber in weit geringerem Maße, bei der vierten Messung (VIII/73) feststellbar.

Versuch:	1	2	3	4	5
Messungen:	I/73	II/73	V/73	VIII/73	XI/73
Luftfeuchtigkeit:	55 %	55 %	62 %	55 %	69 %
Temperatur:	15°	18°	25°	19°	17°
Pilzkolonien im Höhenbereich von:					
20 cm	15	0	2	1	0
122 cm	4	0	10	0	0
175 cm	3	0	1	2	1
278 cm	2	1	1	3	0

Die fünfte Messung (XI/73) und noch weitere, aber nicht in der Tabelle ersichtliche Messungen haben jeweils nur mehr 0, 1 oder höchstens zwei Kolonien ergeben.

Aus diesen Darstellungen ist ersichtlich, daß eine sehr einfach durchzuführende *Scheuerdesinfektion* ein wirksames Mittel zur Senkung des Keimpegels in Archiven, Bibliotheken, aber auch Restaurierwerkstätten sein kann. Regelmäßig angewendet, vermag sie zwar nicht die Keimfreiheit eines Operationssaales zu garantieren, kann aber prophylaktisch die vorhandene Anzahl der Pilze und Sporen auf ein Minimum herabsetzen.

Im Institut für Hygiene der Universität Graz hängt ein bemerkenswerter Spruch, der uns zu denken geben sollte: „Nach der Vernichtung der Menschheit werden noch immer Pilze vorhanden sein, um deren Überreste zu verzehren?“

## 5 Jahre Restaurierwerkstätte am Steiermärkischen Landesarchiv

5 Jahre Restaurierwerkstätte am Steiermärkischen Landesarchiv — keine sehr lange Zeit im Hinblick auf das Bestehen oder gar der Bestände eines Archivs, dessen älteste Urkunde aus dem 10. Jahrhundert stammt und wo man schon deshalb gewohnt ist, auch in Jahrhunderten zu denken.

5 Jahre des Aufbaues einer relativ neuen und jungen Abteilung, deren Hauptaufgabe es ist, die für die Geschichtsforschung unseres Landes so wertvollen Bestände der Nachwelt möglichst lange zu erhalten. So wünschenswert es wäre, sind damit die tatsächlichen Aufgaben der Restaurierwerkstätte noch keinesfalls erschöpft. Dies geht auch aus dem abschließenden kurzen Tätigkeitsbericht dieser ersten 5 Jahre hervor, in dem die wichtigsten Arbeiten, zusätzlichen Tätigkeiten und Vorkommnisse erwähnt werden. Vor allem galt es zuerst, die Voraussetzungen zu schaffen, auch mit dem geringen Personalaufwand die Betreuung und Restaurierung der auf Stellagen mit einer Gesamtlänge von rund 35 Laufkilometer gelagerten Bestände zu ermöglichen.

Zum Begriff „Restaurierung von Papier“ seien noch einige Erklärungen gestattet:

Es handelt sich hierbei um eine verhältnismäßig junge Disziplin, im Gegensatz zu Gemälderestauratoren, die schon auf eine jahrhundertealte Tradition zurückblicken können. Eine große Anzahl der Papierrestauratoren sind Autodidakten, und es sind kaum Lehrbücher oder praxisnahe Ausbildungspläne vorhanden. So mußten auch zeit- und arbeitsparende Methoden, Geräte und Behelfe selbst entwickelt bzw. gebaut und scheinbar brauchbares Material oder Chemikalien schon aus Sicherheitsgründen vor deren Anwendung auf ihr Verhalten und ihre Altersbeständigkeit geprüft werden. Dasselbe gilt für manche der empfohlenen Rezepturen und Verfahren, die chemische, pharmazeutische, und auch die Kunststoffindustrie bietet laufend neue Produkte an, und so gehören deshalb auch die oft sehr zeitraubenden Versuche, Prüfungen und etwas Grundlagenforschung, die zumeist gemeinsam mit den betreffenden Instituten der Universität und der Technischen Hochschule durchgeführt werden, zu den zusätzlichen Aufgaben des Restaurators.

In den letzten Jahren wurde von den aktiveren Restauratoren vieles publiziert und die Berichte bzw. Veröffentlichungen der verschiedenen Institute für Zellstoff und Papier sowie die praktischen Erfahrungen und Methoden der Papierindustrie können wertvolle Hinweise und Anregungen für den Papierrestaurator ergeben.

