

Tintenfrassbehandlung aus unserer Praxis



Nachfolgend erfahren Sie wie in unserem Atelier durch Tintenfrass geschädigte Handschriften restauriert werden. Die Behandlung ist an den Abschlussbericht der Universitätsbibliothek Marburg zum DFG Tintenfrass Projekt angelehnt. Siehe hierzu auch:

<http://www.uni-marburg.de/bis/aktuelles/news/nachr08/dfgbericht>

Einige Arbeitsschritte der oben genannten Veröffentlichung wurden angepasst, um die Behandlung grösserer Mengen beschädigter Blätter zu ermöglichen.

Die hier wiedergegebene Anleitung aus unserer Praxis hat nicht den Anspruch auf Vollständigkeit und wird, wenn neuere Forschungsergebnisse dies nahelegen, in unserem Atelier angepasst.

1. Eisengallustinte

„Allen Eisengallustinten gemeinsam sind neben einer Flüssigkeit wie Wasser oder Wein und einem Bindemittel wie Gummi Arabicum zwei Komponenten: ein Eisensalz, meist grünes Vitriol (FeSO_4) und eine Gerbstoffe enthaltende Substanz, meist Galläpfelextrakt.“ (Krekel, 1999).

„Die destruktive Wirkung von Eisengallustinten resultiert aus einer komplexen Überlagerung verschiedener chemischer Prozesse. Wichtige Faktoren hierbei sind die natürliche Alterung des Papiers, die Zusammensetzung der Tinten, die aufgrund der zahllosen Tintenrezepturen ausserordentlich vielfältig ist, sowie die Fähigkeit der in den Tinten vorhandenen Komponenten chemische Reaktionen mit den Trägermaterialien einzugehen. Wesentlich beeinflusst werden diese Vorgänge durch Umwelt- und Lagerungsbedingungen, die Temperatur, insbesondere aber durch die relative Feuchte und deren Schwankungen. Der durch Eisengallustinten verursachte Papierabbau ist im Prinzip das Resultat der katalytischen Wirkung von Eisen(II)-Ionen oder anderer in der Tinte vorhandener Übergangsmetallionen, zum Beispiel Kupfer oder Zink, beim oxydativen Abbau organischer Substrate“ (Banik, 1999).

2. Semiquantitativer nichtblutender Eisen(II)-Ionen-Test an Eisengallustinten

2.1 Einleitung:

Um die Wirksamkeit der Tintenfrassbehandlung überprüfen zu können, wird die Tinte vor und nach der Behandlung mit einem Indikatorpapier auf das Vorhandensein der Anzahl Eisen(II)-Ionen getestet. Diese semiquantitative Analyse zeigt nur die Tendenz der Menge an Eisen(II)-Ionen an und nicht die genaue Menge, die noch in der Tinte zurück bleibt. Je intensiver die Rosafärbung auf dem Indikatorpapier ist, desto grösser ist jedoch die Konzentration an Eisen(II)-Ionen. Nach der Komplexierung der Eisen(II)-Ionen und dem intensiven Wässern zeigt sich in der Regel keine oder nur noch eine geringe rosa Färbung auf dem Indikatorpapier.

Das nichtblutende Indikatorpapier für Eisen(II)-Ionen wurde als einfache und schnelle Methode zur Erkennung von Eisen(II)-Ionen in hydrophilen Substraten entwickelt. Es kann eingesetzt werden, um zu erkennen, ob Tinte auf Papier Eisen(II)-Ionen enthält. Diese Ionen schädigen das Papier, weil sie die oxydative Degradierung von Cellulose katalysieren. Im Gegensatz zu den im Chemikalienhandel erhältlichen Teststreifen für Eisen(II)-Ionen blutet dieses Papier nicht, wodurch man es auf originalen Handschriften verwenden kann. Das Testpapier wurde ausführlich in der Papierrestaurierungspraxis getestet. Es gilt zu beachten, dass mit einer positiven Reaktion auf Eisen(II)-Ionen nicht festgestellt werden kann, ob es sich um Eisengallustinte handelt, weil auch andere Tinten, wie zum Beispiel Bister, Verunreinigungen von Eisen aufweisen können.

2.2 Grundsätzliches

Eisen(II)-Ionen sind wasserlöslich und wandern in einen feuchten Indikatorstreifen, welcher in Kontakt mit der Tinte ist. Der Indikator (Bathophenanthrolin) bildet mit Eisen(II)-Ionen einen intensiv rosa gefärbten Komplex. Weder der Komplex noch der Indikator sind wasserlöslich, wodurch kein Risiko des Ausblutens während des Kontakts mit der Tinte besteht. Die Farbintensität ist abhängig von der in der Tinte vorhandenen Eisen(II)-Ionen, der Oberflächenleimung, dem Kontaktdruck während des Tests und der Dauer des Tests.

2.3 Anwendung der Eisen(II)-Indikatorpapiere

Man vermeide den Kontakt mit Eisen und Rost – Risiko von Verschmutzung !

Man verwende keine Werkzeuge und Gefässe aus Eisen.

Man berühre die Teststreifen nicht mit den Fingern.

2.4 Geräte:

Indikatorpapier (Preservation Equipment Ltd, info@preservationequipment.com)

demineralisiertes Wasser

Schere aus Chromstahl

Pinzette aus Chromstahl oder Kunststoff

Inerte Kunststoff-Folie (Melinex oder Mylar)

Uhr

Löschkarton

Ascorbinsäure 1%

1. Man wähle einige Blätter innerhalb des Buchblocks aus und bestimme die Stelle, an welcher der Eisentest gemacht werden soll. Nun erstellt man eine Fotokopie der zu testenden Seite auf alterungsbeständiges Papier (aufbewahren für die Dokumentation).
2. Man lege das Objekt auf eine saubere inerte Unterlage (z.B. Glas oder Kunststoff-Folie);
3. Man schneide kleine Stücke aus dem Indikatorpapier (z.B. 3 mm breit und 20 mm lang);
4. Man halte das Indikatorpapier mit der Pinzette und tauche es in dem. Wasser, bis es gut benetzt ist;
5. Man trockne mit Löschkarton den Überschuss an Wasser ab, das Indikatorpapier muss feucht sein, aber nicht nass;
6. Man platziere das Indikatorpapier auf der Tinte und decke es mit einem Stück Polyesterfolie wie z.B. Melinex ab (Abb. 1);
7. Man drücke während 30 Sekunden auf die Kunststoff-Folie (mit den Fingern und leichtem Druck) und entferne das Indikatorpapier. Falls Eisen(II)-Ionen vorhanden sind, wird sich das Indikatorpapier rosa verfärben;
8. Man lasse das Indikatorpapier auf einem Löschkarton trocknen, die Farbe wird nach dem Trocknen intensiver und die maximale Färbung ist nach 2 – 5 Minuten erreicht. Die Teststelle wird auf einer Fotokopie des Originals mit einem alterungsbeständigen Farbstift in der Grösse des Testpapiers koloriert. Nach der Tintenfrassbehandlung wird der Eisentest an



Abb. 1
Das Indikatorpapier darf nur mit einer Pinzette aus Chromstahl berührt werden.

