

Untersuchungen von historischen Manuskripten und Büchern mit Synchrotronstrahlung

W. Faubel, S. Heißler, ITC; R. Simon, ISS

Einleitung

Die Konservierungswissenschaft beschäftigt sich mit Schadstoffphänomenen an Kunstwerken oder Graphiken, Archiv- und Bibliotheksgut, deren Beschreibung, deren naturwissenschaftlichen Untersuchung und der Entwicklung von restauratorischen Methoden und Maßnahmen. Illuminierte Handschriften, Gouachen oder Pastelle geben einen kleinen Einblick in die Variationsbreite des Einsatzes von Farbpigmenten in den unterschiedlichsten Bindemitteln zur Darstellung von Inhalten. Ein Beispiel hierfür ist unter dem Begriff „Kräuterbuch“ oder „Herbarium“ zu sehen. Man versteht darunter eine Gruppe illustrierter, medizinisch-botanischer Werke, die hauptsächlich in der Zeit zwischen 1470 und 1670 n. Chr. entstanden und neben der Bibel die meistgekauften Bücher (Bestseller) dieser zwei Jahrhunderte waren. Ihren Ursprung haben die Kräuterbücher in der Antike. Ihre Verfasser versuchten eine Wissenschaft über die Pflanzenwelt zu schaffen, die Botanik. Die ersten Vorläufer der Kräuterbücher bestanden ausschließlich aus handgeschriebenen Texten. Im Laufe der Entwicklung der Kräuterbuchgattung wurden diese Texte vielfach übersetzt, illustriert und gedruckt, wobei schon vor 3500 Jahren in Ägypten eine Tinte aus Ruß und organischem Bindemittel zum Beschreiben des Papyrus verwendet wurde. Aus der Spätantike ist ein erster Hinweis auf eine echte Eisengallustinte überliefert: Der im 5. Jahrhundert lebende Schriftsteller Martianus Capella erwähnt in seiner Enzyklopädie der sieben freien Künste eine Galla-

rum gummeosque commixtio als Mittel zum Schreiben. Gallustinten sind wässrige Lösungen von Eisen(II)-Sulfat und Gerbstoffen. Die schwarze Farbe entwickelt sich – im Gegensatz einfachen Rußtinten – erst unter Aufnahme von Luftsauerstoff nach dem Schreiben auf Papier. Dass es sich bei den Gallustinten um klare Lösungen handelte, brachte einige Vorteile mit: Schreibfedern verstopften nicht durch grobe oder schlecht dispergierte Pigmentteilchen. Die Tinte zieht tief in den Beschreibstoff ein. Der sich entwickelnde schwarze Eisenkomplex ist unlöslich, wodurch die Schriftzüge unauslöschar fixiert werden. So ist es vielleicht zu erklären, dass mit der Zunahme der Verwaltungsaufgaben und dem damit verbundenen größeren Bedarf an billigen und gut zu handhabenden Tinten der Gebrauch der Eisengallustinte im Mittelalter eindeutig in den Vordergrund tritt. Aus dieser Zeit hat sich eine große Zahl von Rezepten erhalten. Mit dem Beginn der Neuzeit änderte sich an den Tintenrezepturen zunächst nicht viel. Erst mit der Entwicklung der industriellen Chemie ab Mitte des 19. Jahrhunderts änderte sich auch die chemische Zusammensetzung der Eisengallustinte, wenn auch das Grundprinzip erhalten blieb. 1856 erhielt Leonhardi ein Patent auf seine sogenannte Alizarin-Tinte. Durch die Zusätze Alizarin und Indigosulfonsäure ergab die Tinte direkt beim Schreiben einen gut sichtbaren Strich. Als Konservierungsmittel diente holzessigsaurer Eisenlösung, die später durch verdünnte Salzsäure ausgetauscht wurde. In der stark sauren Lösung konnte ein vorzeitiges Ausflocken der Tinte vermieden werden. Stan-

dardisierung führte zum Einsatz definierter Substanzen. So schrieb das Deutsche Reichskanzleramt 1888 in seinen „Grundsätzen zur amtlichen Tintenprüfung“ vor, dass eine Urkundentinte folgendermaßen zusammengesetzt sein muss:

23,4 g Tannin;
7,7 g Gallussäure;
30,0 g Eisen(II)-Sulfat;
10,0 g Gummi arabicum;
10,0 g Salzsäure;
1,0 g Phenol ad 1000 g Wasser.