Das Studium der Fachliteratur ist oft die einzige Möglichkeit, bei der rasanten Entwicklung von Forschung und Technik trotzdem auf dem laufenden zu bleiben. Die Beschaffung von Fachaufsätzen und Berichten hängt aber nicht zuletzt von den guten Kontakten zu anderen Kollegen, Instituten, vor allem aber zu der Papierindustrie ab. Diese Kontakte entstehen durch gegenseitige Besuche, Besichtigungen, Teilnahme an Arbeitstagen und Kongressen und ist die Restaurierwerkstätte des Steiermärkischen Landesarchivs mit Fachleuten in Deutschland, Frankreich, Holland, Italien, Israel, Jugoslawien, Spanien, der Schweiz, den Vereinigten Staaten und sogar Indien in Verbindung. Eine Folge dieser Kontakte ist ein sehr umfangreicher Briefwechsel, der naturgemäß nicht von der Schreibstube, sondern ebenfalls durch die Restaurierwerkstätte geführt werden muß.

Nach den vielen Katastrophen und Hochwasserschäden in Archiven und Bibliotheken in aller Welt muß auch demnächst der für die Bestände des Landesarchivs längst fällige Katastrophenplan ausgearbeitet werden. Dieser Katastrophenplan für wassergeschädigte Objekte aus Papier könnte dann für alle Bibliotheken, Sammlungen und Archive der Steiermark zur Verfügung stehen.

Für das kommende Jahr ist die Abhaltung von internationalen Werkseminaren für Anfasertechnik beabsichtigt — vorausgesetzt, daß das bereits fertig geplante Anfasere-Großgerät gebaut werden kann bzw. die hierfür erforderlichen Mittel trotz der zu erwartenden Budgeteinschränkungen zur Verfügung stehen werden.

Pläne, Pläne, Pläne...! Viele konnten dank dem Verständnis und Entgegenkommen der Direktion des Steiermärkischen Landesarchivs und nicht zuletzt der Rechtsabteilung 6 für Kultur und Kunst bereits verwirklicht werden — viele sind noch offen. Da wäre z. B. noch die sehr dringende Personal- bzw. Nachwuchsfrage, die vielleicht im kommenden Jahr gelöst werden kann — ein einziger Mann ist eben trotz bester Einrichtung noch immer etwas zu wenig für die Aufrechterhaltung des ziemlich umfangreich gewordenen Betriebes (Abb. 9 bis 12).

Nach den bisherigen Erfahrungen der ersten 5 Jahre ist die in diesem Zeitraum aufgewendete Arbeitszeit für 3 Gruppen von Arbeiten mit ziemlich gleich großen Anteilen benutzt worden:

1. Restaurierungsarbeiten,
2. administrative bzw. schriftliche Arbeiten,
3. Versuche, Entwicklung und Bau von Geräten.

Daß durch sinnvolle Zeiteinteilung und durch den Einsatz arbeitssparender Geräte trotz vieler zusätzlicher Arbeiten die Haupt-

aufgabe der Restaurierwerkstätte nicht benachteiligt wurde, kann aus dem abschließenden Tätigkeitsbericht der ersten 5 Jahre ersehen werden.

1. Restaurierungsarbeiten:

- 87 Pergamenturkunden,
- 285 Papierurkunden,
- 133 Siegel,
- 650 Stahl- bzw. Kupferstiche,
- 521 Farb- bzw. Tonlithographien,
- 111 Lithographien,
  - 77 handkolorierte Druckgraphiken,
  - 7 Aquarelle,
- 30 Miniaturen und Gouachen,
- 165 Handzeichnungen,
  - 6 Frühdrucke,
  - 1 Plakat,
- 167 Kaufbriefe u. a. Urkunden,
  - 2 Diplome,
- 19 Urbare mit insgesamt 2119 Blättern,
  - 1 Passepartout,
  - 4 Einbände.

1 a) Untersuchungen und Überprüfungen:

- 21 Urbare,
- 12 Tagebücher und
- 100 verschiedene Urkunden.

