

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6521

**Möglichkeiten zum
Weichen brand- und
wassergeschädigter
Pergamente –
Untersuchungen zum
Einfluss von Harnstoff**

**Restaurierung der Erfurter Bibel
Ms. or. fol. 1210-11 der
Staatsbibliothek zu Berlin –
Preußischer Kulturbesitz**

**J. Vervoorst, E. Bartelt, W. Faubel,
S. Heißler, E. Willin, A. Pataki, G. Banik**

**Institut für Instrumentelle Analytik
Programm Nachhaltigkeit, Energie und Umwelttechnik**

April 2001

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6521

Möglichkeiten zum Weichen brand- und wassergeschädigter Pergamente – Untersuchungen zum Einfluss von Harnstoff Restaurierung der Erfurter Bibel Ms.or.fol. 1210-11 der Staatsbibliothek zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz

Jürgen Vervoorst*, Ernst Bartelt**, Werner Faubel, Stefan Heißler
Ekkehard Willin, Andrea Pataki*, Gerhard Banik*

Institut für Instrumentelle Analytik

Programm Nachhaltigkeit, Energie- und Umwelttechnik

* Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

**Staatsbibliothek zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 36 40, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Die Arbeit befasst sich mit der Problematik des Weichens und Glättens von verhorntem Pergament. Das Material Pergament und sein Hauptbestandteil Kollagen werden insoweit beschrieben, als es für das Verständnis der Problematik notwendig ist. Verschiedene in der Restaurierung verwendete Methoden zum Weichen von Pergament werden vorgestellt und in Hinblick auf deren Risiken bei restauratorischen Anwendungen diskutiert.

Der Einfluss von Harnstoff auf kollagenes Material und insbesondere auf Pergament wird an Hand der Literatur analysiert. Experimentell wird der Einfluss von Harnstoff auf die Schrumpfungstemperatur von Pergament sowohl unmittelbar nach Applikation, als auch nach künstlicher Alterung untersucht. Ramanspektroskopische und photothermische Analysen geben darüber hinaus Aufschluss über die Verteilung von Harnstoff nach der Applikation auf Pergament.

In Kooperation mit der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz wurde ein Konzept für die Restaurierung der Erfurter Bibel, Ms.or.fol. 1210-11, einer stark beschädigten, großformatigen Pergament-Handschrift aus der Mitte des 14. Jahrhunderts, entwickelt und die Planung in weiten Teilen umgesetzt.

Eine umfassende Bibliographie zu den Themen Pergament und Pergamentrestaurierung gibt einen Überblick über die bisher erschienene Literatur.

Abstract

Possibilities to soften brittle and horny parchment with regards to urea as a softening agent and the restoration of the Erfurt Bible, Ms.or.fol.1210-11 of the Staatsbibliothek zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz

The thesis investigates possibilities to soften brittle and horny parchment items. Firstly the material parchment itself and its main constituent collagen are discussed and the problems and risks for chemical interventions to reduce brittleness of parchment are presented. A well known technique in conservation was the application of aqueous solutions of urea as a softening agent. Within the project the possible advantages and limits of the application of urea to parchment items are discussed with regard to the literature and the effects of urea to the shrinkage temperature are examined, further investigations have been carried out by means of Raman spectroscopy and photothermal analysis in order to get information concerning the distribution of urea in the collagenous fibre web of treated parchment samples.

In co-operation with the Staatsbibliothek zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz, a treatment concept was developed for the Erfurt Bible, Ms.or.fol.1210-11, an oversized parchment manuscript, dated from the middle of the 14th century. The manuscript was water damaged during World War II and the parchment leaves are partly embrittled and heavily distorted. The intervention was successful in reducing the brittleness of the leaves considerably and the flattening of the leaves could be achieved to a satisfactory extent. The treatment techniques are described in detail.

Further an extensive bibliography on parchment and parchment conservation is attached.