Le papier indicateur ne doit être touché qu'avec une pincette en acier chromé.

derselben Stelle wiederholt. Die Teststreifen können auf die Fotokopie aufgeklebt und mit „vorher“ und „nachher“ beschriftet werden. Sie werden der Restaurierungsdokumentation beigelegt (Abb. 2).



Abb. 2
Für die Dokumentation wird das Indikatorpapier, welches die Konzentration der EisenII-Ionen vor dem Wässern und deren Abnahme nach dem Wässern zeigt, auf eine Fotokopie des Originals geklebt. Die Probestelle ist in der Kopie mit gelbem Buntstift bezeichnet.

Pour notre documentation nous collons le papier indicateur sur une copie de l'original pour illustrer comment le degré de concentration en ions de fer II diminue après le rinçage à l'eau. L'endroit du test est marqué en couleur.

Wird der Test vor der Restaurierung durchgeführt und das Indikatorpapier verfärbt sich nicht rosa, heisst das, dass es sich vermutlich nicht um Eisengallustinte handelt. Verfärbt sich das Indikatorpapier nach dem Auftropfen von einem Tropfen 1% Ascorbinsäure rosa, handelt es sich trotzdem um Eisengallustinte. Will man eine semiquantitative Angabe des Tests, darf keine Ascorbinsäure verwendet werden.

Nach der Restaurierung kann der Eisentest mit dem Indikatorpapier an derselben Stelle wiederholt werden. Dieses Mal darf aber keine Ascorbinsäure auf den Indikatorstreifen getropft werden, weil dabei der auf dem Indikatorpapier abgeklatschte Eisen-Phytatkomplex zerstört wird und sich das Eisen dann wieder als rosa Färbung zeigt, wodurch das Resultat verfälscht würde.

3. Zubereitung der Calciumphytatlösung

Die nachfolgenden Berechnungen basieren auf einer Gesamtmenge von 80 Liter. Diese Menge füllt unsere Wanne.

Die Reihenfolge der Schritte sollte genau beachtet werden, damit sich alles Calciumcarbonatpulver in der Phytinsäure löst.

Becherglas mit 1000 ml Inhalt auf eine Analysenwaage stellen und auf Null tarieren;

Je nach Menge mit einer Pipette oder einem Messzylinder die 40%ige Phytinsäure (Menge in der Tabelle wählen) im Becherglas abwiegen und soviel dem. Wasser beifügen, bis der Boden des Gefäßes bedeckt ist. Falls für das Abwiegen der Phytatlösung ein Stab verwendet wird, um die Lösung von der Flasche ins Becherglas zu gießen, darf nur ein Glasstab verwendet werden !

Chemikalien	Gewünschte Menge an Calcium-Pyatlösung*			
	1 Liter	10 Liter	20 Liter	80 Liter
Phytinsäure 40%	2.88 g	28.8 g	57,6g	230,4 g
Calciumcarbonat-Pulver	0.44 g	4.4 g	8,8 g	35.2
dest./dem.Wasser	max. 1 Liter	max. 10 Liter	max. 20 Liter	Max 80 Liter
Ammoniak 1.25 %	bis pH 5,0-5,5	bis pH 5,0-5,5	bis pH 5,0-5,5	bis pH 5,0-5,5

* Die Konzentration der Lösung sollte 1.75 mol / Liter Calciumphytat, äquivalent zu 0.116% Phytinsäure sein;

Das Becherglas mit der Pytinsäure auf einen Magnetrührer stellen und ein Magnetrührstäbchen hinein legen;

In einem Becherglas Calciumcarbonat-Pulver (Menge in der Tabelle wählen) abwiegen;

Rührwerk einstellen und langsam das Calciumcarbonat-Pulver zufügen. Die Lösung beginnt aufgrund des sich freisetzenden Kohlendioxids zu schäumen. Vorsicht! Nur soviel Calciumcarbonat auf's Mal zugeben, dass die Phytinsäure nicht überschäumt. (Abb. 3,4). Rühren bis sich alles Calciumcarbonat gelöst hat;

Calciumphytatlösung im Becherglas mit dem. Wasser auf 1600 ml auffüllen (bei einer Gesamtmenge an Calciumphytatlösung von 80 l).



Abb. 3
Zubereitung der Calciumphytatlösung für die Behandlung des Tintenfrasses auf einem Magnetrührer.

Préparation de la solution au phytate de calcium à l'aide de l'agitateur magnétique.



Abb. 4
Einstellen des pH-Wertes der Calciumphytatlösung.

Ajustement de la valeur pH pour la solution au phytate de calcium.

Wir bereiten die 80 Liter Calciumphytatlösung in 8 Schritten à 10 Liter zu. Dadurch ist, falls die Lösung ausflockt und unbrauchbar wird, nicht die ganze Menge unbrauchbar. Der Nachteil ist der viel grössere zeitliche Aufwand für die Zubereitung.

In einem 15 l – Eimer

werden 9,8 Liter dem. Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit einem Rührwerk gerührt und 1/8 der Phytinsäure (200 ml) langsam zugefügt. Diese Menge wird 8x zubereitet. Leitungswasser eignet sich nicht, weil der darin gelöste Kalk sofort ausfällt und die Lösung flockig wird. Eine flockige Calcium-Phytatlösung darf nicht verwendet werden!

Die Lösung mit dem Rührwerk rühren und den pH-Wert mit der Elektrode mit 1,25 % Ammoniaklösung auf 5 – 5,5 einstellen. Das Zufügen von Ammoniak muss sehr langsam erfolgen, damit die Lösung nicht ausflockt. Die Lösung wird allerdings immer leicht milchig. In der Praxis hat es sich gezeigt, dass das Einstellen des pH-Wertes mit der sehr niedrig dosierten 1,25%igen Ammoniaklösung sehr zeitaufwändig ist und grössere Mengen von Ammoniak zugeführt werden müssen. Aus diesem Grund verwenden wir ca. 10%ige Ammoniaklösung. Wie man den pH-Wert auch immer einstellt, es entsteht eine leichte Trübung, jedoch nicht trüber als bei der Verwendung von 1,25%iger Ammoniaklösung.

Bemerkungen:

Das Calciumcarbonat-Pulver erhöht den sehr sauren pH-Wert der Phytinsäure.

Vor einer Nassbehandlung sollten immer Löslichkeitstests mit Wasser (Zimmertemperatur) und mit Ethanol durchgeführt werden. Den Tinten wurden ab dem 19. Jahrhundert manchmal Farbstoffe beigemischt, welche in Ethanol-Wassergemischen ausbluten !

Der Semi-quantitative EisenII-Test wird an ausgewählten Stellen der Schrift durchgeführt.

