

# Elektrochemische Entsäuerung bei Tintenfraß

Von Karl T r o b a s

Zahlreiche Routineuntersuchungen und pH-Wertmessungen an Beständen des Steiermärkischen Landesarchivs aus dem 16., 17., 18. und 19. Jahrhundert haben besonders an mit Eisengallustinten beschriebenen Urkunden, Urbaren und Kaufbriefen besorgniserregende hohe Säurewerte erbracht. Bei einigen dieser Objekte waren bereits die charakteristischen Merkmale des „Tintenfraßes“, nämlich das Herausfallen einzelner Buchstaben, ja ganzer Sätze (Perforierung!) festzustellen. Tintenfraß ist irreversibler Säurefraß und kann nur gestoppt (neutralisiert) werden!

Soweit zu den Ursachen. Die folgende Tabelle (Kurzauszug) macht die Ergebnisse der pH-Messung ersichtlich, welche an verschiedenen, mit Eisengallustinten beschriebenen Objekten durchgeführt wurde, und zwar an folgenden Stellen:

1. Mit bereits sichtbarem Tintenfraß (Perforierung!),
2. an beschriebenen Stellen ohne sichtbaren Tintenfraß,
3. an unbeschriebenen Stellen und fallweise
4. auf den dazu gehörenden Umschlägen oder Einbänden.

Objekt	Tintenfraß	Schrift	unbeschrieben	Umschläge
1776/15	pH- 3,5	pH- 4,7	pH- 5,4	pH- 4,6
1775/7	4,9	6,—	6,5	—
1775/2	6,—	6,6	7,—	—
1776/40	4,—	5,3	6,4	4,8
1776/19 a	4,7	5,4	6,2	—
1787/193	3,—	4,—	5,—	—
1782/117	3,5	5,5	6,—	—
1784/146	3,—	6,—	6,—	—
1786/188	4,—	5,—	6,—	—
1782/104	3,—	5,—	6,—	—
1784/142	3,—	5,—	6,—	—
1776/28	—	5,5	5,8	4,7
1775/10 c	—	6,8	7,2	—
1777/47	—	7,2	7,4	—
1776/35	—	5,1	5,9	—
1775/5 b	—	5,8	6,1	—

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die gemessenen Werte zum Großteil im sauren Bereich liegen und die Säure im Laufe der Zeit auch auf die unbeschriebenen Teile und Umschläge übergeht.

Bei rund 200 weiteren, mit Eisengallustinte beschriebenen Urkunden des 18. Jahrhunderts wurden durchwegs Werte von pH- 6,— bis pH- 3,— festgestellt.

Durchgeschlagene, auf der Rückseite ganz oder teilweise sichtbare Tinte ist allein noch kein sicherer Hinweis auf Tintenfraß! Hier kann ein dünneres Papier, eine geringere Verleimung oder auch ein zu kräftiger Tintenauftrag die Ursache sein. Bei Reihenuntersuchungen wurden an derartigen Stellen zwar leicht saure Werte (wie z. B. pH- 6,1 und 6,9), aber eben auch pH- 7,0 ermittelt, die weit ab von den an tatsächlichen Tintenfraßstellen gemessenen Werten (pH- 4,0—3,0) liegen!

Brannahl, Göttingen, verweist auch auf die Spannungsunterschiede der Tintenfraßstellen gegenüber dem unbeschriebenen Papier bei Feuchtigkeits- oder Wasseraufnahme. Hier ist es durchaus denkbar, daß innerhalb des sauren Bereiches der Tintenschrift eine „Pergamentierung“ das heißt eine Veränderung der Fasern durch die Säure stattgefunden hat! Dafür spricht das „Herausbrechen“ (Perforierung) von einzelnen Buchstaben oder ganzen Worten, die demnach eine Folge der unterschiedlichen Papierqualität und Dehnungsverhalten sind.

