

## Zum Umgang mit gealterten Papieren

Januar 2016

Ersteller: Dr. Manfred Anders und Katharina Schuhmann

### Erläuterungen zu Alterungsmechanismen, Entsäuerungsverfahren und aktuellen Erkenntnissen über die dabei eingebrachte alkalische Reserve

<b>1</b>	<b>Alterung von Papier .....</b>	<b>1</b>
1.1	Chemische Abbaureaktionen.....	1
1.2	Einfluss der Alterung auf das Belastungsverhalten von Papieren.....	3
1.3	Herkunft der Säuren im Papier.....	4
1.4	Vergleich von Papiereigenschaften nach Herstellungsart.....	6
<b>2</b>	<b>Papierentsäuerung.....</b>	<b>7</b>
2.1	Übersicht angebotener Verfahren am Markt.....	7
2.2	Das ZFB:2 Verfahren.....	8
2.3	Auswirkungen von Verfahrenstechnik und Papiereigenschaften auf Messverfahren zur Qualitätsprüfung der Entsäuerung.....	8
<b>3</b>	<b>Alkalische Reserve – Erläuterungen zum KUR-Projekt.....</b>	<b>9</b>
3.1	Definition der alkalischen Reserve (AR).....	9
3.2	Zusammenhänge zwischen alkalischer Reserve und dem pH-Wert.....	10
3.3	Standards zur Höhe der alkalischen Reserve.....	10
3.4	Fördert eine hohe alkalische Reserve den Celluloseabbau?.....	11
3.5	DIN-Empfehlung und weitere Untersuchungen um Einfluss einer hohen alkalischen Reserve auf die Brüchigkeit des Papiers.....	12
3.6	Wie hoch ist die AR in entsäuerten Originalen?.....	13
3.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	13
	<b>Quellen / Weiterführende Literatur.....</b>	<b>15</b>

## 1 Alterung von Papier

Als ein aus pflanzlichen Fasern hergestellter Werkstoff unterliegt Papier generell dem natürlichen Verfall seiner Rohstoffe. Den Fortschritt dieses natürlichen Verfalls umschreibt man im Allgemeinen mit dem Begriff der Alterung von Papieren. Als Alterungsprozesse werden dabei all diejenigen Vorgänge bezeichnet, die eine negative Veränderung der physikalischen und optischen Papiereigenschaften herbeiführen. Entscheidend ist dabei insbesondere der Einfluss der Alterungsprozesse auf die Cellulose als Hauptbestandteil von Papieren. Mögliche Abbaumechanismen an Cellulosefasern lassen sich wie folgt klassifizieren:

*Tabelle 1: Abbaumechanismen der Cellulose*

Abbau	Prozess
chemisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• saure Hydrolyse</li> <li>• alkalische Abbaureaktionen</li> <li>• Oxidation</li> <li>• Vernetzung</li> </ul>
biologisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• enzymatische Hydrolyse durch Mikroorganismen</li> </ul>
physikalisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mechanische Beanspruchung</li> <li>• Klimaschwankungen</li> </ul>

Im Folgenden werden vordergründig die chemischen Abbaureaktionen als Ursachen für das als „Papierzfall“ bekannte Phänomen näher betrachtet. Vorrangig kommt es im Zuge der (chemischen) Alterung zu einem Verlust der Faserfestigkeit und der Elastizität des Fasergefüges. Das Papier wird zunehmend brüchig und spröde bis es, bei ausbleibenden Gegenmaßnahmen, schließlich nicht mehr ohne Beschädigung benutzt werden kann und sprichwörtlich in der Hand zu Staub zerfällt. Hinzu kommt (bei ligninhaltigen Papieren) eine optische Veränderung durch zunehmende Vergilbung.

Der zeitliche Verlauf der Alterungsprozesse wird im Wesentlichen durch die herstellungsbedingten Papiereigenschaften sowie durch die Lagerungsbedingungen der Papiere bestimmt. Auch darauf wird später näher eingegangen.

### 1.1 Chemische Abbaureaktionen

Die im Folgenden beschriebenen chemischen Abbaureaktionen finden zuerst in den amorphen Bereichen der Cellulose in den Papieren statt, da diese durch eine geringere Anzahl von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Fibrillen und Fasern empfindlicher gegenüber äußeren Einwirkungen sind. Dabei sinkt der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) zunächst sehr schnell. Durch den Abbau der amorphen Bereiche wird die Kristallinität der Cellulose entsprechend erhöht, was zu einer Versprödung der Fasern führt. Erst nach dem Abbau der amorphen Bereiche werden auch die kristallinen Bereiche angegriffen, wobei der DP nur noch langsam abnimmt. Die genannten Reaktionen verlaufen meist parallel und bedingen einander.

## Saure Hydrolyse

Als Hauptursache für den Papierzerfall, auch „Säurefraß“ genannt, gilt nach heutigem Erkenntnisstand die durch Säure katalysierte Hydrolyse der Cellulose. Dabei kommt es, wie in Abbildung 1 dargestellt, zur Aufspaltung der 1,4- $\beta$ -glykosidischen Bindung. Somit entsteht eine irreversible Spaltung der Celluloseketten und damit letztendlich eine Verkürzung der Cellulosefasern, die wiederum mit einem entsprechenden Verlust der Einzelfaserfestigkeit einhergeht.

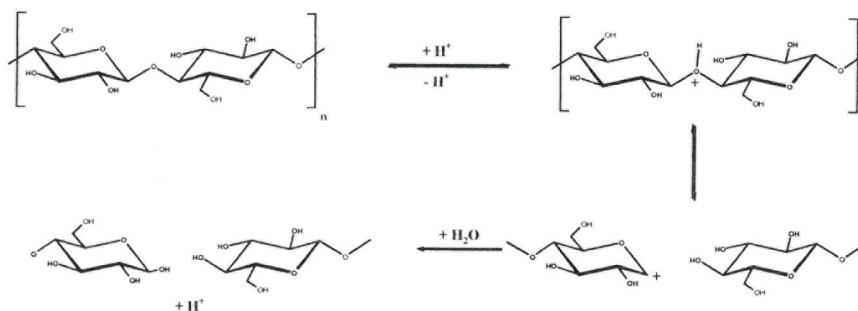


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus der sauren Hydrolyse [Anders 2000, S. 44]

- Säuren katalysieren die Hydrolyse – sie werden bei der Hydrolyse nicht verbraucht, sondern liegen nach der Reaktion unverändert vor
- **die Hydrolysegeschwindigkeit wächst mit steigender Wasserstoffionenkonzentration bzw. sinkendem pH-Wert – so verläuft die Reaktion im sauren Milieu um pH 5 beispielsweise 1000 Mal schneller als im basischen Milieu um pH 8**
- organische Säuren (oxidative Abbauprodukte der Cellulose) beschleunigen die Hydrolyse
- Reaktionsverlauf wird durch erhöhte Temperatur und Luftfeuchtigkeit beschleunigt

## Oxidation

Neben der sauren Hydrolyse tragen auch Oxidationsprozesse wesentlich zum Celluloseabbau bei. In Anwesenheit von Sauerstoff kommt es in reiner Cellulose immer zur Bildung von Carbonyl-, Carboxyl-, und Peroxidgruppen. Durch Lichteinfall können diese Oxidationsprozesse beschleunigt werden. Die Carboxylgruppen der Oxicellulose und sich daraus bildende organischen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure) beschleunigen wiederum die saure Hydrolyse.