4. Behandlung

4. 1 Vorbereitung der Handschriftenbogen

Man lege die Handschriftenbogen zwischen zwei Träger aus Monofilament (ideal sind Teflonsiebe oder auf einer Seite kalandrierte Träger). Die feinere kalandrierte Seite des Trägers liegt in Kontakt zur Handschrift. Die Träger sollten etwas grösser als die Handschriftenbogen sein (Abb. 5, 6). Monofilamente (nichtgewobenes Siebgewebe) gibt es bei der Firma Sefar, CH-Herisau und bei Gabi Kleindorfer in Deutschland (<http://www.gmw-gabikleindorfer.de/shop/>) . Sie sind als Anfasersiebe im Handel.



Abb. 5

Einlegen der Bogen zwischen zwei Trägern im Siebstapel.

Pose des bi-feuillets manuscrits entre deux supports en matière synthétique sur les tamis.

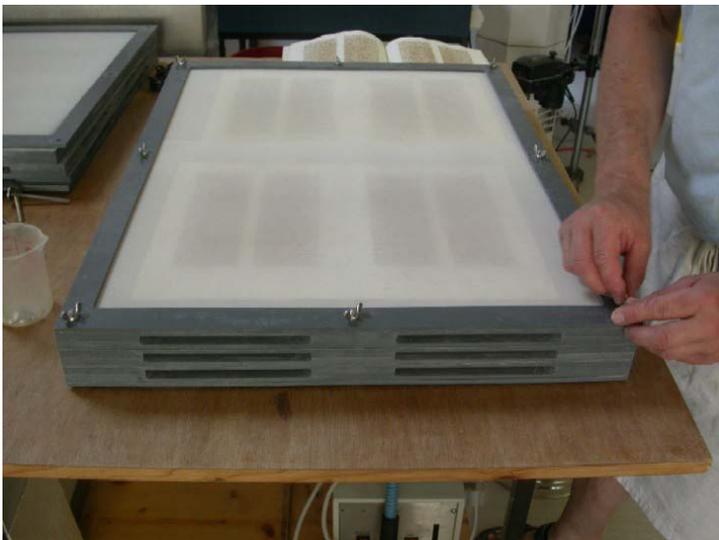


Abb. 6
Schliessen des Siebstapels

Fermeture des tamis.

Es ist darauf zu achten, dass man bei der Manipulation mit den Siebstapeln extrem sorgfältig arbeitet. Insbesondere sollte verhindert werden, die nassen Handschriftenbogen bei der Restaurierung zu biegen, um zu verhindern, dass Risse innerhalb der Schrift entstehen.

Man lege die Handschriftenbogen mit zwischen je zwei Trägersiebe und verschraube den Siebstapel;

Man bereite einen zweiten Siebstapel genau wie den ersten vor. Je nach Grösse der Bogen können ein bis mehrere Bogen pro Sieb behandelt werden. Mit zwei unserer Siebstapel können in der Regel 16 Bogen in einer Nassbehandlung behandelt werden.

4. 2 Behandlung der Handschriftenbogen

4.2.1 Benetzung mit Ethanol

Nacheinander stellt man die Siebstapel senkrecht in eine Wanne aus rostfreiem Stahl mit 70% Ethanol oder Isopropanol (es sind auch andere Konzentrationen möglich, min. 50%) und wartet einige Minuten, bis alle Bogen benetzt sind (Abb. 7).



Abb. 7
Eintauchen der Siebstapel in 70% Ethanol, um die Benetzbarkeit des Papiers im Umfeld der Tinte zu verbessern. Die Schlitze auf den Seiten ermöglichen, dass der Alkohol und später das Wasser die Bogen genügend umspülen kann.

Immersion des tamis dans 70% d'éthanol dans le but d'augmenter la résorption d'humidité du papier. Les ouvertures latérales permettent à l'alcool et ensuite à l'eau de bien pénétrer dans le tamis pour rincer les bifeuillets.

Die Siebstapel müssen kurz nach dem Eintauchen mehrmals aus der Wanne gezogen werden, um einen guten Austausch der Benetzungslösung zu gewährleisten und zu vermeiden, dass sich abschwimmende überschüssige Tinte im Papier absetzt und bleibende Verfärbungen verursacht. Das besprühen jedes einzelnen Bogens beim Einlegen in den Siebstapel mit 70% Ethanol ist abzulehnen, weil es bis zu 10 Minuten dauert, bis der ganze Siebstapel gefüllt ist. In dieser Zeit würden gewisse Tinten bereits ins Papier migrieren und sich dort irreversibel festsetzen. Um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden, die eine vollständige Benetzung verhindern, sind die Siebstapel immer senkrecht in alle Behandlungslösungen zu stellen.

Die waagrechte Mengenbehandlung in Siebstapeln ist aus unserer Sicht wegen der sich bildenden Luftblasen nicht möglich, weil immer die Gefahr besteht, dass einige Stellen unbehandelt bleiben. Man lässt die Siebstapel 5 Minuten ausserhalb der Lösung stehen, damit das Ethanol abtropfen kann.

4.2.2 Wässern in demineralisiertem Wasser

Die vorgeetzten Bogen werden anschliessend in demineralisiertem Wasser vorgewaschen. So wird ein Teil der Eisen(II)-Ionen bereits aus dem Papier entfernt. Während dem Wässerungsvorgang wird der Leitfähigkeitswert des Wassers gemessen (Abb. 8). Solange dieser ansteigt, werden Eisen(II)-Ionen aus dem Papier ausgewaschen. Erst wenn der gemessene Wert über eine Dauer von ca. 5 Minuten unverändert bleibt, werden die Blätter aus dem Bad entnommen und weiter behandelt.



Abb. 8

Das Vorwässern im demineralisiertem Wasser. Mit dem Leitfähigkeitsmessgerät wird die Leitfähigkeit gemessen. So kann bestimmt werden, wann keine Eisen (II) Ionen mehr aus dem Papier herausgelöst werden.

4.2.3 Calciumphytatbehandlung

Nun werden die Eisen(II)-Ionen komplexiert, indem man die vorbereitete Calciumphytatlösung (siehe unter Zubereitung der Calciumphytatlösung) in eine Wanne aus Chromstahl oder Kunststoff giesst und die Siebstapel mit den Handschriften hineinstellt. Die Siebstapel lässt man 20

Minuten in der Lösung (Abb. 9) Die Forschungen an der Universitätsbibliothek Marburg, DFG-Abschlussbericht der UB Marburg, 2008, http://www.uni-marburg.de/bis/ueber_uns/projekte/dfgtinte legen eine 20 Minuten dauernde Behandlung nahe, weil gemäss ihren Erkenntnissen die Komplexierung aller Fe (II)-Ionen erst nach dieser Einwirkzeit vollständig ist. In unserem Atelier behandeln wir die Handschriftenblätter während 20 Minuten in der Calciumphytatlösung.