Hohe Säurewerte bei nicht mit Eisengallustinte beschriebenen Objekten haben unter anderem die bereits berüchtigte Umweltbesser gesagt Luftverschmutzung als Ursache. Die Verursacher sind: Die Industrie, der Hausbrand und die Verbrennungsmotoren der Kraftfahrzeuge. Bei der Verbrennung von Kohle und Kraftstoffen wird Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ ) und Stickoxyde an die Luft abgegeben, die dann als schwefelige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$  = Schwefeldioxyd, wässrig) bzw. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$  = Sauerstoffsäure des Stickstoffes) im bzw. mit dem Regen niedergehen.

Eine saure Reaktion in Objekten aus Papier vermindert deren „Lebenserwartung“ und begünstigt auch Pilzbefall, da manche Gruppen das saure Medium bevorzugen. Deshalb gilt das Hauptaugenmerk des Restaurators der Entsäuerung oder der Neutralisierung. Dazu wurden unter anderem Borax, Bariumhydroxyd, Magnesiumacetat, Calciumcarbonat, Natriumbicarbonat oder das Begasen mit Ammoniak angewendet. Der Verfasser hat 1973 in seinem Bericht „Möglichkeiten und Nebenwirkungen bei der Anfaserung“ auf die Entsäuerungsmöglichkeit mittels Anfaserungsgeräten hingewiesen.

1975 hat G. Brannahl, Göttingen, über einen Versuchsaufbau eines geschlossenen Wasserkreislaufes (Mischbett-Ionenaustauscher) zur Entsäuerung berichtet.

Um einem neuerlichen Ansteigen des Säuregehaltes (Luftverschmutzung) vorzubeugen, begnügt man sich nicht mit dem Erreichen des Neutralpunktes (pH-7,—) sondern man bringt zusätzlich eine neutralisierende Substanz (z. B. Calciumcarbonat) in das Papier, die darin verbleibt und den pH-Wert etwas mehr in den alkalischen Bereich verschiebt.

In der Restaurierwerkstätte des Steiermärkischen Landesarchivs hat man sich schon vor einigen Jahren die Frage gestellt, ob und wie weit elektrochemische Prozesse (Elektrolyse) in der restauratorischen Praxis Anwendung finden könnten und sich in der Folge auch mit derartigen Vorgängen eingehend befaßt. Dabei dachte man fürs erste nur an eine, ohne Verwendung weiterer Chemikalien mögliche Entsäuerung bzw. Neutralisierung von säurehaltigen Papierobjekten (z. B. Tintenfraß). Inzwischen haben aber Versuche ergeben, daß die Elektrolyse dem Papierrestaurator noch einiges mehr zu bieten hat, es wäre jedoch verfrüht, jetzt schon darüber nähere Angaben zu machen.

Da ein derartiges Gerät im Fachhandel nicht erhältlich war, hat der Verfasser ein solches nach seinen Plänen und Wünschen anfertigen lassen. Nach den ersten Versuchen ergab sich die Notwendigkeit einiger kleinerer Änderungen an der Schaltung und seither entspricht das Gerät den gestellten Anforderungen.

Das Elektrolyse-Netzgerät EM 2 liefert nun kurzschlußsicher und stufenlos regelbar einen Gleichstrom von 1 bis 15 Volt, die Leistung beträgt 10 Watt. Ein Voltmeter von 0 bis 15 Volt und ein Amperemeter (umschaltbar auf Milliampere) geben Auskunft über Spannung und Stromstärke, die mittels Regelschalter verändert werden können.

Die vorerst aus Sparsamkeitsgründen verwendeten Stahlelektroden und Kunststoffwannen haben sich nicht bewährt, hier kann es zu unerwünschten (und oft „unerklärlichen“) Nebeneffekten kommen. Für die weiteren Versuche wurden deshalb Platinelektroden und eine Spezialglaswanne verwendet. Nach Abschluß der richtungsweisenden Versuche wurde für die praktische Anwendung, das heißt elektrolytische Entsäuerung von größeren Stückzahlen (ab 50 Stück) eine Wanne aus säurebeständigem Nirosta-Stahl angefertigt, welche gleichzeitig die Funktion der Anode übernehmen kann. Die Kathode ist aus gleichem Material. Ein grobmaschiges Kunststoffgitter hindert die zu entsäuernden Objekte abzusinken und fixiert diese annähernd in der Mitte des Elektrolyten. Der Entsäuerungsvorgang wird mit-

tels einer Leitfähigkeitsmeßbrücke kontrolliert, abschließend erfolgen noch routinemäßig pH-Wertmessungen (Endkontrollen) insbesondere an den von Tintenfraß beschädigten Stellen.