2. Administrative und schriftliche Arbeiten:

- 373 Briefe,
- 61 Karten,
- 13 Drucksachen,
- 140 Amtsvermerke,
- 37 Konzepte,
  - 1 Liste,
- 95 Berichte,
- 30 Veröffentlichungen,
  - 2 Ausgaben des „Steirischen Archivbreviers“ mit
- 23 Fachaufsätzen.

3. Versuche, Entwicklung und Bau von Geräten:

- 26 Versuche mit dem Ergebnis von
- 8 brauchbaren Methoden bzw. Verfahren,



- 98 Werkszeichnungen für Anfaserungsgeräte,
  - 6 Typen von Anfaserungsgeräten verschiedenen Formates bzw. davon
  - 9 Anfaserungsgeräte mit Formaten ab  $40 \times 60$  cm, und
  - 2 weitere Großgeräte entwickelt und geplant.

Diverses:

- 32 Dienstreisen,
  - 1 Lichtbildervortrag über Restaurierung,
  - 4 Restaurierungskurse in Österreich und der Schweiz,
    - 4 Arbeitstagungen bzw. Kongresse als Referent,
  - 9 Besuche der Restaurierwerkstätte von insgesamt
  - 15 Restauratoren aus Europa und den Vereinigten Staaten.

Ferner wurden:

100 Farbdiaspositive und

178 Fotos

für Dokumentation von Restaurierungsarbeiten angefertigt.

Über die Arbeiten der Restaurierungswerkstätte wurden seitens des ORF 2 TV-Reportagen in der Sendung „Österreich-Bild“ gesendet.

Eine weitere Hörfunkreportage wurde in der Sendung „Neues aus der Steiermark“ ausgestrahlt.

Die Grazer Zeitungen sowie die Zeitschrift „Hobby“ haben über Anfaserungsgeräte und Entwicklungen insgesamt 9 Bildreportagen veröffentlicht.

Zum besseren Verständnis der Zahlenangaben von restaurierten Objekten sei noch ein abschließender Hinweis gestattet. Auch imponierende Stückzahlen vermögen nichts über die aufgewendete Arbeit und Zeit auszusagen. Diese kann nur wenige Stunden — aber auch mehrere Monate betragen. Als Beispiel sei hier eine Pergamenturkunde mit 22 wundervollen farbenfrohen Wappenminiaturen genannt, die durch einen mehrmonatigen Aufenthalt in einer Jauchengrube (!) begreiflicherweise sehr gelitten hat. Diese Restaurierung hat über 4 Monate Zeit in Anspruch genommen!

Alles ist relativ — erst spätere Generationen werden beurteilen können, wie weit die Arbeit der Restaurierungswerkstätte gut, zweckentsprechend und in der Lage war, die historische Geschichtsquellen unseres Landes der Nachwelt zu erhalten.

**Liste der Veröffentlichungen des Leiters der Restaurierwerkstätte  
am Steiermärkischen Landesarchiv**

1. „Steirisches Archivbrevier“ über richtigen Umgang mit Archivalien aus Papier und Pergament. Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 18/1968 und Sonderdruck, Heft 1, 1969.
2. Ein neues Papierrestauriergerät. IADA-Mitteilungen, 33/12/1969 und AAFB-Hannover, 28/11/1969.
3. Restaurierungen am Stockurbar von 1414. IADA-Mitteilungen 37/3/1971.
4. Ein neues Anfaserungsgerät. AAFB-Hannover, 84/9/1971.
5. Ein neues Mehrformat-Anfaserungsgerät. IADA-Tagesbericht, Bd. 69, Biblos, W i e n, September 1971.
6. Grundsätzliches über Faserstoffe. AAFB-Hannover, 84/9/1971 und IADA-Tagesbericht, Bd. 69, Biblos, Wien, Sept. 1971.
7. 2. internationaler Restauratorenkongreß, Wien—Budapest, September 1971.
8. Restaurierung der kartographischen Landesaufnahme von Claubucciarich a. d. 16. Jhdt. Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 21/1971.
9. Die Anwendung von UV-Strahlen in Archiven. F. d. Universität Graz, 1/1972.
10. Die Modelle 3. und 4. eine Weiterentwicklung der „Grazer Geräte“. Unveröffentlichter Bericht 2/1972.
11. Ein haltbarer Stärkekleister. IADA-Mitteilungen, 40/3/1972.
12. Anfaserung — Anfaserungsgeräte — Faserstoffe. Der Archivar, 25/4/1972.
13. Restaurierung und Konservierung von Papier. Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 23/1973. Wochenblatt für Papierfabrikation, Heft 7/4/1974.
14. Restaurierungsarbeiten an ganzen Büchern. Der Archivar, 26/3/1973, Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 24/1974 und Steirisches Archivbrevier, Sonderdruck, Heft 2/1974.
15. Möglichkeiten und Nebenwirkungen bei Anfaserung. Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs 24/1974, Steirisches Archivbrevier, Sonderdruck, Heft 2/1974 und Der Archivar, 27/1974.
16. M 5/V, ein kombiniertes Mehrzweck-Anfaserungsgerät, Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 24/1974, Steirisches Archivbrevier, Sonderdruck, Heft 2/1974 und Der Archivar, 27/1974.