Abb. 9
Behandlung der Handschriften mit Calciumphytatlösung. Man belässt die Handschriften 20 Min. in der Calciumphytatlösung (Komplexierung der Eisen-(II)-Ionen, wodurch der Tintenfrass gestoppt wird). Es folgen vier Spülbäder in aufgehärtetem Wasser, um den Überschuss an Calciumphytatlösung auszuwaschen.

Traitement des bi-feuillets manuscrits dans la solution au phytate de calcium (l'immersion de 20 minutes sert à complexer les ions-II de fer et, par conséquent, à enrayer la corrosion). Les ions de fer en surplus sont ensuite rincés par quatre bains à l'eau durcie avec de la carbonate de calcium.

Die Siebstapel müssen kurz nach dem Eintauchen mehrmals aus der Wanne gezogen werden, um einen guten Austausch der Benetzungslösung zu gewährleisten und zu vermeiden, dass sich abschwimmende überschüssige Tinte im Papier absetzt und bleibende Verfärbungen verursacht.

Die Siebstapel werden aus der Wanne entfernt und abgetropft.

4.2.4 Entsäuerung und Anlage einer alkalischen Reserve

Man fülle die Wanne mit aufbereitetem hartem Wasser (wir verwenden dazu unser natürlich sauberes und an Eisen- und Kupferionen armes Leitungswasser), das wir mit Calciumcarbonat bis zu einer Leitfähigkeit von etwa 1,5 - 1,8 mS/cm aufbereiten, (die Ausgangshärte des Leitungswasser beträgt 0,6 mS/cm) und stellen beide Siebstapel hinein, um möglichst viel der wasserlöslichen Degradationsprodukte und Eisen(II)-Ionen herauszulösen (Abb. 10, 11). Das Bad wird vier Mal wiederholt. Das erste Waschwasser wird noch etwas milchig vom Rest der Calcium-Phytatlösung. Die Temperatur des Wassers liegt bei Raumtemperatur. Eine Erwärmung des Wasser z.B. auf 30°C verbessert die Entsäuerung nicht (Reissland, Neevel, The History and Treatment of Historic Iron Gall Ink, 22.-26.4.2001, Workshop in der British Library).



Abb. 10

Der Wässerungsvorgang, bei dem so viele Eisen(II)-Ionen wie möglich ausgewaschen werden, erfolgt mit Wasser, das mit Calciumcarbonat aufgehärtet wurde (Leitfähigkeit ca. 1,5-1,8 m/Scm). Es werden vier Bäder durchgeführt, das erste von 10 Minuten Dauer, die folgenden von je 20 Minuten.

Rinçage des bi-feuillets manuscrits : L'eau a été durcie avec de la carbonate de calcium (conductibilité env. 1,5 – 1,8 m/Scm). Les quatre bains (un bain de 10 min. et deux bains consécutifs de 20 min.) servent à réduire le contenu en ions-de-fer II dans le papier.

Die Siebstapel werden wiederum ab und zu aus dem Wasser gezogen, um einen guten Wasseraustausch rund um die Handschriftenbogen zu gewährleisten; Die Siebstapel müssen insbesondere zu Beginn der Wässerung mehrmals aus der Wanne gezogen werden.

Mit einer Umwälzpumpe kann das Wasser in der Wanne während der verschiedenen wässrigen Behandlungen leicht umgewälzt werden, wodurch eine geringere Gefahr besteht, dass sich ablösende überschüssige Tinte im Papier festsetzt. Keinesfalls ersetzt das Umwälzen des Wassers mit einer Pumpe das mehrmalige vollständige Herausziehen der Siebstapel aus der Wanne !

Nach 10 – 15 Minuten wird das Wasser in der Wanne abgelassen und neues Wasser eingelassen. Dazu müssen die Siebstapel nicht aus der Wanne gehoben werden. Man wäscht erneut während 20-25 Minuten;

Im letzten Entsäuerungsbad erfolgt eine pH-Messung, um sicher zu stellen, dass der pH-Wert des Wassers neutral ist, bevor man die Wässerung beendet.



Abb. 11

Die Siebstapel werden aus dem letzten Wasserbad herausgenommen.

Les tamis sont extraits du dernier bain à l'eau durcie.

Nun zieht man die Siebstapel aus der Wanne und lässt sie einige Minuten abtropfen;

4.2.5 Leimung und Einbettung

Einleitung:

Bei gewissen Papieren besteht die Möglichkeit, dass sich nach der Nassbehandlung an einigen Stellen der Bogenränder und zwischen den Spalten der Schrift Wellen im unbeschriebenen Papier bilden. Der Grund ist das unterschiedliche Dehnungsverhalten des Papiers. Das unbeschriebene Papier dehnt sich, während sich das vergilbte und verbräunte Papier im Umfeld der Schriftzeilen dies weniger stark tut.

Zum Planlegen versuchten wir, den auf einem Trägersieb liegenden Bogen auf eine mit viel Wasser beschichtete Glasplatte zu legen. Das Wasser sollte nur soweit durch das Trägersieb dringen, dass sich der Handschriftenbogen darauf bewegen liess. Mit den Fingern wurde versucht, die Wellen plan zu ziehen. Zog man die Finger weg, zog sich auch das Papier wieder zusammen. Es zeigte die Elastizität eines Kaugummis, die Wellen kamen zurück. (Abb. 12).



Abb. 12

Wellenbildung im nassen Zustand, infolge unterschiedlicher Dehnung des Papiers

Dû à l'extension différente du papier, des ondulations se sont formées dans l'état mouillé.

Spezielle Anweisungen beim Einpressen der Bogen die es zu beachten gilt (siehe Seite 14).

Arbeitsablauf:

Der erste Siebstapel wird aufgeschraubt und die Handschriftenbogen werden nacheinander mit Hilfe einer dünnen Teflonplatte vom Siebstapel entfernt und mit beiden Trägersieben auf einen Niederdrucktisch gelegt, der von unten beleuchtet werden kann (Abb. 13).



Abb. 13

Die Bogen werden mit den Trägersieben aus dem geöffneten Siebstapel herausgenommen. Um zu verhindern, dass sich die Bogen beim Manipulieren durchbiegen, wird eine dünne Teflonplatte wie eine Bäckerschale unter den Bogen geschoben und der Bogen damit auf den Niederdrucktisch gelegt.

Les bi-feuillets sont extraits des tamis. Afin de prévenir tout risque au cours de leur manipulation, une plaque en teflon est introduite en dessous du bi-feuillet. Celui-ci est ainsi transporté sur la table de succion.



Abb. 14
Das obere Trägersieb wird abgerollt. Auf dem beleuchteten Niederdrucktisch sind die Risse und Fehlstellen gut erkennbar.

Le support supérieur est déroulé. Sur la table de succion illuminée, les déchirures et les lacunes sont bien visibles.

Auf das Leimen der Bogen bereits im Siebstapel in einem Leimbad sollte verzichtet werden, weil wir feststellten, dass die Siebträger (Monofilamente) beim Demontieren des Siebstapels an den Sieben und unter sich selbst klebten, wodurch es zu Spannungen auf die Schrift und das Papier kam. Die Gefahr der zusätzlichen Rissbildung ist dadurch viel zu gross. Das Leimen mit Gelatine erfolgte deshalb während des Einbettens auf dem Niederdrucktisch an jedem Bogen einzeln.