## Vernetzung

Unter dem Begriff der Vernetzung versteht man die in Abbildung 2 schematisch dargestellte Ausbildung neuer Verbindungen zwischen den durch Hydrolyse und Oxidation entstandenen Abbauprodukten der Cellulose. Die amorphen Bereiche der Cellulose verleihen dem Papier in seinem ursprünglichen Zustand die nötige Biegsamkeit und Elastizität. Durch die Bildung neuer, starrer Verbindungen in diesen Bereichen kommt es nun zum Verlust dieser Eigenschaften, was das Papier zunehmend brüchig werden lässt.

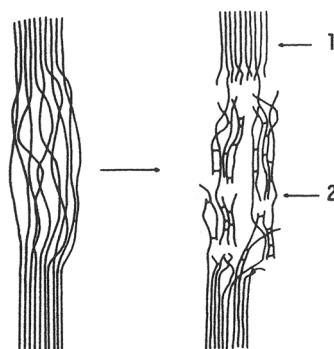


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vernetzung in amorphen Bereichen [Giovannini 2004, S.154]

## 1.2 Einfluss der Alterung auf das Belastungsverhalten von Papieren

Wie oben erläutert, führen die chemischen Abbaureaktionen zum Verlust der Einzelfaserfestigkeit durch Oxidation und Hydrolyse und zur Verringerung der Elastizität des Faserverbundes durch Vernetzung. Zwischen den nun deutlich kürzeren Fasern haben sich starre Verbindungen gebildet.

Betrachtet man nun das Verhalten von Papieren auf eine Zugbelastung, reagieren neue Papiere nach einer zunächst reversiblen (visko-) elastischen und anschließend irreversiblen plastischen Dehnung, in der die Fasern aneinander vorbeigleiten, schließlich mit dem Bruch der Zwischenfaserbindungen (vgl. Abb.3).

Dementgegen zeigen gealterte Papiere deutlich geringere viskoelastische und plastische Dehnungsanteile. Die gesamte Bruchdehnung ist im Vergleich deutlich geringer als bei neuen Papieren. Die Bruchkraft (ohne vorherige Falzung) ist hingegen nur in geringem Maße kleiner (vgl. Abb.3). [Anm.: wird vor dem Zugversuch eine (Bansa-Hofer-)Falzung durchgeführt, zeigen gealterte Papiere allerdings eine deutlich geringere Bruchkraft]

Nach einer nur noch elastischen Dehnung kommt es, bedingt durch die starren Zwischenfaserbindungen, zum Faserbruch noch bevor die Fasern aneinander vorbei gleiten können. Das unterschiedliche Bruchverhalten wird durch die in Abbildung 4 dargestellten REM-Aufnahmen der Risskante eines neuen und eines gealterten Papiers besonders anschaulich verdeutlicht.

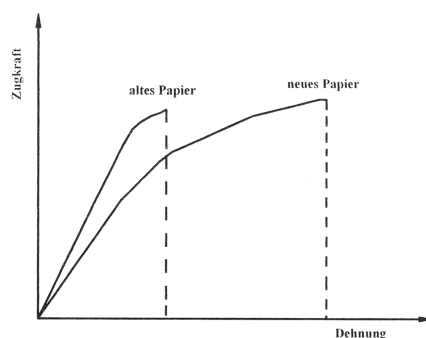


Abbildung 3: Zugdehnungsdiagramm gealterter und neuer Papiere ohne Falzung [Anders 2000, S.67]

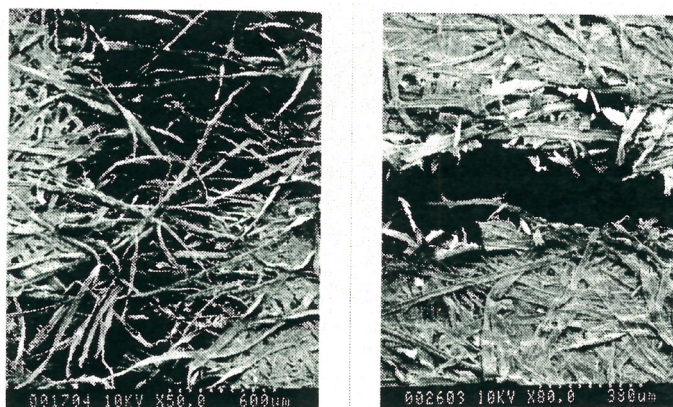


Abbildung 4: REM-Aufnahmen der Risskante eines Zellstoffpapiers vor (links) und nach (rechts) künstlicher Alterung [Anders 2000, S.86]

### 1.3 Herkunft der Säuren im Papier

Bei der Frage nach der Herkunft von schädigenden Säuren im Papier unterscheidet man zwischen endogenen, den herstellungsbedingt im Papier/Schriftbild enthaltenen, und exogenen, von der Umwelt auf das Papier einwirkenden, Säurequellen.

Betrachtet man zunächst handgefertigte Hadernpapiere, weisen diese auch nach mehreren Jahrhunderten noch eine sehr gute Flexibilität und Zugfestigkeit, überwiegend alkalische pH-Werte und keine bis geringe Vergilbung auf. Alterungsvorgänge laufen in diesen Papieren demnach nur sehr langsam ab. Durch die sehr gute Qualität der Fasern zu begründen. Als Rohstoffe dienten Lumpen aus Baumwolle, Flachs, Hanf oder anderen Naturfasern, aus denen nahezu reine, sehr lange Cellulosefasern gewonnen werden konnten. Entsprechend ihrer Länge besaßen diese Fasern eine sehr hohe Festigkeit. Lignin, das zur Vergilbung von Papieren führt, war nicht oder kaum enthalten. Die Herstellung mit frischem Quellwasser und die Lagerung der Fasern in einer Kalkbrühe verlieh dem Papier einen erhöhten Anteil an Erdalkalitionen, deren Salze die Celluloseketten untereinander weiter vernetzen und gegen äußere Säureeinwirkung puffern. Die damals eingesetzte Oberflächenleimung mit schwach saurer bis neutraler Gelatine oder Knochenleimen hatte kaum schädigende Auswirkungen auf das Alterungsverhalten.

Besonders kritisch hinsichtlich ihrer endogenen Säurequellen sind hingegen industriell sauer hergestellte Papiere aus der Zeit zwischen etwa 1850 und 1990. Diese Papiere besaßen bereits zum Zeitpunkt ihrer Herstellung einen sauren pH-Wert. Die einzelnen Säurequellen werden im Folgenden näher betrachtet. Tabelle 2 gibt zunächst einen Überblick zu den entsprechend kategorisierten Säurequellen.

Tabelle 2: mögliche Säurequellen

Endogene Säurequellen	Exogene Säurequellen
<ul style="list-style-type: none"> <li>• saure Leimung (Alaun → Schwefelsäure)</li> <li>• Hemicellulosen</li> <li>• Lignin (Abbauprodukte)</li> <li>• Carboxylgruppen</li> <li>• Eisengallustinten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>saure Schadgase aus der Umwelt</li> <li>• Schwefeloxide</li> <li>• Halogenwasserstoffe</li> <li>• Stickoxide</li> </ul>

### ***Endogene Säurequellen***

In Hinblick auf Hadernpapiere gibt es nur eine (indirekte) endogene Säurequelle: die zum Schreiben damals weit verbreitete Eisengallustinte, die den sogenannten „Tintenfraß“ zur Folge hat. Zur Herstellung dieser Tinten wurde eine aus Galläpfeln gewonnene Gallussäure verwendet. Zu dieser wurde im Überschuss Eisen(II)-Sulfat zugegeben, wodurch ein löslicher, farbloser Eisen(II)-Gallussäure-Komplex entsteht. Erst wenn die Schrift auf dem Papier aufgetragen wurde, bildete sich nach einiger Zeit durch Oxidation das typische schwarze, wasserunlösliche Schriftbild aus Eisen(III)-Gallat. Hinsichtlich der Papieralterung entstehen im Laufe der Zeit lokal im Bereich des Schriftbildes mehrere schädigende Wirkungen. Zunächst begünstigt die Gallussäure der Tinte sowie die in Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit aus dem überschüssigen Eisensulfat entstehende Schwefelsäure die Hydrolyse. Des Weiteren wirken die Eisen(II)-Ionen katalytisch auf die Oxidation der Cellulose und/oder oxidieren zu Eisen(III)-oxidhydrat (Rost). Zur Behandlung der durch Tintenfraß geschädigten Objekte kommen, anstelle der im vorliegenden Dokument thematisierten Papierentsäuerung, aufwändige Restaurierungstechniken zum Einsatz, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.