Obwohl Gallustinten kaum noch verwendet werden, ist ihre Chemie wegen restauratorischer Probleme nach wie vor von Bedeutung. Durch Tintenfraß wird Jahr für Jahr historisches Kulturgut in unschätzbarem Ausmaß geschädigt. Das Schadensbild reicht vom Verbräunen der Schriftzüge, Brüchigerwerden des Papiers bis zu Lochfraß und schließlich zu völligem Verlust des Dokuments. Einen erheblichen Beitrag zum Tintenfraß scheint Schwefelsäure zu liefern. Sie entsteht schon bei der Bildung des Tintenfarbstoffs. Eisenvitriol wurde selten in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Überschüssiges Eisenvitriol geht unter Aufnahme von Luftsauerstoff in Eisen(III)-Oxidhydrate und Schwefelsäure über (Fenton-Reaktion). Wird die Säure nicht durch größere Mengen basischer Füll- oder Begleitstoffe im Papier oder Pergament (z.B. Kreide) neutralisiert, so kann der Tintenfraß in Gang kommen.

In Analogie zur Tintenkorrosion, bei der das Eisen eine wichtige Rolle spielt, wird in neuerer Zeit auch der Einfluss anderer Übergangsmetalle, z.B. des Kupfers, untersucht. Man beobachtet „Kup-

ferfraß“, sowohl in alten Schriften als auch – und das ist besonders interessant – in den ersten bereits um 1530 gedruckten historischen Büchern, die mit den damals üblichen Pigmentfarben von Hand nachkoloriert wurden. Auch hier stößt man wiederum auf eine Zerstörung des Papiers infolge der katalytischen Wirkung von Eisen- und Kupferionen, die Oxidationsprozesse an der Zellulose hervorrufen [1].

Synchrotron-Röntgenfluoreszenz Analyse

Die Synchrotron-Röntgenfluoreszenz-Analyse garantiert zerstörungs- und berührungsfreie Mes-

sungen von wertvollem alten Schriftgut. Diese Technik basiert auf der Bestimmung der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung, welche bei Bestrahlung von Atomen mit harter Röntgenstrahlung ausgesendet wird. Aus der Intensität der einzelnen Linienanteile im Fluoreszenzspektrum erfährt man die Konzentrationen der einzelnen Spurenelemente. Der bei ANKA aufgebaute μ SyRFA- (Mikro-Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse)-Messplatz zeichnet sich besonders durch eine extrem hohe Nachweisempfindlichkeit für Elemente aus, die mit anderen Methoden nur sehr schwer zerstörungsfrei bestimmt werden

können [2]. Das gilt insbesondere für die Bestimmung von Tintenfraß/ Kupferfraß/Korrosion verursachenden Elementen, Eisen, Kupfer, Blei, Nickel, Schwefel, Chlor etc., die in Papier häufig nur in geringsten Spuren vorhanden sind. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit, durch Abrastern einer Probe Informationen über die räumliche Mikroverteilung einzelner Elemente zu erhalten.