Um die Adhäsion zwischen den Handschriftenbogen und den Sieben des Siebstapels zu verringern hat sich in unserer Praxis das Abtropfen lassen (etwa 10 Minuten) der noch geschlossenen Siebstapel bewährt. Nach dieser Pause kleben die Trägersiebe weniger an den Sieben der Siebstapel, was zu geringeren Spannungen bei der Manipulation führt.

Das obere Trägersieb wird sehr vorsichtig diagonal vom Handschriftenbogen abgerollt (Abb. 14). Für Tintenfrassschäden, welche in die Schadenkategorie III und IV (Reissland, Neevel, ICN-Information nr. 1, nov. 2001, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam) fallen ist Gossamer- oder Berlin-Tissue (2-3g/m²) in der Regel für die mechanische Stabilisierung zu schwach. Das in die Form gerissene Japanpapier wird aufgelegt (Abb. 15) und mit einem weichen runden Pinsel etwas angetupft. Mit dem Dahliasprayer wird ausgiebig warme Gelatine (14g, pro Liter calciumcarbonathaltiges Wasser, 180 Bloom, Typ B) bei laufendem Niederdrucktisch über den ganzen Papierbogen gesprüht (Abb. 16).



Abb. 16
Der Bogen wird danach mit Gelatine Typ B, 180 Bloom unter Sog geleimt.

Encollage du bi-feuillet stabilisé avec gélatine (type B, 180 Bloom) sur la table de succion.



Abb. 15
Stellen mit Rissen oder Fehlstellen in der Schrift werden mit dünnem Japanpapier eingebettet (verstärkt).

Laminage des déchirures et lacunes avec papier japon dans le but de stabiliser le papier.

Erfahrungsgemäss gibt es Papiere, die durch die Hydrophobierung der Papieroberfläche sich schlecht mit aufgesprühter Gelatine kaschieren lassen. Häufig findet man nach dem Trocknen Bereiche, wo sich die Kaschierung ablöst. Um eine Nachbearbeitung zu vermeiden, kann man auch nach der Leimung des Papiers mit Gelatine einen stark verdünnten Weizenstärkeklebstoff auf das Papier auftragen und darauf das Japanpapier auflegen. Mit dem Kleisterpinsel wird dann das Japanpapier überstrichen. So wird dieses sicher auf das Papier geklebt. Am Besten führt man das Kaschieren aus, während der Niederdrucktisch läuft. Durch den Sog wird das Papier auf der Fläche stabilisiert was das Überpinseln vereinfacht (insbesondere bei grossflächigen Kaschierungen).

Wieviel des von kleinen oder grösseren Rissen durchsetzten Schriftspiegels mit Japanpapier eingebettet wird, ist eine Ermessensfrage.

Bei starken Schäden wird zweiseitig der ganze Schriftspiegel mit Japanpapier RK-00, RK-0 (Paper Nao, J-Tokio) oder Gossamer-Tissue und Berlin-Tissue (2g/m²) (Gangolf Ulbricht, Berlin) kaschiert. Bei mittlerem und starken Tintenfrass ist Gossamer- und Berlin-Tissue in der Regel zu schwach, um die Fehlstellen genügend zu verstärken.

Stark gerissene Stellen müssen beidseitig kaschiert werden. Dazu wird ein dünnes Hollytex auf den Handschriftenbogen (Abb. 17) gelegt. Der Bogen wird nun gewendet und das nun oben liegende Trägersieb (Monofilament) wird diagonal abgerollt.



Abb. 17
Vor dem Wenden des Bogens wird als Träger ein dünnes Polyestervlies (Hollytex) aufgelegt. Danach werden die Arbeitsvorgänge wiederholt. Abb. 14-17.

Avant de tourner le bi-feuillet, un support en polyester très fin (Hollytex) est posé dessus. Cette opération est répétée (fig. 14-17).

Müssen Fehlstellen ergänzt werden, wird dickeres Japanpapier verwendet oder RK-00 in zwei- bis dreifacher Dicke aufgelegt. Bei kleinen Fehlstellen genügt in der Regel eine Schicht RK-00.

Bei vielen und grossen Fehlstellen ist es auch möglich, beschädigte Blätter anzufasern. Nach dem letzten Bad werden diese Blätter angefasert. Auf dem Niederdrucktisch werden sie anschliessend mit Gelatine geleimt und kaschiert.

Der eingebettete Bogen wird nun unter leichtem Druck in der Presse eingepresst. (Abb. 18). Der leichte Druck ist wichtig, damit beim Trocknen nicht viele neue Risse entstehen.

Handelt es sich um Bogen, bei denen während der Nassbehandlung Wellen entstanden sind, darf der Druck nur sehr leicht sein, um die Wellen nicht zu Falten zu pressen und dem Papier beim Trocknen die Möglichkeit zu geben, wieder zu schrumpfen. Der zwischen den Kartons liegende Bogen wird erst eingepresst, wenn der nächste zum Einpressen bereit ist. Unsere Beobachtungen haben gezeigt, dass diese kurze Zeit reicht, dass sich das Papier wieder etwas zusammenzieht und dadurch eher wieder auf die originale Formatgrösse schrumpft. Die Bogen trocknen leicht



Abb. 18
Die mit Japanpapier verstärkten Bogen werden in der Presse zwischen zwei Pappen (evt. Filze) unter leichtem Druck getrocknet.

Les bi-feuillets stabilisés avec papier japon sont mis sous légère pression entre deux cartons (evt. feutres).

eingepresst über Nacht und die Wellen, vorausgesetzt es wurde nicht zu stark eingepresst, strecken sich wieder. Die Wellen sind danach nicht mehr erkennbar. Trotz aller Vorsicht kann es vorkommen, dass sich aus einer Welle eine Falte bildet (Abb. 19, 21).



Abb. 19
Wellenbildung im nassen Zustand, infolge unterschiedlicher Dehnung des Papiers

Dû à l'extension différente du papier, des ondulations se sont formées dans l'état mouillé.

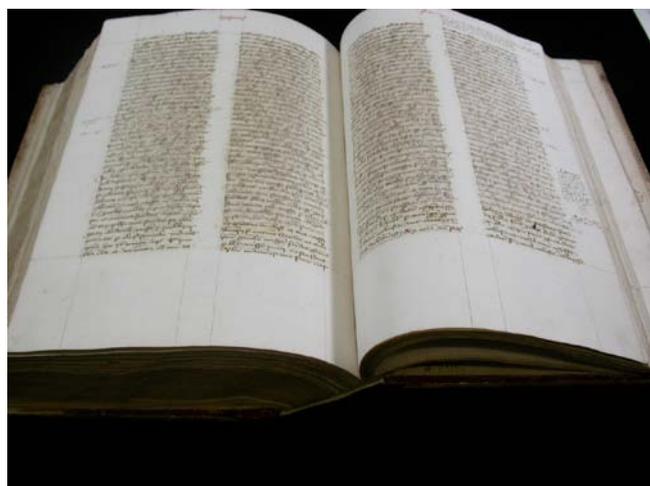


Abb. 20
Derselbe Bogen wieder eingebunden nach dem Trocknen. Die Wellen haben sich vollständig plan gelegt.