Etwa seit dem Beginn der industriellen Papierherstellung um 1850 wurde zum Schutz der Papiermaschinen kein hartes sondern nur noch weiches Wasser für die Papierproduktion eingesetzt. Einen „hausgemachten“ alkalischen Puffer wie Hadernpapiere enthalten industrielle Holzschliffpapiere daher nicht. Zudem wurde etwa zeitgleich die Oberflächenleimung mittels Gelatine/Knochenleim durch eine saure Stoffleimung ersetzt. Dabei wurden Harzsäuren (Abietinsäure/Kolophonium) direkt der Faseraufschwämmung zugegeben. Diese hydrophobierten sinngemäß die Cellulosefasern, hafteten jedoch nicht ausreichend an ihnen. Daher wurden die Harzsäuren zunächst in wasserlösliche Harzseifen überführt und schließlich in einem Komplex mit Aluminiumionen an der Faser fixiert. Für diese Fixierung war die Zugabe von Kaliumaluminiumsulfat (Alaun) im Überschuss in die Faseraufschwämmung erforderlich. Überschüssiges Alaun bildete nun in kurzer Zeit im Kontakt mit Wasser Schwefelsäure im Papier.

Das Hauptproblem von saurem Papier ist aber nicht der Tintenfraß sondern die industrielle Papierherstellung (ab ca. 1850 bis 1990). Der zur Papierherstellung eingesetzte Holzschliff enthält je nach Holzart neben Cellulose auch etwa 8-24% Hemicellulosen und 22-32% Lignin. Hemicellulosen enthalten naturgemäß Uronsäuren, die zur Katalyse der Hydrolyse beitragen. Lignin bildet in oxidativen Abbaureaktionen organische Säuren, insbesondere Oxalsäure. Zudem oxidieren die enthaltenen Phenole zur färbenden chinoiden Verbindungen und verursachen somit die Vergilbung von holzhaltigen Papieren.

Abhängig vom Verfahren des chemischen Aufschlusses, in dem das Lignin aus dem Holzschliff abgetrennt wird, und des Bleichverfahrens ist auch der heutzutage zur Papierherstellung eingesetzte Zellstoff oxidativ vorbelastet und enthält Carboxylgruppen. Weltweit wird heute zur Papierherstellung überwiegend nach dem Sulfatverfahren alkalisch aufgeschlossener, langfasriger Kraftzellstoff eingesetzt. Da dieses Verfahren jedoch bis vor einigen Jahren noch mit einem starken Geruch verbunden war, wurde Zellstoff in Deutschland lange Zeit noch überwiegend nach dem (sauren) Sulfitverfahren hergestellt. Bis zu einem gewissen Maße sind Carboxylgruppen jedoch auch für die Erhöhung der Nassreißfestigkeit und somit für die Gewährleistung der für einen effektiven Maschinenbetrieb erforderlichen Bahnspannung/-geschwindigkeit erforderlich.

### ***Exogene Säurequellen***

Sind in der Umgebungsluft Schadgase (Schwefeloxide, Halogenwasserstoffe oder Stickoxid) enthalten, werden diese von Papieren adsorbiert und bilden in Verbindung mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) Säuren im Papier. Diese wiederum katalysieren, wie oben beschrieben, die saure Hydrolyse. Besonders kritisch ist dabei eine Kombination aus Schwefeldioxid und Stickoxid, da sich deren schädigender Einfluss gegenseitig verstärkt.

## 1.4 Vergleich von Papiereigenschaften nach Herstellungsart

Die vorstehenden Ausführungen zu Abbaureaktionen sowie zu möglichen endogenen und exogenen Säurequellen, die den Celluloseabbau im Zuge der Alterung begünstigen oder katalysieren, sollen den Einfluss unterschiedlicher Herstellungsverfahren, eingesetzter Materialien und Techniken sowie der Lagerungsbedingungen auf das Alterungsverhalten von Papieren verdeutlichen.

In Tabelle 3 werden die beschriebenen Papiereigenschaften von Papieren unterschiedlicher Herstellungsart/-zeit nochmals zusammenfassend gegenüber gestellt.

Tabelle 3: Papiereigenschaften nach Herstellungsart/Epochen

Hadernpapier, gealtert	industrielle Holzschliffpapiere (1850-1990), gealtert	moderne Papiere (ab 1990er), neu	Novo Testpapiere, neu
<ul style="list-style-type: none"> <li>• kaum organische Säuren</li> <li>• ggf. Schwefelsäure durch Eisengallustinte</li> <li>• Alkaligehalt durch Quellwasser und Lagerung der Fasern in Kalkbrühe</li> <li>• schwach saure bis neutrale Leimung</li> <li>• alkalischer pH-Wert im Kern</li> </ul> <p>→ gute Alterungsbeständigkeit durch hohe Faserqualität und alkalischen Puffer</p> <p>→ noch heute flexibel und benutzbar</p> <p>→ Bruchstelle: Zwischenfaserbindung</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• organische Säuren (Oxidation, Hemicellulose, Ligninabbau)</li> <li>• Schwefelsäure (saure Leimung)</li> <li>• saurer Aufschluss</li> <li>• saurer pH-Wert, je nach Fortschritt der Alterung bis auf <math>\approx 3</math> pH</li> <li>• negative alkalische Reserve</li> </ul> <p>→ nicht alterungsbeständig</p> <p>→ brüchig</p> <p>→ spröde</p> <p>→ geringe Zugfestigkeit</p> <p>→ geringe Dehnbarkeit</p> <p>→ vergilbt</p> <p>→ Bruchstelle</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kaum organische Säuren, überwiegend alkalischer Aufschluss</li> <li>• keine Schwefelsäure (nur bei extremer exogener Belastung)</li> <li>• i. A. 10-15% Füllstoffe (Kaolin, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>)</li> <li>• DIN EN ISO 9706: AR &gt;1,64 m% MgCO<sub>3</sub></li> </ul> <p>→ überwiegend alterungsbeständig</p> <p>→ flexibel</p> <p>→ nicht spröde</p> <p>→ hohe Zugfestigkeit</p> <p>→ gutes Dehnungsverhalten</p> <p>→ Bruchstelle: Zwischenfaserbindung</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TP1, holzfrei: 100 % Zellstoff, alkalischer Aufschluss</li> <li>• TP2, holzhaltig: Zellstoff und Holzschliff</li> </ul> <p>→ org. Säuren</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 10-15% Füllstoffe (Kaolin)</li> <li>• saure Leimung</li> <li>→ Schwefelsäure</li> <li>• 4,5/5,5 pH</li> <li>• negative alkalische Reserve</li> </ul> <p>→ nicht alterungsbeständig</p> <p>→ ungealtert: mechanische Eigenschaften noch wie modernes Papier</p>

- Hadernpapiere sind durch ihre qualitativ sehr hochwertigen Fasern sowie durch ihren alkalischen pH-Wert (Kalkbrühe, Quellwasser) sehr alterungsbeständig und besitzen auch nach mehreren Jahrhunderten noch eine hohe Flexibilität und Festigkeit
- industrielle Holzschliffpapiere unterliegen durch ihren herstellungsbedingt sauren pH-Wert (saure Leimung, Hemicellulosen, Lignin → Schwefelsäure, organische Säuren) einem sehr schnellen und autokatalytischen Alterungsprozess; bereits nach einigen Jahrzehnten werden diese Papiere zunehmend brüchig, spröde und vergilben