17. „Steirisches Archivbrevier“, erweiterte Neubearbeitung, Heft 2/1974, Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 24/1974 und Sonderdruck, Heft 2/1974, mit folgenden Beiträgen:
  18. Das Papier, Materialkunde und Geschichte.
  19. Das Pergament, Materialkunde und Geschichte.
  20. Hinweise für Archive, Bibliotheken und Sammlungen.
  21. Hygiene in Archivräumen.
  22. Quecksilber-Niederdruckbrenner.
  23. Umweltverschmutzung und Luftverunreinigung.
  24. Theorie und Praxis der Anfaserung.
  25. Die Restaurierwerkstätte am Steierm. Landesarchiv.

---

26. „Steirisches Archivbrevier“, Heft 3. Mitteilungen des Steierm. Landesarchivs, 25/ 1975 und Sonderdruck Heft 3/1975 mit folgenden Beiträgen:
  27. Die Restaurierung der Ortsbildersammlung des Steierm. Landesarchivs. SFfB, 9/1975.
  28. Reinigung von ganzen Buchblöcken, SFfB, 12/1975.
  29. Sprühverfahren für Neuverleimung. SFfB, 12/1975.
  30. pH-Wert — pH-Messung — pH-Meßtechnik. SFfB, 10/1975.
  31. Bräunung, deren Ursachen und Behandlung von holzschliffhältigen Papieren. SFfB, 11/1976.
  32. Wirkung und Zweckmäßigkeit der Scheuerdesinfektion.
  33. 5 Jahre Restaurierwerkstätte am Steierm. Landesarchiv.

## Literaturhinweise

- Dessauer G.: 1. Physikalische Betrachtungen zu einigen Problemen der Papierherstellung. — 2. Alterungserscheinungen von Papieren und moderne Möglichkeiten, sie zu vermeiden.
- Hentschel H.: Chemische Technologie der Zellstoff- und Papierherstellung. 3. Auflage, 1967.
- Huber O.: Einheitsmethode zur Messung der pH-Reaktion auf der Oberfläche von Papieren.
- Lengyel P. und Morvay S.: Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung. 1. Auflage, 1973.
- Merk E.: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden von Zellstoff und Papier. 1957.
- Römpp H.: Chemielexikon. 7. Auflage, 1974.
- Sieber R.: Die Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie. 2. Auflage, 1951.
- Simon W.: pH-Meßtechnik mit Glaselektroden.
- Trobas K.: Hygiene in Archivräumen, Mitt. d. Stmk. Lds.-Archivs, 24/1974, Der Archivar, 26/3/1973 und Steirisches Archivbrevier, Neubearbeitung 1974. Weitere Literaturhinweise Seite 179.
- Wächter O.: 1. Behandlung holzhaltiger Papiere, IADA-Tagungsbericht 1967. 2. Desinfektion, Bleichung und Ligninabbau mittels Chlordioxyd. IADA-Tagungsbericht 1971.
- Wulsch O.: 1. Hilfsmittel und ihre Anwendung in der Papiererzeugung. — 2. Vergilbungsursachen von Faserstoffen. — 3. Stabilität der Weiße im Papier. — 4. Beiträge zur Kenntnis der Vergilbungsursachen von Faserstoffen. — 5. Stabilität der Weiße von gebleichten Zellstoffen.