Anwendungen

Analyse einer historischen Urkunde

Als ein Beispiel für das Potenzial des μ SyRFA-Verfahrens und der

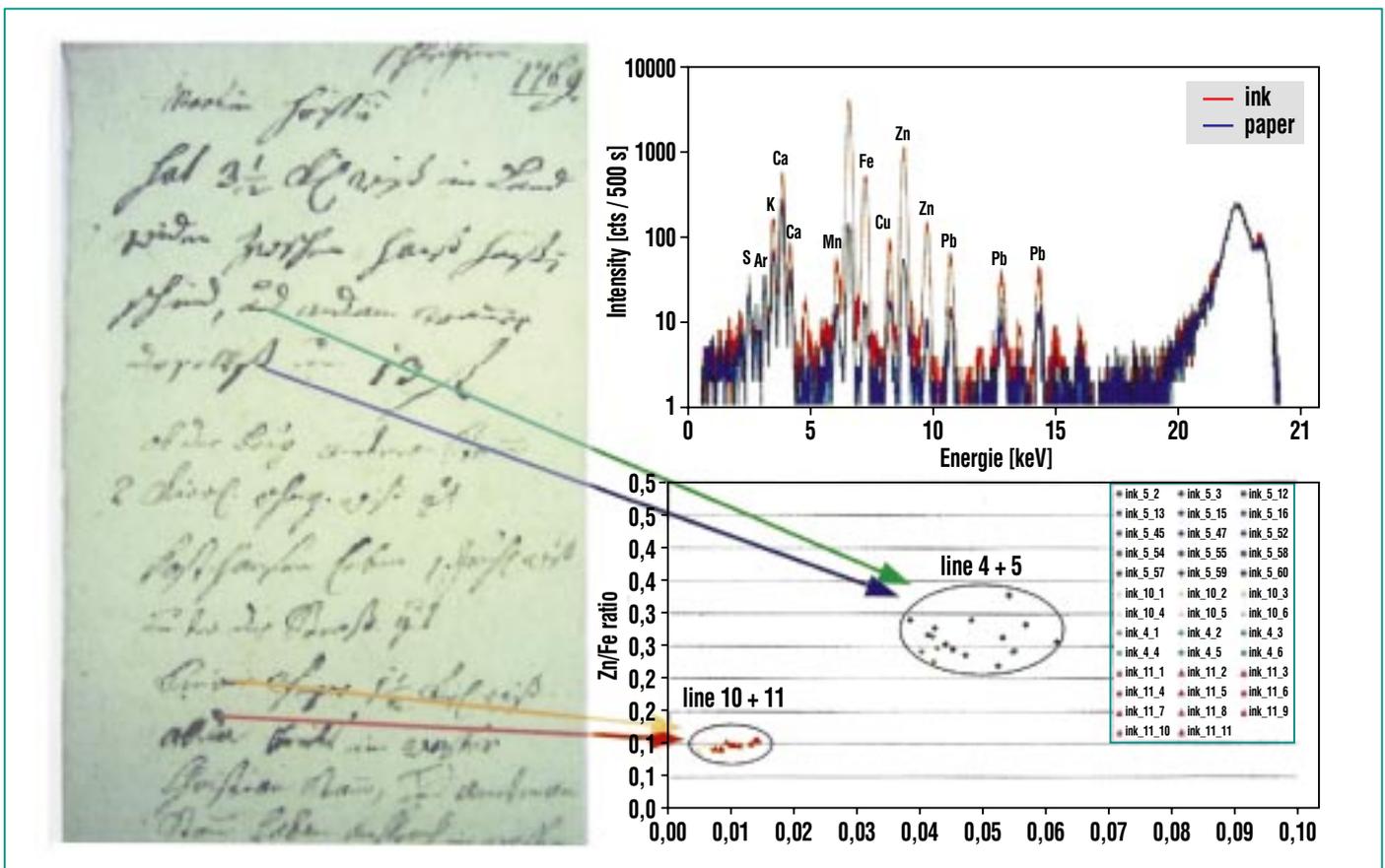


Abb.1: Fotografie einer originalen Tintenhandschrift auf Papier (links) aus dem Jahr 1789 und μ SyRFA-Aufnahme (rechts) der anorganischen Komponenten an bestimmten Stellen.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie in Verbindung mit einem FTIR-Mikroskop wurde uns eine historische Handschrift (Tinte auf Papier) aus dem Jahre 1789 (Protokoll einer Landbegehung der Gemeinde Stühlingen) zur Verfügung gestellt. Für die Bestimmung der anorganischen Komponenten der damals verwendeten Eisengallustinte (Mangan, Kupfer und Zink) eignet sich in idealer Weise die μ SyRFA, während für die Bestimmung der organischen Komponenten des beschriebenen Papiers (Cellulose und seine Zerfallsprodukte) die C-H-Banden (3000 und 1400 cm^{-1}) und O-H-Banden (3500 cm^{-1}) nur mit dem FTIR-Mikroskop erfasst werden können. Abb. 1 (oben rechts) zeigt sehr gut die Verunreinigung der im 18. Jahrhundert verwendeten Eisengallustinte mit Mangan, Kupfer und Zink auf und lässt somit auch auf einen Eisengehalt schließen. Interessanterweise ändert sich das Zink-Kupfer-Verhältnis in der Eisengallustinte (Abb.1 unten). Die Tinte der Linienstriche vier und fünf ist nicht identisch mit der Tinte in den Linienstrichen 10 und 11, da letztere nur ca. die Hälfte an Zink und Kupfer aufweisen. Mit anderen Worten: es wurden zwei verschiedene Tinten beim Schreiben dieser Urkunde verwendet. Als Fazit bleibt, dass die Stellen mit höheren Konzentrationen an Kupfer und Zink als problematisch angesehen werden sollten, da hier mit einem späteren Tintenfraß gerechnet werden muss.