- moderne Papiere haben heute überwiegend keinen oder nur einen geringen Holzschliffanteil und sind überwiegend säurefrei und alterungsbeständig; sie sind flexibel und elastisch und reagieren auf Zugbelastung mit aneinander vorbei gleitenden Fasern bis zum Bruch der Zwischenfaserbindungen
- zur Prüfung des Behandlungserfolges der Massenentsäuerung werden von KLUG Conservation Testpapiere (Novo 1+2) angeboten, welche die Eigenschaften saurer Holzschliffpapiere und saurer holzfreier Papiere simulieren sollen; der saure pH-Wert wird hier jedoch nur durch die Alaunleimung (Schwefelsäure) eingestellt, organische Säuren wie natürlich gealterte Papiere enthalten diese Testpapiere nur kaum

## 2 Papierentsäuerung

Verfahren zur Papierentsäuerung werden im Wesentlichen zur Behandlung industriell sauer gefertigter Papiere aus der Zeit um etwa 1850 - 1990 eingesetzt. Ziel der Entsäuerung ist zum einen die Neutralisation der im Papier enthaltenen Säuren. Zum anderen soll eine alkalische Reserve in die Papiere eingebracht werden, um diese gegen erneute Säurebildung und Säureeinwirkung von außen zu schützen. Auf diese Weise soll der Celluloseabbau deutlich verlangsamt und somit die Lebenszeit und Benutzbarkeit der Papiere verlängert werden. Nähere Erläuterungen zur alkalischen Reserve folgen in Kapitel 3.

### 2.1 Übersicht angebotener Verfahren am Markt

Bei allen derzeit bedeutenden Massenentsäuerungsverfahren werden basische Magnesium- oder Calciumverbindungen wie Magnesiumoxid ( $MgO$ ), Magnesiumhydroxid ( $Mg(OH)_2$ ) oder Calciumcarbonat ( $CaCO_3$ ) ins Papier eingebracht. Im Laufe eines längeren Zeitraumes wandeln sich die genannten Magnesiumverbindungen in basisches Magnesiumcarbonat um, dessen genaue Zusammensetzung allerdings schwanken kann. Im Papier liegt dann eine Mischung aus Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid sowie basischem Magnesiumcarbonat („Magnesium alba“ = Magnesiumhydrogencarbonat) vor, die gemeinsam die alkalische Reserve bilden.

Die Kategorisierung der Entsäuerungsverfahren erfolgt nach der Art und Weise, wie das Entsäuerungsmittel in das Papier gelangt. Bei den sogenannten Trocken- oder Feinstaubverfahren werden feine Partikel des Entsäuerungsmittels ( $MgO/CaCO_3$ ) in einem Luftstrom zwischen die Seiten geblasen. Derartige Verfahren konnten sich am Markt allerdings nicht durchsetzen, da verschiedene unabhängige Untersuchungen zeigten, dass die Tiefenwirksamkeit der Entsäuerung nicht ausreichend ist und die Entsäuerungsmittel mehr oder weniger nur auf der Papieroberfläche wirksam waren.

Bei Lösungsmittelverfahren sind die Entsäuerungsmittel vollständig in einem wässrigen oder nichtwässrigen Trägermedium gelöst. Die zu behandelnden Bücher werden mit der Behandlungslösung getränkt, wodurch das Entsäuerungsmittel - im Gegensatz zu den Trockenverfahren - auch bis in den Papierkern gelangt. Bei den nichtwässrigen Lösungsmittelverfahren werden als Entsäuerungsmittel verschiedene Magnesiumalkoholate eingesetzt, welche die im Papier enthaltene Schwefelsäure durch die Bildung von Magnesiumsalzen neutralisieren. Überschüssiges Entsäuerungsmittel bildet nach der Behandlung im Zuge einer Rekonditionierungsphase in Kontakt mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) das oben genannte Magnesiumhydroxid bzw. langfristig



mit CO<sub>2</sub> aus der Umgebungsluft basisches Magnesiumcarbonat („Magnesium alba“) als alkalische Reserve. In Dispersionsverfahren wird das Entsäuerungsmittel in fester Form sehr fein in einem nichtwässrigen Trägermedium dispergiert. Die zu behandelnden Bücher werden i.d.R. unter Vakuum mit der Dispersion getränkt. Entscheidend ist hier eine möglichst kleine Partikelgröße, die dem Entsäuerungsmittel erlaubt, durch die Poren bis in den Papierkern vorzudringen.

## 2.2 Das ZFB||2-Verfahren

Das ZFB||2-Verfahren ist ein Dispersionsverfahren, bei dem eine Mischung aus Magnesiumoxid (MgO) und Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) zur Entsäuerung eingesetzt wird. Beide Stoffe werden sehr fein im Trägermedium Heptan dispergiert. Die Gesamtmenge dieser beiden alkalischen Substanzen, die nach der Neutralisation im Papier übrig bleiben, stellt die alkalische Reserve dar. Magnesiumoxid wandelt sich durch Reaktion mit Wasser zunächst in Magnesiumhydroxid (Mg(OH)<sub>2</sub>) um, aus dem dann im Verlauf eines längeren Zeitraumes durch Reaktion mit Kohlendioxid aus der Umgebungsluft ein basisches Magnesiumcarbonat (Hydroxycarbonat) entsteht.

## 2.3 Auswirkungen von Verfahrenstechnik und Papiereigenschaften auf Messverfahren zur Qualitätsprüfung der Entsäuerung

In Deutschland wird der Behandlungserfolg einer Entsäuerung zumeist nach den Vorgaben der sogenannten DIN-Empfehlung<sup>1</sup> geprüft und bewertet. Diese liefert u.a. Zielwertbereiche hinsichtlich des Oberflächen- und Extrakt-pH-Wertes, der alkalischen Reserve und der Bruchkraft nach Bansa-Hofer-Falzung.

Wesentlichen Einfluss auf den anhand dieser Größen gemessenen Behandlungserfolg hat zum einen natürlich die Verfahrenstechnik des eingesetzten Entsäuerungsverfahrens. Durch die oben beschriebene unterschiedliche Wirkungsweise der Verfahren entstehen bei der Entsäuerung von Testpapieren i.d.R. auch entsprechend verschiedene Werte für die genannten Größen. Wenn ein Entsäuerungsverfahren in einer der Größen einen besonders hohen Wert erreicht, muss dies aber nicht zwangsläufig bedeuten, dass dieses Verfahren an sich besser zu bewerten ist. Betrachtet man beispielsweise die Trockenverfahren, werden hier durch oberflächliche Anlagerungen des Entsäuerungsmittels vergleichsweise hohe Werte für den Oberflächen-pH-Wert und die alkalische Reserve erreicht. Der pH-Wert im Kaltextrakt fällt bei diesen Verfahren jedoch vergleichsweise geringer aus als der an der Oberfläche gemessene Wert, da das Entsäuerungsmittel, wie durch verschiedene unabhängige Untersuchungen belegt, nicht bis in den Papierkern gelangt. Der Extrakt-pH-Wert bildet hier einen Durchschnitt über den zum Teil noch sauren Papierkern und das alkalische Entsäuerungsmittel an der Papieroberfläche.