Le même bi-feuillet réinséré dans la nouvelle reliure après le séchage. Les ondulations ont complètement disparu.

Es kommt immer wieder vor, dass an Bogen, die nur lokal mit Japanpapier kaschiert wurden, nach dem Trocknen neue Risse entstanden sind. Bogen, an denen lokal noch einmal mit Japanpapier eingebettet werden muss, werden zuerst wieder ganzflächig mit 70% Ethanol besprüht. Neu entstandene Risse werden wie oben beschrieben mit Japanpapier gesichert, indem der Handschriftenbogen auf einem Träger aus Monofilament auf den beleuchteten Niederdrucktisch oder den Leuchttisch gelegt wird. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben beschrieben.

4.2.6 Abschlusskontrolle

Bei der Abschlusskontrolle wird jeder Bogen im Streiflicht auf die gute Haftung des zum Einbetten verwendeten Japanpapiers geprüft. Bestehen Blasen, müssen diese Stellen nochmals mit Gelatine oder Weizenstärkekleister nachgeleimt und leicht eingepresst werden. Dabei ist unbedingt zu beachten, dass man die zu leimende Stelle zuerst mit 70% Ethanol befeuchtet. In der Regel ist das Risiko für weitere Rissbildung geringer, wenn man den ganzen Bogen mit 70% Ethanol einsprüht.

5. Zeitaufwand

Eine Person benötigt für die oben gezeigte Methode der Tintenfrassbehandlung von zwei Siebstapeln (16 Bogen ca. Format A3) je nach Ausmass der mechanischen Schäden (Risse und Fehlstellen in der Schrift) 6 – 8 Stunden. Dazu verwenden wir etwa 350 bis 400 Liter aufgehärtetes Wasser (Leitfähigkeit 1,5 – 1,8 mS/cm).

6. Materialbedarf für 16 Bogen des Formats 320 mm x 420 mm

2 Wannen

2 Siebstapel

(In einer Wanne ist Platz für 2 Siebstapel. Jeder Siebstapel fasst 8 Bogen.

Für die Tintenfrassbehandlung braucht es mindestens 2 Wannen, eine für die Calciumphytatlösung, die zweite für das Benetzungsbad (Ethanol 70%) und die anschliessenden Wasserbäder)

40 Liter 70%iges Ethanol

160 Liter dem. Wasser für die Zubereitung der Calciumphytatlösung und die erste Wässerung

1 Kartusche, um dem. Wasser herzustellen (unsere Kartusche reicht für 180 Liter)

1 Flasche (250ml) Phytinsäure. Diese reicht für 110 l Calciumphytatlösung

2 l Gelatine 180 Bloom (14 g pro Liter für das Nachleimen)

320 l hartes Wasser (4 Wannen à 80 l)

7. Beobachtungen bei der Nassbehandlung und Stabilisierung von Tintenfrass geschädigten Handschriften

- Die Siebe der Siebstapel müssen straff aufgespannt sein, sonst kleben die einzelnen Siebe untereinander zusammen, was zu schädlichen Spannungen in den Handschriftenbogen (Schrift) führen kann. Ideal wären Siebe, die nur wenig Adhäsion zu den beiden Trägersieben haben zwischen denen der Handschriftenbogen liegt. Auch bei der von uns verwendeten Teflonplatte zur Manipulation der zwischen Sieben liegenden Bogen, ist die Adhäsion zwischen den Siebträgern und der Teflonplatte durch das Wasser noch zu stark, wodurch es nicht möglich ist, die Bogen immer vollständig in der Waagrechten zu manipulieren. Wir suchen nach besseren Lösungen.
- Nach dem Leimen im Bad können starke Falten im gesunden Papier entstehen. Die Falten entstehen an den äusseren Rändern oft in der Mitte des rechten und linken Blattrandes bis in die Schrift hinein und teilweise auch zwischen den beiden Spalten im unbeschriebenen Papierteil (Abb. 19);
- Es gibt immer wieder Bogen, an denen das mit Gelatine (14g/l, 180 Bloom, Typ B) aufgeklebte Japanpapier (Berlin-Tissue, Gossamer-Tissue, RK-00, Paper Nao) nach dem Trocknen der Bogen unter leichtem Pressendruck sich vom Schriftspiegel ablöst oder die Verklebung nur sehr schwach ist. Solche Stellen mussten nach dem Trocknen erneut mit 70% Ethanol besprüht werden und mit Gelatine nochmals geleimt werden. Trotzdem klebten gewisse Stellen auch nach dem zweiten Mal Kleben mit Gelatine nicht. Nach vielen solchen negativen Erfahrungen kaschieren wir heute das Japanpapier meist mit Weizenstärkekleister auf. Dies

ergibt eine stabile Klebeverbindung zwischen dem Originalpapier und dem Japanpapier. Der Versuch, die Leimung mit Hausenblase (Saliensky ungebleicht, Kremer, Aichstetten) durchzuführen, gab eine viel zuverlässigere Klebeverbindung als dies mit Gelatine 180 Bloom der Fall war. Weil das Zubereiten von einer solch grossen Menge Hausenblasenleim, wie sie für das Leimen von Dutzenden von Papierbogen benötigt wird, ein unverhältnismässiger Aufwand ist, verzichteten wir jedoch auf diese Alternative.

8.1 Ein spezielles Problem an einer gebundenen Handschrift

Die nassbehandelten Bogen einer Handschrift waren in trockenem Zustand nach der Tintenfrassbehandlung in der Höhe etwa 4 mm gewachsen. Durch das notwendige leichte Einpressen der nassen Bogen konnte das Papier beim Trocknen nicht mehr genügend schrumpfen. Dies stellte in zweierlei Hinsicht ein Problem für das Wiedereinbinden dar. Der mittlere Teil des Buchblocks wies kein Tintenfrass auf, demzufolge blieben diese Lagen geheftet an den originalen Bündeln. Die behandelten Bogen standen nun oben und unten je zwei Millimeter über die Schnitte vor.

Das gravierendere Problem waren die beiden Heftlöcher der Kapitalumwicklung, welche bei den behandelten Lagen aufgrund der Formatvergrösserung der Bogen leicht ausserhalb der Schnitte lagen. Eine Rekonstruktion der Kapitalumwicklung war in diesem Fall nicht möglich, weil sich beide Kapitalbünde im Originalzustand 2 mm innerhalb des Endes des Rückens befanden. Es bestand somit eine Differenz von 3-4 mm. Die nassbehandelten Bogen mussten geschrumpft werden.