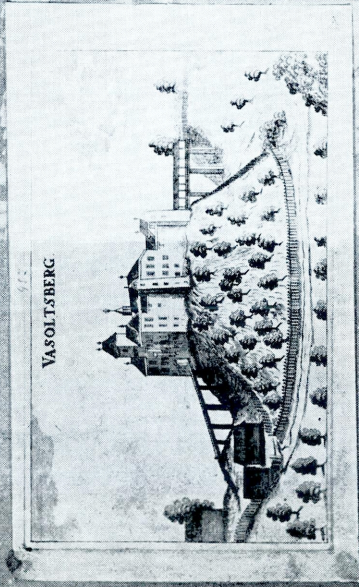
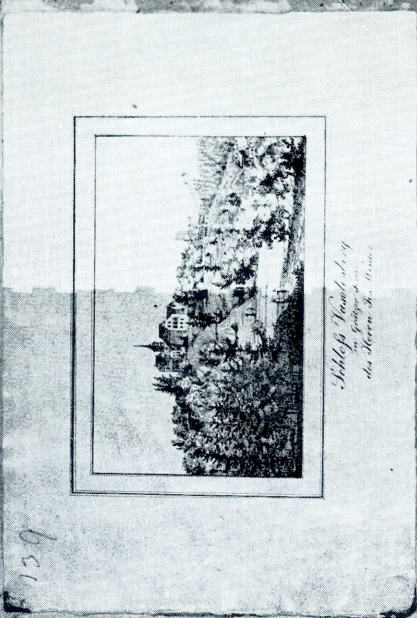


Abb. 1 Trockenreinigung mit Radiermaschine.





Die Sprengarbeiten in der Badelwand im Juni 1844.

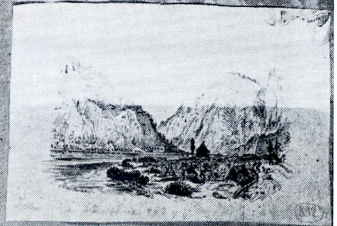
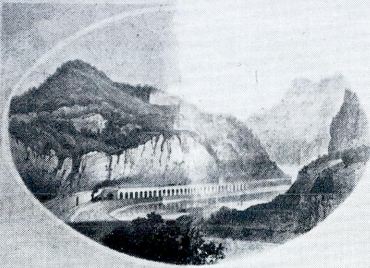


Abb. 2 Trockenreinigung mit Radier- und Knetgummen.





Abb. 4 Buchblockwäsche.



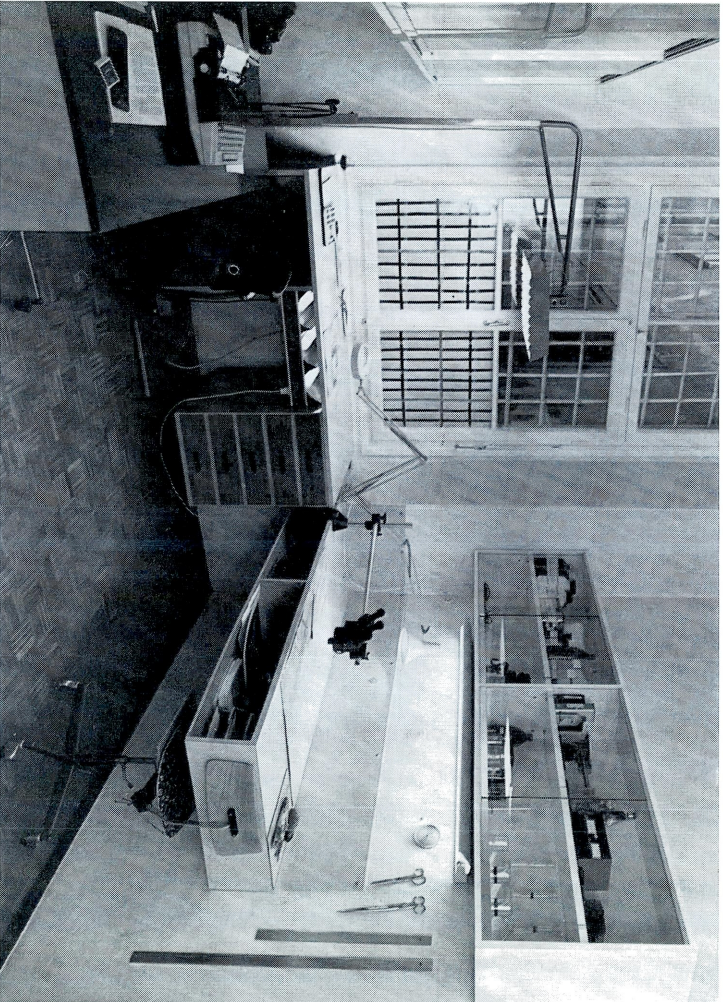


Abb. 9 Leuchtisch mit Tageslichtröhrenbestückung, Arbeitstisch mit Stereo-Mikroskop, Geräteschrank und Schreibtisch.