Zum anderen sind auch die Eigenschaften des unbehandelten Papiers als Ausgangspunkt entscheidend für die erzielbare Entsäuerungsleistung. Gealterte, industrielle sauer hergestellte Papiere enthalten, wie in Kapitel 1 erläutert, sowohl Schwefelsäure durch die saure Alaun-Leimung als auch organische Säuren aus Oxidationsprozessen. Die eingebrachten Entsäuerungsmittel CaCO<sub>3</sub> sowie MgO bzw. das sich daraus bildende Magnesiumhydroxid ermöglichen eine Neutralisierung von sowohl starken Säuren wie der Schwefelsäure als auch von den meist schwachen organischen Säuren. Schwache organische Säuren werden jedoch nie

<sup>1</sup> R. Hofmann und H.-J. Wiesner, „Empfehlung zur Prüfung des Behandlungserfolgs von Entsäuerungsverfahren für säurehaltige Druck- und Schreibpapiere“, in: „Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken“, Hrsg: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 5., überarbeitete und erweiterte Auflage, Beuth Verlag 2015

vollständig dissoziiert sondern liegen immer im chemischen Gleichgewicht vor, wodurch die bekannte Pufferwirkung zustande kommt und der pH-Wert gesenkt wird. Wenn der Alterungsprozess eines Papiers bereits stark fortgeschritten ist bzw. die Konzentration organischer Säuren im Papier vor der Entsäuerung sehr hoch ist, kann daher auch nach der Entsäuerung solcher Papiere trotz eingebrachter alkalischer Reserve ein schwach saurer pH-Wert zwischen 6,5 und 7,0 pH gemessen werden (vgl. 3.2).

### 3 Alkalische Reserve – Erläuterungen zum KUR-Projekt

Die alkalische Reserve ist aktuell Gegenstand vieler Fragen, zum Beispiel „kann man aus einem hohen pH-Wert auf eine hohe alkalische Reserve schließen?“ oder „ist eine hohe alkalische Reserve gefährlich für das Papier?“. Daher soll dieser Abschnitt einen Überblick zum Thema „alkalische Reserve“ liefern. Im Zentrum steht die Diskussion der Risiken, die mit einer hohen bzw. niedrigen alkalischen Reserve verbunden sind. Dabei wird besonders auf die neuesten Forschungsergebnisse eingegangen, die das „KUR-Projekt“ zur Untersuchung der Nachhaltigkeit der Massenentsäuerung hervorgebracht hat.

#### 3.1 Definition der alkalischen Reserve (AR)

Die alkalische Reserve (AR) eines entsäuerten Papiers ist die Menge an alkalischer Substanz, die nach der Neutralisation der ursprünglich vorhandenen Säuren im Papier übrig bleibt:

Alkalische Reserve = aufgenommene Menge an Entsäuerungsmittel – Säuremenge

Die Messung der AR erfolgt durch die Säure-Base-Titration eines Extraktes aus den klein geschnittenen Papierstücken einer Probe gemäß ISO 10716. Diese Methode ist von der DIN-Empfehlung vorgegeben. Eine präzise zerstörungsfreie AR-Messung ist nicht möglich. Die Bestimmung der AR an Originalen erfordert daher, dass dafür ein Blatt des Originals geopfert wird.

Die DIN-Empfehlung verlangt die Angabe der alkalischen Reserve als Massenprozent (Ma %) Magnesiumcarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ). Dabei bedeutet beispielsweise eine AR von 1,6 Ma %  $\text{MgCO}_3$ , dass in 100 g entsäuertem Papier so viel alkalische Substanz enthalten ist, die einer Menge von 1,6 g  $\text{MgCO}_3$  entspricht.

Neben der Angabe der alkalischen Reserve in Massenprozent Magnesiumcarbonat ist auch die Angabe in Massenprozent Calciumcarbonat oder in mol bzw. mmol pro Gramm bzw. Kilogramm Papier möglich. Diese Angaben lassen sich wie folgt alle ineinander umrechnen:

1 Ma % Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) = 0,84 Ma % Magnesiumcarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) = 0,1 mmol Calcium bzw. Magnesium per Gramm Papier.

- Eine alkalische Reserve schützt die Cellulose vor weiterem Abbau durch die bei Oxidationsprozessen entstehenden organischen Säuren. Zudem bietet sie einen Puffer gegen exogene Säurequellen. Dazu zählen neben den oben genannten Luftschadstoffen auch nicht entsäuertes Bibliotheks- und Archivmaterial, das im selben Raum wie entsäuertes Material gelagert wird.

### 3.2 Zusammenhänge zwischen alkalischer Reserve und dem pH-Wert

Die AR kann nicht aus dem pH-Wert abgeschätzt werden, da der pH-Wert nicht nur von der AR, sondern von mehreren Faktoren abhängt. Der wichtigste Faktor ist dabei die chemische Zusammensetzung des Papiers: alte Papiere enthalten verschiedene Abbauprodukte von Cellulose und Lignin, die zusammen mit dem Entsäuerungsmittel eine Puffermischung bilden und den pH-Wert deutlich absenken können. Das kann dazu führen, dass Papiere mit einer großen AR einen recht niedrigen pH-Wert aufweisen und Papiere mit kleiner AR einen hohen pH-Wert.

Außerdem hängt der gemessene pH-Wert auch stark von der verwendeten Messmethode ab. Die Oberflächen-pH-Wert-Messung ist zerstörungsfrei und auch einfacher durchzuführen als die Extrakt-pH-Wert-Messung, dafür aber auch weniger genau und anfälliger für Fehler. Nur wenn der Oberflächen-pH-Wert eindeutig im sauren Bereich liegt ( $\leq 6$ ) und die pH-Wert-Messung völlig korrekt durchgeführt wurde, kann daraus geschlossen werden, dass das Papier ungenügend entsäuert wurde.

- Im Vergleich zwischen den in der DIN-Empfehlung vorgegebenen Qualitätskriterien (Oberflächen-/Extrakt-pH-Wert, AR, Bruchkraft) ist die alkalische Reserve das bedeutendste Maß für den Entsäuerungserfolg. Durch die Messung der AR vor und nach einer Entsäuerung kann ermittelt werden, wie viel alkalische Substanz eingebracht wurde. Der pH-Wert, insbesondere der Oberflächen-pH-Wert, ist hingegen von vielen Einflussfaktoren abhängig.

### 3.3 Standards zur Höhe der alkalischen Reserve

Die internationalen Standards (ISO 9706: 1994, ISO 11108: 1996, ANSI Z39.48: 1992, DIN 6738: 2007-03) für die Herstellung von alterungsbeständigem Papier schreiben eine minimale AR von 1,7 Ma %  $\text{MgCO}_3$  vor.

Die in den USA bei der Massenentsäuerung führende Library of Congress erachtet eine AR von (umgerechnet) 0,83 bis 2,5 Ma %  $\text{MgCO}_3$  als ausreichend.

In Deutschland ist die sogenannte DIN-Empfehlung maßgeblich, die eine AR von 0,5 bis 2,0 Ma %  $\text{MgCO}_3$  bei entsäuertem Papier fordert (vgl. 3.5). Diese Vorgabe gilt allerdings nur für die Testbücher, die gemeinsam mit den Originalen behandelt werden – für die Originale selbst werden keine Werte vorgegeben, was in der sehr schweren Vergleichbarkeit der heterogenen Originalpapieren begründet liegt.

### 3.4 Fördert eine hohe alkalische Reserve den Celluloseabbau?

In jüngerer Zeit beschäftigte sich ein Forschungsprojekt mit dem Titel „Nachhaltigkeit der Massenentsäuerung von Bibliotheksgut“ mit der wichtigen Frage, ob eine hohe alkalische Reserve den Celluloseabbau fördert. Dieses Projekt wird im Folgenden nach seinem Förderprogramm als „KUR-Projekt“<sup>2</sup> bezeichnet.