Die FTIR-Analysen der Eisengallustinte gemessen an den gleichen Stelle des Manuskripts, Linienstriche 4 und 11, (Abb.2) unterstützen ebenso die Vermutung, dass verschiedene Tinten benutzt wurden,

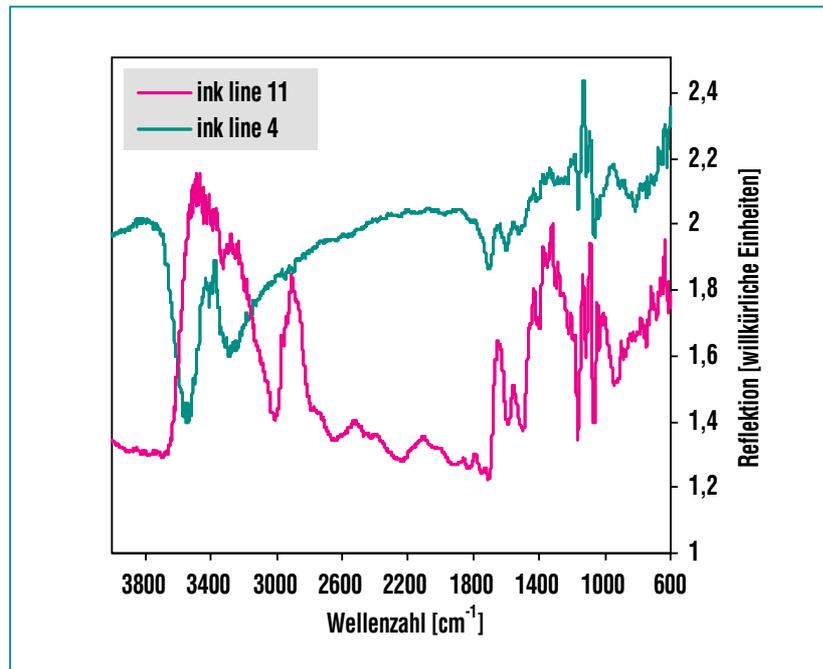


Abb. 2: FTIR-Mikroskop-Reflexionsspektren an Linie 4 und 11, an den gleichen Stellen wie in Abb. 1 angezeigt.

denn die Intensitätsschwankungen in den C-H-Banden (~ 3000 und 1400 cm^{-1}) und den O-H-Banden (3500 cm^{-1}) deuten auch auf unterschiedliche Stadien der Zerstörung der im Papier enthaltenen Zellulose.

Analyse eines kolorierten Kräuterbuchs aus dem 16. Jahrhundert

In einer Zusammenarbeit mit dem Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik-, Archiv- und Bibliotheksgut der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (Leitung: Prof. G. Banik) wird das Ziel verfolgt, anhand fundierter naturwissenschaftlicher Ergebnisse Restaurierungskonzepte für alte Schriften zu erstellen. Im Rahmen einer Diplomarbeit [3] wurde dabei ein handkoloriertes Kräuterbuch aus dem Jahr 1536/1538 untersucht.