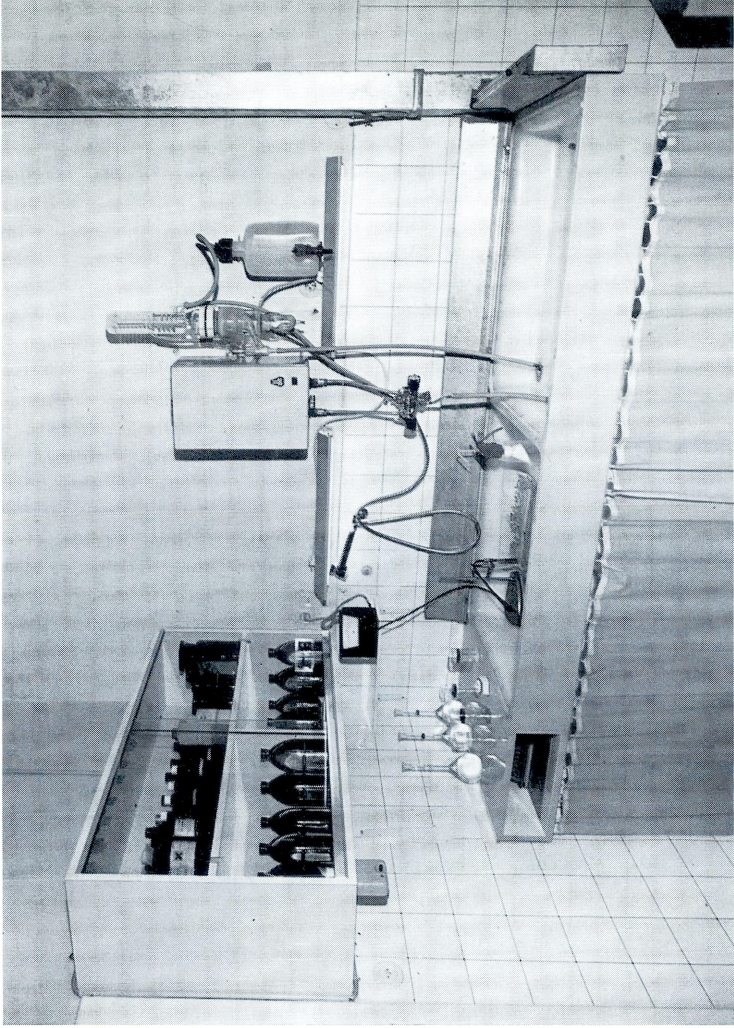


Abb. 10 Waschanlage mit Absaugvorrichtung, Wasserdestillierapparat, pH-Meter- und Chemikalienschrank.