In dem KUR-Projekt untersuchten unabhängige Wissenschaftler der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Antje Potthast (Universität für Bodenkultur Wien) im Zeitraum von 2008 bis 2010 Bücher der Deutschen Nationalbibliothek (DNB) und der Berliner Staatsbibliothek, die zwischen 1994 und 2006 entsäuert worden waren. Die Ergebnisse wurden in mehreren Fachartikeln und einer Dissertation publiziert, deren Hauptautorin in allen Fällen Frau Kyuin Ahn ist. **Durch das ZFB||2 Verfahren entsäuerte Papiere/Bücher waren kein Untersuchungsgegenstand des KUR-Projektes, da das Verfahren erst seit 2012 am Markt ist.**

<sup>2</sup> KUR-Projekt „Nachhaltigkeit der Massenentsäuerung von Bibliotheksgut“, gefördert durch die Kulturstiftung des Bundes im KUR-Programm zur Konservierung und Restaurierung von mobilem Kulturgut, Laufzeit 07/2008- 10/2010

### ***Untersuchungen zur alkalischen Reserve in entsäuerten Büchern***

Kyujin Ahn und ihre Co-Autoren bestimmten die Höhe der alkalischen Reserve von Proben aus entsäuerten Büchern und aus nicht entsäuerten Duplikaten. Außerdem unterzogen sie Proben aus den Büchern einer künstlichen Alterung und ermittelten die durchschnittliche Molmasse der Cellulose vor und nach der Alterung. Dabei gilt: je höher die durchschnittliche Molmasse, desto länger sind die Celluloseketten und desto höher ist die Papierfestigkeit. Je weniger die durchschnittliche Molmasse der Cellulose bei der künstlichen Alterung abnimmt, umso besser wurde das Papier durch die Entsäuerung stabilisiert.

Darüber hinaus untersuchten Ahn et al. auch, ob und inwieweit die  $\beta$ -Elimination – eine spezielle Abbaureaktion der Cellulose, die vor allem bei oxidativ vorgeschädigten Papieren eine Rolle spielen kann – durch die Massenentsäuerung beeinflusst wird und wie sich diese  $\beta$ -Elimination auf die Molmasse der Cellulose auswirkt.

Die Messungen von Ahn et al. zeigen, dass durch das Einbringen einer alkalischen Reserve zwar tatsächlich die  $\beta$ -Elimination gefördert wird, dass diese unerwünschte Reaktion aber praktisch nur an den Seitenketten und den Enden der Celluloseketten auftritt. Dadurch wird die durchschnittliche Molmasse der Cellulose jedoch nicht verändert, so dass sich die  $\beta$ -Elimination nicht negativ auf die Cellulosestabilität auswirkt. Auf der anderen Seite wird der saure hydrolytische Abbau, der zur Spaltung der Celluloseketten und damit zu einer Schwächung des Papiers führt, durch das Einbringen einer alkalischen Reserve unterdrückt.

Ahn et al. ziehen folgende Schlüsse aus ihren Messungen: **„Größere Mengen an alkalischer Reserve bis zu 1,5 Ma %  $MgCO_3$  verminderten den Verlust an gewichteter durchschnittlicher Molmasse (Mw) der Cellulose nach beschleunigter Alterung erheblich.“ Und weiter: „Es kann daher die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine höhere alkalische Reserve langfristig zu einer stabileren Cellulose führt. Der positive Effekt der höheren alkalischen Reserve überwiegt bei weitem alle damit verbundenen negativen Effekte. Die Befürchtungen, dass durch das Einbringen einer höheren alkalischen Reserve eine zusätzliche Schädigung verursacht werden könnte, welche zu den eher moderaten Mengen an eingebrachter Base bei den europäischen Massenentsäuerungsverfahren führten, konnten in dieser Studie nicht bestätigt werden.** Im Gegenteil: das Anheben der alkalischen Reserve auf Werte um 1,0–1,3 Ma %  $MgCO_3$  – im Gegensatz zu den niedrigeren Grenzwerten der Standards, das heißt 0,3 % beim Schweizer Qualitätsstandard und 0,5 % nach der aktuellen DIN-Empfehlung – würde die Cellulosestabilität stark verbessern, wobei immer berücksichtigt werden muss, dass es andere Faktoren gibt, die die Konzentration des Entsäuerungsmittels beeinflussen.“

### ***Untersuchungen zu hoher alkalischer Reserve an Modellpapieren***

Die eben zitierte Aussage bezieht sich allerdings nur auf Bücher mit einer AR bis zu 1,5 Ma %  $MgCO_3$ , weil sich unter den entsäuerten Büchern kaum welche mit einer höheren alkalischen Reserve fanden. Um auch die Auswirkung der alkalischen Reserve im Bereich über 1,5 Ma %  $MgCO_3$  zu erforschen, führten Ahn et al. zusätzliche Versuche mit zwei modellhaften Buchpapieren durch, die auf AR-Werte bis zu 5,1 Ma %  $MgCO_3$  gebracht wurden.

Diese Untersuchungen ergaben, dass eine Erhöhung der alkalischen Reserve zunächst zu einer immer besseren Stabilisierung der Cellulose führt. Ab einem bestimmten Grenzwert – der vom jeweiligen Papier abhängig ist –, bewirkt eine weitere Erhöhung der alkalischen Reserve dann praktisch keine Änderung mehr, das heißt: hohe AR-Werte (über 1,5 Ma %  $MgCO_3$ ) sind manchmal nützlich und manchmal nicht, aber in keinem Fall schädlich.

### 3.5 DIN-Empfehlung und weitere Untersuchungen um Einfluss einer hohen alkalischen Reserve auf die Brüchigkeit des Papiers

#### ***DIN-Empfehlung zur Höhe der alkalischen Reserve***

In der DIN-Empfehlung heißt es zur Höhe der alkalischen Reserve: „Das Qualitätskriterium »alkalische Reserve« gilt als erfüllt, wenn diese zwischen 0,06 mmol/g und 0,24 mmol/g Erdalkali (0,5 bis 2 Ma. %  $\text{MgCO}_3$ ) liegt. Eine höhere alkalische Reserve fördert in der Regel die Alterungsbeständigkeit von Papier. Allerdings kann eine zu hohe alkalische Reserve die Papiere versteifen und damit brüchiger machen. Bei bereits brüchigem Papier ist dabei die Gefahr einer Versteifung durch einen höheren Alkalieintrag stärker ausgeprägt.“

#### ***Untersuchungen zur Auswirkung einer hohen alkalischen Reserve auf die Papierfestigkeit***

Die Annahme, dass eine hohe alkalische Reserve zur Versprödung des Papiers führen kann, beruht auf zwei Untersuchungen von Dr. Manfred Anders und Dr. Joachim Liers aus dem Jahre 2000 und 2002. Liers fand bei der Untersuchung von Papieren, die mit dem papersave-Verfahren entsäuert worden waren, dass bei mechanisch noch intaktem Papier selbst bei einer alkalischen Reserve von 4,38 Ma %  $\text{MgCO}_3$  keine Versprödung auftrat, während bei mechanisch bereits geschwächten Papieren bereits bei einer AR von 1,73 Ma % eine Versprödung zu beobachten war.

Liers und Anders erklären die bei bereits vorgeschädigten Papieren beobachtete Versprödung mit der Einlagerung von Partikeln des Entsäuerungsmittels zwischen die Cellulosefasern. Demnach ist die Gefahr der Versprödung umso höher, je mehr anorganische Partikel in das Papier eingebracht werden. Die Menge eingebrachter organischer Partikel ist aber nicht immer mit der Menge an alkalischer Reserve gleichzusetzen, wie folgender Abschnitt beschreibt.