Die Bogen wurden auf einem Hollytex während 2 Stunden in eine Feuchtigkeitskammer bei 100% rF gelegt und anschliessend auf dem Trockengestell an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wiesen die Bogen bis auf 2 mm wieder dieselbe Höhe auf wie die unbehandelten Bogen. Statt 4mm waren die nassbehandelten Bogen nur noch 2mm höher als die unbehandelten. Ein Einbinden war nun auch im Bereich der Kapitale wieder möglich.

up date Mai 2014

up date mai 2014

9. Zustandsklassifizierung für Papierobjekte mit Eisengallustintenaufträgen (condition rating) nach dem Instituut Collectie Nederland.

Das Institut selber verwendet diese Klassifizierung nicht mehr. Sie ist jedoch hilfreich, um bereits vorhandene Schäden zu bezeichnen.

Condition rating for paper objects with iron-gall ink

Iron-gall inks represent the most used writing media for manuscripts dating from the late antiquity until the beginning of the 20th century. Because also artists used these inks, they can be found not only in the archives and libraries, but also in the collections of drawings all over the world.

Iron-gall inks can cause deterioration of the material, on which they were applied – mainly paper or parchment. The complicated degradation process is usually called ‘ink corrosion’ or ‘ink burn’.

Since 1994 the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN) has been carrying out research into the causes and the mechanism of degradation in order to develop an adequate conservation treatment for ink corrosion. To facilitate decision making concerning preservation, a condition rating system has been developed. Based on different stages of visible progress of degradation, a classification in four condition ratings allows a fast and easy determination of the condition of the object.

The advice for storage and handling depends on the condition of the artefacts.

Iron-gall inks

Iron-gall inks belong to the group of metallic inks as their colouring matter is a metal-organic complex. Four essential constituents to prepare an iron-gall ink are required: as vehicle, a liquid like water or wine; as binder, gum arabic and as colouring matter iron(II) sulphate in combination with a plant material containing tannins (e.g. oak galls).

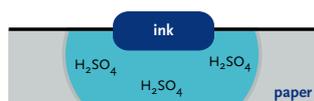
When iron(II) ions react with tannin or gallic acid, a coloured product is formed immediately, which oxidizes in the air to a dark coloured complex, a ferric gallate. Sulphuric acid is formed as a by-product. Most of the ink recipes lead to an excess of iron(II) sulphate. As a result, not all the iron(II) sulphate is used up in the reaction and free iron(II) ions will remain present in the solution. In order to obtain special properties, sugar, wine, urea, vinegar, etc. are added to the inks. Writing with iron-gall ink on paper means transferring a liquid consisting of various different compounds to the support.

Ink corrosion

The natural ageing process of paper is enhanced by components of the iron-gall inks. Ink corrosion is the result of two major degradation processes: acid-catalysed hydrolysis (excess sulphuric acid) and iron(II)-catalysed oxidation of cellulose (excess of iron(II) ions).

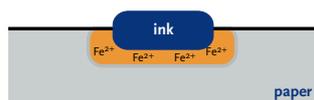
Acid hydrolysis of cellulose: The sulphuric acid present in the ink does not evaporate from the paper support in the course of time like volatile organic acids do. It catalyses acid hydrolysis of the cellulose, resulting in chain scission of the cellulose polymer. This process continues over the centuries, unless the acid is neutralised, either by paper additives or by conservation treatments.

Hydrolysis
Sulphuric acid
migrates far into the surrounding paper

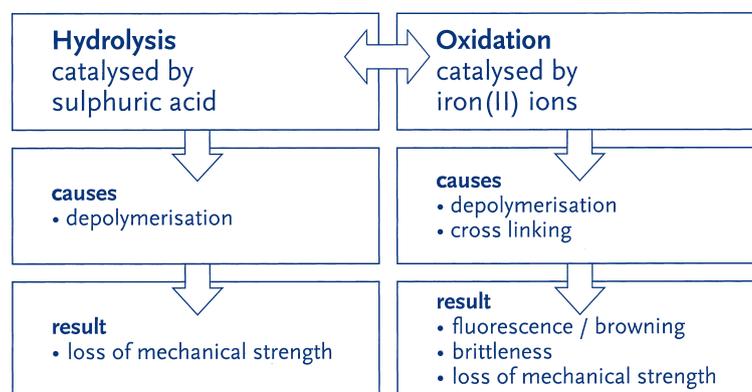


Cross section of a paper with iron-gall ink

Oxidation
Iron(II) ions
migrates only into the immediate vicinity of the inked areas



Cross section of a paper with iron-gall ink

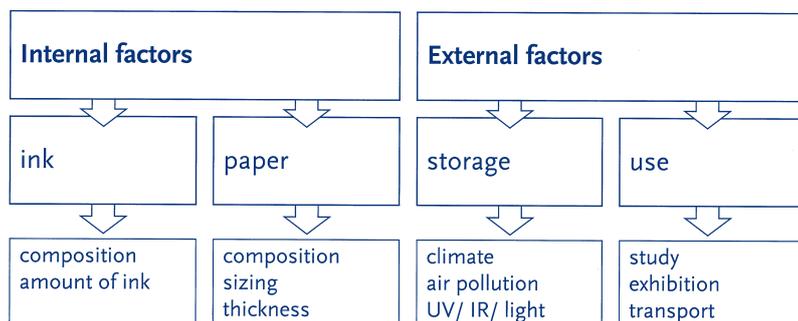


Iron(II)-catalysed oxidation of cellulose: Transition metals such as iron or copper can catalyse oxidation of cellulose which causes chain scission and cross linking of the cellulose polymer. This results in a reduced water absorption, fluorescence and colour changes in the paper.

Location of the degradation: Upon ageing, certain ink components migrate into the paper support. Sulphuric acid diffuses far into the surrounding paper, whereas iron(II) ions remain within the immediate vicinity of the inked areas. Thus acid hydrolysis is responsible mainly for the degradation of the paper surrounding the ink, whereas iron(II)-catalysed oxidation is located only very close to the inked areas.