Dieses „Herbarium imagines uivae/Imaginvm, Pars II“ des Frankfurter Druckers und Verlegers Christian Egenolph, (Senckenbergische Bibliothek in Frankfurt a.M.), trägt als einziges Exemplar im deutschsprachigen Raum noch einen originalen Renaissance-Einband. Abbildungen von Pflanzen und Kräutern wurden als Holzschnitt auf das Papier aufgedruckt und später von Hand koloriert. Das Buch weist Schäden in Form von Farbveränderungen, Verbräunungen, Fleckenbildung und Wasserrändern auf. SyRFA-Messungen der grünen Kolorierungen zeigten neben einem höheren Kupfergehalt des Farbpigments auch noch Bestandteile der Papierleimung, das sind Kalium, Calcium, Mangan, Eisen, Rubidium und Strontium. Der Vergleich der Verteilung des Kupfers im kolorierten und dem Deckblatt eines unkolorierten Exemplars



Abb. 3: Vergleich zwischen dem kolorierten Titelblatt Pars II (Senckenbergische Bibliothek) und dem entsprechenden, nicht-kolorierten einzelnen Titelblatt (Antiquariat / N. Klinger).

(Abb. 3) bestätigte die Verteilung von Kupfer auf dem Deckblatt des kolorierten Exemplars infolge des

Wasserschadens. Die grüne Farbe konnte als Grünspan identifiziert werden.

Edelstein“ (1461) aus der Bamberger Werkstatt des Gutenberg-Schülers Albrecht Pfister. In einer Zusammenarbeit mit G. Banik, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, wurde diese originalen Inkunablen aus dem Besitz der Herzog-August-Bibliothek, Wolfenbüttel, zusammen mit zwei weiteren historischen Drucken (Biblia Latina (1468) von Bertold Ruppel und die Biblia Pauperum (1462) von A. Pfister) an ANKA mit μ SyRFA untersucht [3]. Das bedruckte Papier des Objektes weist kleine Löcher im Bereich der Druckbuchstaben auf, ein bislang unbekanntes Phänomen der Beschädigung. Als Ursache vermutet man eine katalytische Metallreaktion, die Zellulose im Papier angreift. Da eine Probenentnahme wegen des unersetzlichen Wertes des Objektes ausgeschlossen ist, wurde, wie in Abb. 4 gezeigt, für die μ SyRFA-Untersuchungen eine spezielle Probenhalterung angefertigt. Ein Vergrößerung des untersuchten Bereichs („Der Ackermann aus Böhmen“, Folio 2v_13r) ist in Abb. 5 dargestellt.



Abb. 4: μ SyRFA-Aufbau mit spezieller Probenhalterung für die Inkunablen. Der Messbereich wird optisch über eine Kamera im angezeigten Lichtfleck beobachtet.

Analysen von Inkunablen (15. Jahrhundert)

Zu den ältesten Buchdrucken deutschsprachiger Literatur gehören die Inkunablen (lat: incunabulum = Wiege) Johannes von Saaz: „Der Ackermann aus Böhmen“ (1463) und Ulrich Bonner: „Der



Abb. 5: Untersuchter Bereich des Folio 2v_13r aus der Inkunabel „Der Ackermann aus Böhmen“. In der Vergrößerung (links) sind die Lochschäden (gelbe Pfeile) deutlich zu erkennen.

Bei den untersuchten roten Farb-tönen (Buchstaben und Linie) handelt es sich um Zinnober, da die Schwefel-K-Linien und die Quecksilber-L-Linien sehr gut mit Zinnober-Referenzspektren übereinstimmen. Der Vergleich der Synchrotron-Röntgenfluoreszenzspektren des roten Buchstabens und der roten Linie zeigt eine signifikant höhere Bleikonzentration im Buchstaben, die durch den Abrieb beim Drucken zu erklären ist.

Bei der Untersuchung der Umgebung von 8 Löchern im Papier zeigte sich, dass die Zinkkonzentration bei einigen Messpunkten erhöht ist. Untersuchungen zweier kleiner Papiere, die während der Restaurierung abgelöst wurden und auf denen sich Reste schwarzer Druckfarbe befinden, ergaben reproduzierbare erhöhte Kupferkonzentrationen. Kupfer und Nickelkonzentrationen verschiedener Inkunablen aus dem 15. Jahrhundert werden in Abb. 6 miteinander verglichen. Als Referenz dient jeweils die Bleikonzentration, die durch den Abrieb der Lettern beim Drucken entsteht. Die Kupferkonzentration erstreckt sich vom 0.5-fachen bis zum vierfachen der Bleikonzentration während die Nickelkonzentration unterhalb von 30% der Bleikonzentration bleibt. Ein Zusammenhang zwischen der