#### ***Menge der bei der Massenentsäuerung ins Papier eingebrachten Salze***

Hinsichtlich der Menge der ins Papier eingebrachten anorganischen Partikel hat das für die oben beschriebenen Untersuchungen von Anders und Liers eingesetzte papersave-Verfahren des ZFB<sup>3</sup> jedoch eine große Besonderheit. Bei diesem Verfahren wird mit einem Komplex aus Magnesium- und Titanalkoholat gearbeitet, weshalb nach der Behandlung neben dem Entsäuerungsmittel Magnesiumhydroxid auch Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) im Papier vorliegt.  $\text{TiO}_2$  ist eine chemisch völlig unschädliche Substanz, die in der Papierherstellung in Europa oft als Füllstoff oder Weißpigment eingesetzt wird. Zur alkalischen Reserve trägt es jedoch nichts bei.

Eine überschlägige Rechnung ergibt, dass bei gleicher alkalischer Reserve durch das papersave-Verfahren mit Magnesiumhydroxid und Titandioxid in Summe 1,95 Mal so viele Salze in das Papier eingebracht werden wie durch das ZFB||2-Verfahren. Dadurch relativieren sich die oben zitierten Messergebnisse von Liers und Anders, wonach bei bereits vorgeschädigtem Papier bei einer alkalischen Reserve von 1,73 Ma %  $\text{MgCO}_3$  eine Versprödung auftrat. Tatsächlich entspricht die bei diesen Papieren gemessene alkalische Reserve, ab der eine Versprödung auftrat somit einem Anteil von 3,37 Ma % eingebrachter anorganischer Salze im Papier und liegt somit deutlich über der durch die DIN-Empfehlung gegebenen Grenze von 2,0 Ma %  $\text{MgCO}_3$ .

3 Das ZFB entsäuerte bis 2012 mit dem papersave-Verfahren, welches im selben Jahr durch das modernere ZFB||2-Verfahren abgelöst wurde. Das ZFB||2-Verfahren ist eine Eigenentwicklung des ZFB.

### 3.6 Wie hoch ist die AR in entsäuerten Originalen?

Im Rahmen des KUR-Projektes wurde ebenfalls untersucht, wie hoch die alkalische Reserve in den entsäuerten Originalen ausfiel und durch welche Faktoren die Höhe der alkalischen Reserve in den Originalen beeinflusst wird. Dabei kam man zu folgenden Ergebnissen:

- nur etwa die Hälfte der Bücher hatte eine alkalische Reserve von über 0,5 Ma %  $\text{MgCO}_3$ , AR-Werte über 2,0 Ma. %  $\text{MgCO}_3$  traten praktisch nicht auf
- die in den entsprechenden nicht entsäuerten Büchern gefundenen Säuremengen lagen zwischen 0 und -0,7 Ma. %  $\text{MgCO}_3$  und wiesen damit eine starke Bandbreite auf (Anmerkung: negative alkalische Reserve = Säuremenge)
- Die Höhe der alkalischen Reserve hängt stark von der Papierdicke ab: dickere Papiere können gut zweimal so viel Entsäuerungsmittel aufnehmen wie dünnere (diese Ergebnisse aus dem KUR-Projekt stimmen gut mit Messungen des ZFB überein, wonach die Papiere mit der höchsten Saugfähigkeit ca. doppelt so viel Behandlungsdispersion aufnehmen wie diejenigen mit der geringsten Saugfähigkeit)

Ahn und Co-Autoren (KUR-Projekt) empfehlen: „In der Praxis sollten die Anbieter einer Massenentsäuerungsbehandlung nicht nur die Acidität [= Säuregehalt, Anm. ZFB] der Bücher vor einer Behandlung berücksichtigen, sondern auch die Aufnahme der alkalischen Reserve, da unterschiedliche Papiertypen unterschiedlich hohe Mengen an alkalischer Reserve absorbieren. Testpapiere können so designed werden, dass ihre Acidität derjenigen von originalen Buchpapieren entspricht, aber die resultierende alkalische Reserve kann sich wegen der starken Unterschiede in der von den Büchern aufgenommenen Menge dennoch von den Originalpapieren unterscheiden.“ [Original Englisch, Übersetzung durch ZFB]

### 3.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

#### **Risiken einer hohen alkalischen Reserve**

Durch eine hohe alkalische Reserve wird der Celluloseabbau nicht gefördert, sondern wirkungsvoll unterdrückt. Im ungünstigsten Fall bringt eine Erhöhung der alkalischen Reserve über einen gewissen Grenzwert – der vom jeweiligen Papier abhängt – hinaus keinen Nutzen mehr, aber sie schadet auch nicht.

Das einzige Risiko, dass mit einer hohen AR verbunden ist, ist daher das Risiko einer unerwünschten Versprödung des Papiers, die vermutlich durch die Einlagerung von anorganischen Partikeln zwischen die Cellulosefasern verursacht wird. Bei mechanisch deutlich vorgeschädigten Papieren kann ab ca. 3,37 Ma % eingebrachten anorganischen Partikeln eine Versprödung auftreten. Mechanisch noch intakte Papiere sind hingegen nicht vom Risiko einer möglichen Versprödung betroffen.

#### **Risiken einer niedrigen alkalischen Reserve**

Wird die Massenentsäuerung so durchgeführt, dass die Testpapiere eine relativ niedrige, aber noch ausreichende alkalische Reserve erhalten, so ist die Wahrscheinlichkeit recht hoch, dass die Originalen eine zu niedrige alkalische Reserve erhalten. Dies resultiert aus den ausgeprägten Unterschieden im Säuregehalt der Papiere und ihrer Aufnahmefähigkeit für die Behandlungslösung. Bei Originalen mit hohem Säuregehalt und/oder schlechtem Aufnahmevermögen wird man naturgemäß viel niedrigere AR-Werte erzielen als bei Papieren mit geringem Säuregehalt und/oder hohem Aufnahmevermögen.

## Schlussfolgerungen

- Es ist unserer Ansicht nach im Allgemeinen besser, mit einer höheren Konzentration zu entsäuern, um sicherzustellen, dass möglichst alle Originale mit einer ausreichenden alkalischen Reserve ausgestattet werden. Die Risiken einer hohen alkalischen Reserve sind deutlich geringer als die einer zu niedrigen AR.
- Die Konzentration an Entsäuerungsmittel ist beim ZFB||2-Verfahren daher so eingestellt, dass die alkalische Reserve der Testbücher bei ca. 2 Ma %  $\text{MgCO}_3$  liegt. So werden auch Papiere mit hohem Säuregehalt und/oder geringerer Saugfähigkeit mit einer ausreichenden AR ausgestattet.
- Bei der Behandlung stark saurer Papiere kann beim ZFB||2-Verfahren die Konzentration an Entsäuerungsmittel erhöht werden, um eine ausreichend hohe AR in den Originalen sicherzustellen; die AR der Testpapiere liegt dann entsprechend über 2,0 Ma. %  $\text{MgCO}_3$ .

Zur Bewertung der Entsäuerungsqualität sind die von der DIN-Empfehlung vorgegebenen Qualitätskriterien (pH-Wert, AR, Bruchkraft) immer als Gesamtbild zu betrachten und zu bewerten. Entscheidende Größe ist dabei die alkalische Reserve; die Auswirkungen auf die übrigen Qualitätskriterien sollten jedoch immer mit beobachtet werden. Aufgrund der Pufferwirkung organischer Säuren kann beispielsweise auch nach einer vollständigen und erfolgreichen Entsäuerung, die eine hohe alkalische Reserve hinterlässt, ein schwach saurer pH-Wert zwischen 6,5 und 7,0 auftreten. Des Weiteren sollte die eingebrachte alkalische Reserve erst dann als zu hoch bewertet werden, wenn die Bruchkraft des behandelten Papiers im Vergleich zum Ausgangszustand beeinträchtigt wird.