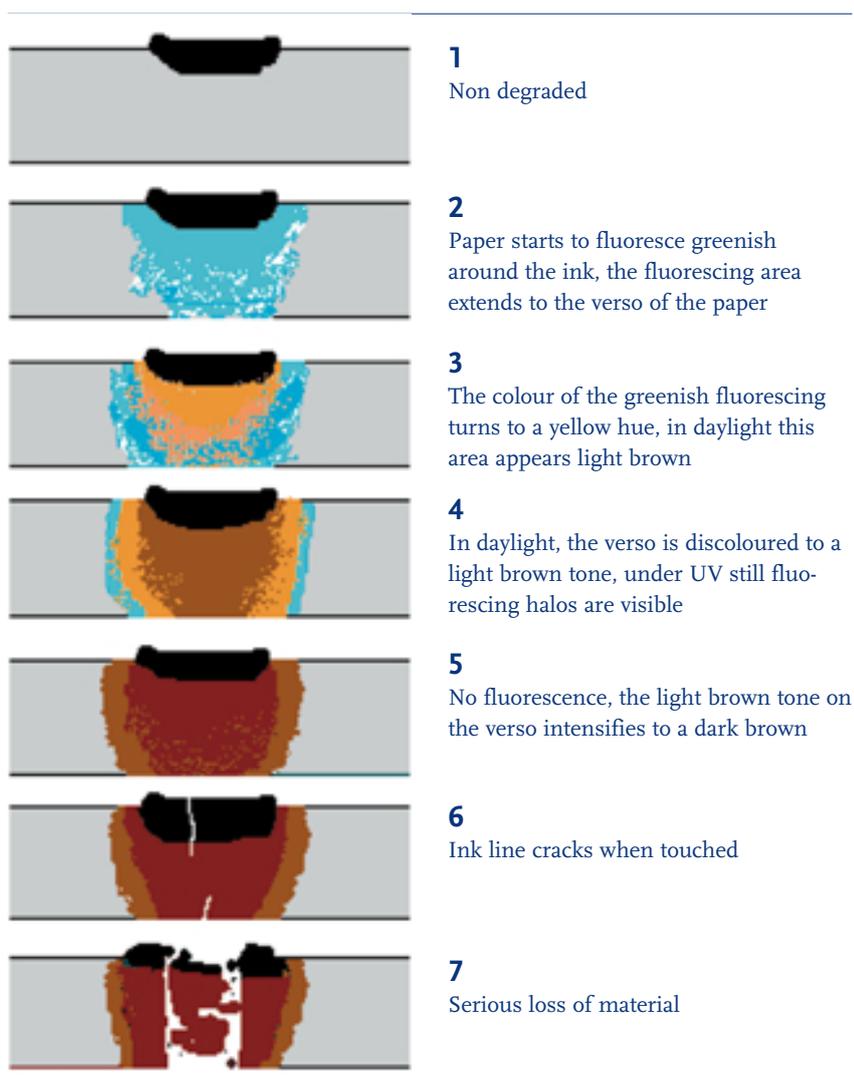
Main factors affecting the extent of damage

The composition of the ink and the paper principally determine the condition of the artefacts. Subsequently, inadequate storage and intensive use decrease the condition. The main factors influencing the extent of damage can be divided into internal and external factors.



Ink corrosion - visible progress - a model

Research has shown that the visible progress of ink corrosion is similar for all examined papers. In order to illustrate this process, a model has been developed which shows the cross section of an iron-gall inked paper during its ageing process.



The interpretation of the appearance of originals is usually more complicated, because often degradation does not progress evenly through the entire object. Some ink lines may have degraded more than others.

Condition rating

For an effective planning of passive or active conservation measures, it is essential to gain a clear view of the extent of damage present in a collection. Based on the presented model, a system for the practical classification of ink-corroded paper objects has been developed. The system classifies four conditions, ranging from 'good' to 'bad' condition. In order to provide a fast and exact classification, only those phenomena characteristic of ageing observed on all examined originals were included in the rating system.

Directions for examination and classification

Examine the *verso* of the object under visible light, because visible changes appear mainly on the reverse side of the paper.

Always consider the most degraded area for assigning the rating of the whole object.

Directions for storage and handling of objects

Changing temperature and relative humidity accelerate ink corrosion.

- Keep storage conditions as constant as possible (aim for 50% RH and 18°C).

Ink-corroded items are susceptible to damage from ultraviolet and visible light.

- Eliminate UV radiation and store as dark as possible.

Air pollutants (NO_x, SO₂, ozone) accelerate ink corrosion.

- Store items in folders / boxes using archival quality storage materials.

Condition Rating 1



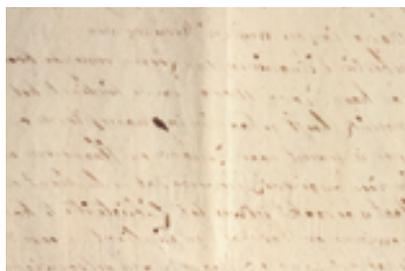
Good condition

- no or light brown discoloration at the inked areas

Handling does not cause any damage

- normal careful handling

Condition Rating 2



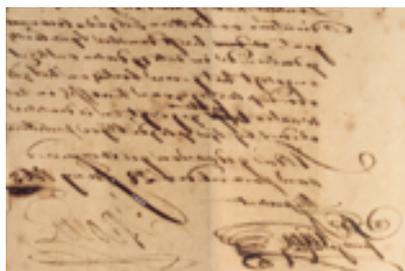
Fair condition

- dark brown discoloration at the inked areas
- no mechanical damage

Handling *might* cause mechanical damage

- special care in handling necessary

Condition Rating 3



Poor condition

- mechanical damage (cracks) at the inked areas

Handling increases mechanical damage

- restrict use to qualified personnel in order to avoid loss of information
- support the object when handling

Condition Rating 4



Bad condition

- serious loss of substance

Handling will increase loss of substance

- restrict handling to museum / library / archive staff only
- support the object when handling

References

Baker, Cathleen, A.

A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques, in: *Application of Science in Examination of Works of Art*, Proceedings of the Seminar 7-9 September 1983, Pamela A. England and Lambertus van Zelst eds., The Research Laboratory of the Museum of Fine Arts, Massachusetts, Boston (1983): 159-163.

Banik, Gerhard

Decay caused by Iron-Gall Inks, in: *Proceedings Workshop on Iron-Gall Ink Corrosion*, Rotterdam, June 16 and 17, 1997, Hans van der Windt ed., Museum Boijmans Van Beuningen and Netherlands Institute for Cultural Heritage, Rotterdam, Amsterdam (1997): 21-27.

Reißland, Birgit

Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß auf Papier mit wässrigen Phytatlösungen – Möglichkeiten und Grenzen, in: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, G. Banik und H. Weber eds., Kohlhammer Verlag, Stuttgart (1999): 113-220.

Reißland, Birgit

Iron-Gall Ink Corrosion – Progress in Visible Degradation, in: Tennent, N.H. & Mosk, J. eds., *Contributions of the Netherlands Institute for Cultural Heritage to the field of conservation and research*, Amsterdam, ICN (2000): in press.

I N S T I T U U T
I N S T I T U U T
C O O L L E C T I E E
N E D E R L A N D
N E D E R L A N D

ICN-Information

Number 1, November 2001

Appears at irregular intervals

Editorial secretariat:

Conservation research

PO Box 76709

1070 KA Amsterdam

T + 31 (0)20 305 47 71

F + 31 (0)20 305 47 00

E birgit.reissland@icn.nl

Text Birgit Reißland and Judith Hofenk de Graaff

© 2000 Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN). All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, or transmitted in any form or by any means, by electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system, without permission of the ICN. The institute can not be held responsible for any damage caused by the application of the described recipe.

Printed by drukkerij Mart.Spruijt bv, Amsterdam