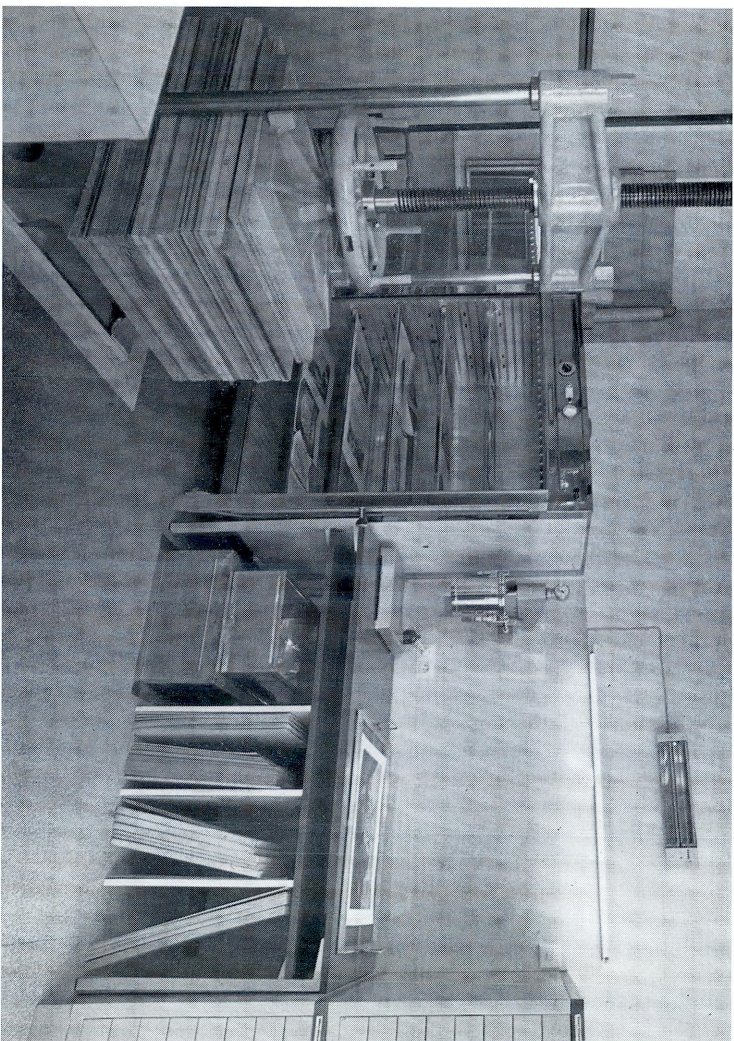


Abb. 11 Stockpresse, Trockenschrank, Aufschlaggerät und weitere Arbeitstische.



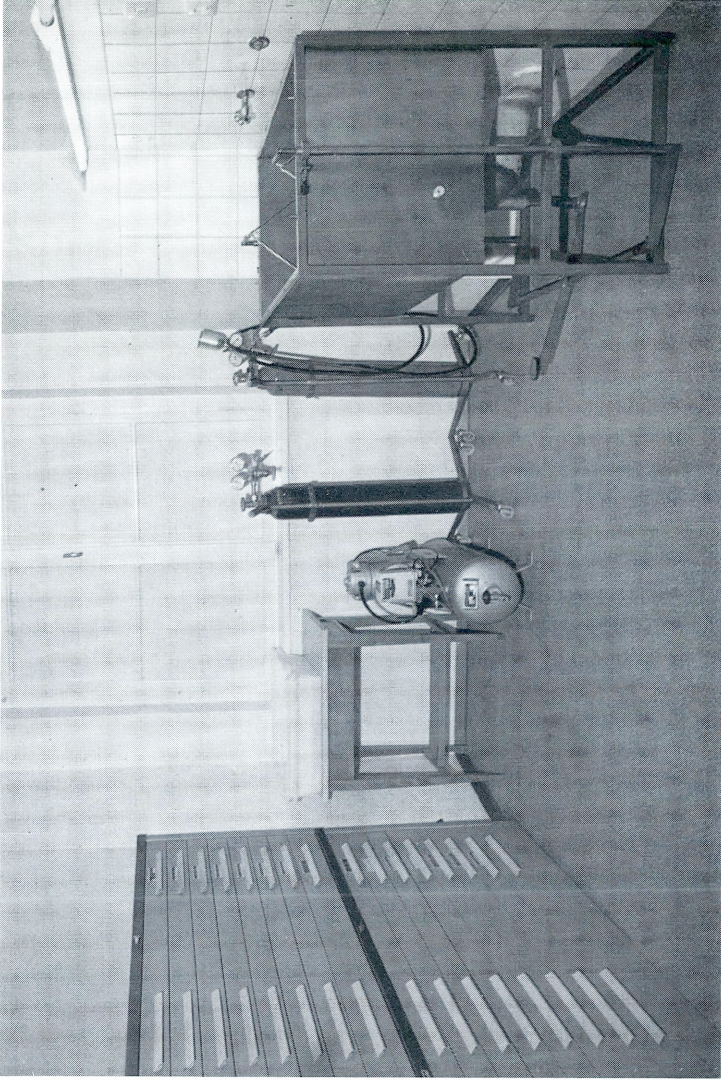


Abb. 12 Planschrank, Vakuum- und Druckluftaggregat, Sauerstoff- und Druckluftflaschen, Anfaserungsgerät M 3.