## Quellen / Weiterführende Literatur

- [Ahn 2011] K. Ahn, U. Henniges; A. Blüher, G. Banik and A. Potthast, „Sustainability of mass deacidification. Part I: Concept, selection of sample books and pH-determination.“, *Restaurator* 32, (3), 2011, pp. 193-222.
- [Ahn 2012a] K. Ahn, G. Banik, U. Hennigs und A. Potthast, „Nachhaltigkeit in der Massen-entsäuerung von Bibliotheksgut“, erschienen in: R. Altenhöner, A. Blüher, A. Mälck, E. Niggemann, A. Potthast, B. Schneider-Kempf (Hrsg.), „Eine Zukunft für saures Papier. Perspektiven von Archiven und Bibliotheken nach Abschluss des KUR-Projektes »Nach-haltig-keit der Massenentsäuerung von Bibliotheksgut«“, *Zeitschrift für Bibliotheks-wesen und Bibliographie, Sonderband 106*, Vittorio Klostermann Verlag 2012, ISBN 978-3-465-03728-6, S. 29–82
- [Ahn 2012b] K. Ahn, U. Henniges, G. Banik and A. Potthast, „Is cellulose degradation due to  $\beta$ -elimination processes a threat in mass deacidification of library books?“, *Cellulose* 19 (2012), pp. 1149–1159
- [Ahn 2012c] K. Ahn, G. Banik and A. Potthast, „Sustainability of mass-deacidification. Part II: Evaluation of alkaline reserve.“, *Restaurator* 33, (1), 2012, pp. 48-75.
- [Ahn 2013a] K. Ahn, T. Rosenau und A. Potthast, „The influence of alkaline reserve on the aging behavior of book papers“, *Cellulose* 20 (2013), pp. 1989–2001
- [Ahn 2013b] K. Ahn, „Sustainability of mass deacidification of library objects“, Dissertation, BOKU – Universität für Bodenkultur, Wien, 2013. Link zum direkten Download (PDF): URL: [https://zidapps.boku.ac.at/abstracts/download.php?dataset\\_id=10248&property\\_id=107](https://zidapps.boku.ac.at/abstracts/download.php?dataset_id=10248&property_id=107), abgerufen 2015-11-13 (Anmerkung: Link enthält die wissenschaftlichen Artikel [Ahn 2011], [Ahn 2012b], [Ahn 2012c] und [Ahn 2013a])
- [Anders 2000] M. Anders, „Untersuchungen zur Papieralterung und zur Konservierung geschädigter Papiere durch Entsäuerung und Festigung“, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.
- [Blüher 2001] A. Blüher and B. Vogelsanger, „Mass Deacidification of Paper“, *Chimia* 55 (2001), pp. 981–989, URL: [http://www.uni-muenster.de/Forum-Bestandserhaltung/downloads/007AnhangIIIeMass\\_Deacidification\\_of\\_Paper.pdf](http://www.uni-muenster.de/Forum-Bestandserhaltung/downloads/007AnhangIIIeMass_Deacidification_of_Paper.pdf), abgerufen 2015-11-13
- [Blüher 2006] A. Blüher, „The alkaline reserve – a key element in paper deacidification“, Vortrag auf der Tagung „Save Paper 2006“, in: „Papers given at the International Conference Save Paper“, 15-17 February 2006, Hrsg, Swiss National Library, Bern 2006, Seiten 191-206, ISBN 978-3-9523188-1-2; ein Link zum Download des Tagungsbandes (PDF) findet sich auf [http://www.nb.admin.ch/nb\\_professionnel/erhalten/00699/01490/index.html?lang=en](http://www.nb.admin.ch/nb_professionnel/erhalten/00699/01490/index.html?lang=en), abgerufen 2015-11-13
- [Buchanan 1994] S. Buchanan, W. Bennett, M. M. Domach, S. M. Melnick, C. Tancin, P. M. Whitmore, K. E. Harris and C. Shahani, „An Evaluation of the Bookkeeper Mass Deacidification Process. Technical Evaluation Team Report for the Preservation Directorate“, Washington, D.C.: Preservation Directorate, Library of Congress, 1994. URL: [www.loc.gov/preservation/resources/rt/bookkeeper.pdf](http://www.loc.gov/preservation/resources/rt/bookkeeper.pdf), abgerufen 2015-11-13
- [DIN-Empfehlung 2013] R. Hofmann und H.-J. Wiesner, „Empfehlung zur Prüfung des Behandlungserfolgs von Entsäuerungsverfahren für säurehaltige Druck- und Schreibpapiere“, in: „Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken“, Hrsg: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 5., überarbeitete und erweiterte Auflage, Beuth Verlag 2015, S. 13-36
- [Dümmling 2015] S. Dümmling, „Die alkalische Reserve bei der Massenentsäuerung mit dem ZFB:2-Verfahren“, ZFB GmbH, 2015.
- [Giovannini 2004] A. Giovannini, „Die Erhaltung von Büchern und Archivalien“, 3. Auflage, les éditions, Genève, 2004.
- [Hanson 1939] F. S. Hanson, „Resistance of Paper to Natural Aging“, *The Paper Industry and Paper World*, Feb. 1939, pp. 1157–1164; zitiert nach [Kelly 1972]



- [Kelly 1972] G. B. Kelly, Jr., „Practical Aspects of Deacidification: pH and Alkaline Reserve“, ursprünglich publiziert im Bulletin of the American Institute for Conservation, Vol. 13, No. 1 (1972), p. 16-28, unter dem Titel „Practical Aspects of Deacidification.“ Wieder veröffentlicht in: Alkaline Paper Advocate, Vol 2, No 1, Apr 1989. Online verfügbar unter <http://cool.conserva-tion-us.org/byorg/abbey/ap/ap02/ap02-1/ap02-111.html> , abgerufen 2015-11-13
- [KUR-Projektbeschreibung] Projektbeschreibung des KUR-Projektes „Nachhaltigkeit in der Massenentsäuerung von Bibliotheksgut“ auf der Webseite der Kulturstiftung des Bundes, URL: [http://www.kulturstiftung-des-bundes.de/cms/de/programme/restaurierung/archiv/KUR-Programm/nachhaltigkeit\\_der\\_massenentsaeuerung\\_von\\_bibliotheksgut\\_3565\\_38.html](http://www.kulturstiftung-des-bundes.de/cms/de/programme/restaurierung/archiv/KUR-Programm/nachhaltigkeit_der_massenentsaeuerung_von_bibliotheksgut_3565_38.html), abgerufen 2015-11-13
- [Liers 2002] J. Liers, „Massenentsäuerung - Acht Jahre Erfahrung mit dem Papersave Verfahren“, ZFB Profile 4 (März 2002), S. 1–3; online verfügbar unter der URL: <http://www.uni-muenster.de/Forum-Bestandserhaltung/kons-restaurierung/psave-liers.html>, abgerufen 2015-11-13
- [LOC 2004] Preservation Directorate Library of Congress, „Library of Congress technical Specifications for Mass Deacidification“, Washington,DC, 2004, URL: <http://loc.gov/preservation/resources/rt/MassDeacidification.pdf>, abgerufen 2015-11-13
- [LOC 2015] Aktuelle Webseite der Library of Kongress zur Massenentsäuerung (Mass Deacidification), URL: <http://loc.gov/preservation/about/deacid/> , abgerufen 2015-11-13
- [PaperVOC] Webseite des PaperVOC Projektes: „VOCs in paper-based cultural heritage collections – source of information or risk?“, URL: <http://www.science4heritage.org/papervoc/>, abgerufen 2015-02-10
- [Wittekind 1994] J. Wittekind: „The Battelle Mass Deacidification Process: a New Method for Deacidifying Books and Archival Materials“, Restaurator 15 (1994), pp. 189–207