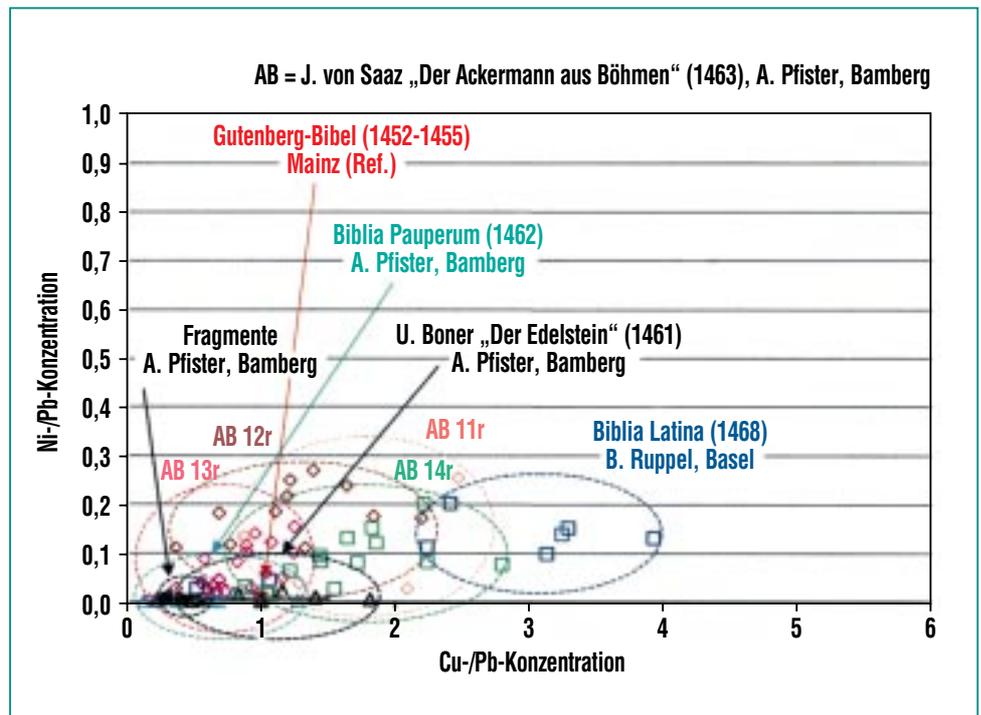


Abb. 6.: Analyse verschiedener Inkunablen des 15. Jahrh. Von Albrecht Pfister, Bamberg, und anderen Druckern wie Bertold Ruppel, Basel. AB: verschiedene Folien des „Ackermann aus Böhmen“.

Kupferkonzentration und der Schädigung ist allerdings nicht erkennbar, da die „Biblia Latina“, die „Biblia Pauperum“ und die Gutenberg-Bibel diese Schäden nicht aufweisen.

Ausblick

Als Ergänzung zu diesen μ SyRFA-Messungen werden FTIR-Mikro-

skop und FT-Raman-Mapping zum Erkennen der chemischen Verbindungen durchgeführt. Weiterhin sollen in Zusammenarbeit mit der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste photothermische Oberflächenprüfungen an Gemälden und historischen Handschriften durchgeführt werden, um Auskunft über die verwendeten Pigmentfarben und Tinten zu erhalten.

Literatur

- [1] G. Banik, *Pigments & Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, G. Guineau ed. Édition du CRNS, Paris (1990).
- [2] S. Staub, R. Simon, C. Friehe, M. Hagelstein, *ISS, Forschungszentrum Karlsruhe NACHRICHTEN Jahrg. 35 (02/2003) 185-189.*
- [3] W. Faubel, S. Staub, R. Simon, S. Heissler, R. Nüesch, A. Pataki, G. Banik, *Spectrochimica Acta Part B (2005) submitted.*
- [4] N. Klinger, *Documentation and analysis of a coloured herbal of the 16th century printed by woodcut with letterpress*, Diploma thesis, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (2003).