Was mittels Elektrolyse auch unter ungünstigen Verhältnissen (schlecht leitendes Leitungswasser ohne chemische Zusätze) erreicht werden kann zeigt die Entsäuerung einer Urkunde mit deutlich sichtbaren Tintenfraßschäden:

	unbehandelt	nach elektrolytischer Behandlung		
		15 Min.	30 Min.	60 Min.
Tintenfraß:	pH- 4,—	6,4	6,8	7,1
Schrift:	5,3	6,9	7,2	7,4
unbeschrieben:	6,4	7,4	7,5	8,—

Für diejenigen Kollegen, die sich noch nicht mit Elektrolyse beschäftigt haben, ist die folgende kurze Einführung gedacht:

**Elektrolyse:** Taucht man zwei Elektroden (Anode + und Kathode —) in Wasser oder wässrige Lösungen von Basen, Säuren oder Salzen (Elektrolyte) und schließt diese an eine Gleichstromquelle an, so werden diese Flüssigkeiten chemisch verändert bzw. zersetzt. An der Anode erfolgt dabei Oxydation — an der Kathode erfolgt Reduktion. Dieser Vorgang wird als Elektrolyse (Auflösung) bezeichnet und bewirkt, daß z. B. Wasser ( $H_2O$ ) in gleichem Verhältnis, nämlich in zwei H und einem O zerlegt wird. An der Anode (+) steigt der Sauerstoff (O) gasförmig auf — an der Kathode (—) dagegen der Wasserstoff (H). Bei einer Kochsalzlösung (NaCl) entsteht an der Anode Clorgas, an der Kathode dagegen nicht Natrium, sondern Natronlauge (NaOH) und Wasserstoffgas (H).

Um den Strom durch einen Elektrolyten (wässrige Lösung, Ionenleitung, Leiter II. Klasse und Verschiebung materieller Teilchen!) schicken zu können, taucht man die beiden Elektroden (Metalle, Elektronenleitung, Leiter I. Klasse, keine Verschiebung materieller Teilchen) in den Elektrolyten ein. Dort, wo ein Überschuß an Elektronen herrscht bzw. wohin sich die Elektronen im metallischen Leiter bewegen, ist die Kathode (—), wo die Elektronen im Unterschluß vorhanden sind, ist die Anode (+). Die im Wasser gelösten Salze zerfallen in elektrisch geladene Ionen, an der Stromleitung sind stets beide Ionenarten beteiligt. Dabei bewegen sich die Anionen zur Anode und die Kationen zur Kathode. Anionen und Kationen wandern in entgegengesetzter Richtung und geben gleichzeitig ihre Ladung an die Elektroden ab. Diese beiden untrennbaren Vorgänge, die Wanderung der Ionen und ihre Entladung (unter Umständen auch ihre Bildung) kennzeichnen den elektrochemischen Vorgang der Elektrolyse.

Abschließend wäre noch zu erwähnen, daß die Dauer und die Intensität der elektrochemischen Vorgänge durch die Menge des Elektrolyten, die Größe (Masse) der Elektroden und deren Abstand voneinander beeinflußt wird. Mit zunehmendem Abstand zeigt das Voltmeter eine Zunahme der Stromspannung und das Amperémeter eine Abnahme der Stromstärke an. Die Ionenbeweglichkeit ändert sich mit der Konzentration des Elektrolyten, das heißt, eine große Konzentration erbringt auch eine große Leitfähigkeit. Schwache Elektrolyte sind schlechte Leiter für den elektrischen Strom, da die in der Raumeinheit vorhandene Anzahl der für den Stromtransport verfügbaren Teilchen zu gering ist. Starke Elektrolyte hingegen leiten den Strom trotz der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen gut, da die für den Stromtransport maßgebliche Anzahl der Teilchen relativ hoch ist. Die Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, die elektrolytische Dissoziation (Trennung, Spaltung) dagegen ab. Soweit die Kurzinformation zur Elektrolyse.