Dank

Folgenden Personen - in alphabetischer Reihenfolge - gilt für ihre freundliche Unterstützung beim Entstehen dieser Arbeit herzlichster Dank:

Dr. Helmut Bansa, Bayerische Staatsbibliothek, München

Frank Bergmann, Zentrale Restaurierungswerkstatt des Landschaftsverbandes Westfalen- Lippe, Gelsenkirchen

Dr. Ulrike Binder, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

Dr. Hartmut Böhrenz, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz

Ursula Damm, Heidelberg

Angelika Fechner, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz

Dr. Hartmut- Ortwin Feistel, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz

Dipl. Restauratorin Kerstin Forstmeyer, Institut für Erhaltung, Ludwigsburg

Prof. Dr. Robert Fuchs, Fachhochschule Köln

Andrea Giovannini, Bellinzona

Dr. Josef Hanuz, Slowakisches Nationalarchiv Bratislava

Barbara Hassel, Nidderau-Erbstadt

Dipl.- Ing. Gerhard Heckmann, Stuttgart

Corinna Herrmann, Bonn

Dr. Judith Hofenk de Graaff, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam

M. Kerbs, Altenburger Pergament und Trommelfell GmbH

Catherina Koch, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz

Dipl. Restauratorin Gesa Kolbe, Stuttgart

Annlinn Kruger Grossman, Library of Congress, Washington

Magdalena Liedtke, Badische Landesbibliothek, Karlsruhe

Dr. Magerkurth, BASF AG, Ludwigshafen

Renate Mesmer, Centro del bel Libro, Ascona

Den MitarbeiterInnen der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz

Gerhard Moog, Lederinstitut Gerberschule Reutlingen

Herr Novotny, Bayer AG, Abt. SP-FE-AP, Leverkusen

Dag- Ernst Petersen, Herzog- August- Bibliothek, Wolfenbüttel

Rabea Plantenberg, Zentrale Restaurierungswerkstatt des Landschaftsverbandes Westfalen- Lippe, Gelsenkirchen

Henk Porck, Koninklijke Bibliotheek, Den Haag

Abigail Quandt, The Walters Art Gallery, Baltimore

Dipl. Restaurator Johannes Schrempf, Esslingen

Dep. Dir. Helen Shenton, British Library, London

Barbara Sommermeyer, London

Aram Ter- Akopov, Berlin

Dr. Antje Trautmann, Sächsische Universitäts- und Landesbibliothek Dresden

Lieve Watteeuw, Duo Decimo, Gent

Dr. Jan Wouters, Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium/ Institut Royal du Patrimoine Artistique (KIK/ IRPA), Brüssel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Pergament	2
2.1	Kollagenchemie	2
2.1.1	Schrumpfungstemperatur (T_s)	4
2.2	Geschichte und Verwendung	6
2.3	Herstellung.....	6
2.4	Chemische und physikalische Veränderungen der Haut durch den Herstellungsprozess	9
3	Methoden zum Weichen von verhorntem Pergament.....	11
3.1	Alaun.....	12
3.2	Pergamentleim	13
3.3	Lederpflegemittel/ Fettungsmittel.....	13
3.4	Alkohole	14
3.5	Harnstoff.....	14
3.6	Polyethylenglykol	15
3.7	Glycerin	17
3.8	Sonstige Methoden	18
4	Harnstoff als Reagens in der Pergamentrestaurierung.....	18
4.1	Literaturübersicht.....	18
4.1.1	Harnstoff (alle Angaben, sofern nicht anders angegeben: Willmes 1993 : 306/ 7).....	18
4.1.2	Der Einfluss von Harnstoff auf Pergament- Kenntnisstand der Restaurierungsfachliteratur	20
4.1.2.1	Auswertung und Diskussion	30
4.1.3	Der Einfluss von Harnstoff auf Kollagen- Kenntnisstand aus der Chemie und der Ledertechnologie	31
4.1.4	Harnstoff als Gerbstoffhilfsmittel	38
4.1.5	Auswertung der Literatur und Schlussfolgerung	39
4.2	Experimenteller Teil	41
4.2.1	Bestimmung der Schrumpfungstemperatur	41
4.2.1.1	Methoden zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur	41
4.2.1.2	Aufbau der Messapparatur und Messvorbereitungen	42
4.2.1.3	Probenauswahl und Probenpräparation.....	47
4.2.1.4	Messergebnisse und Auswertung.....	49
4.2.2	Bestimmung der Schrumpfungstemperatur nach künstlicher Alterung	56
4.2.3	Untersuchung des Abdampfens von Harnstoff.....	58
4.2.4	Ramanspektroskopische und photothermische Untersuchungen	59

5	Praktischer Teil.....	69
5.1	Die Erfurter Bibel- Ms.or.fol. 1210/ 11.....	69
5.2	Schadensbild und heutiger Zustand der Handschrift.....	73
5.3	Restaurierung der Handschrift Ms.or.fol. 1211.....	75
5.3.1	Dokumentation.....	76
5.3.2	Auseinandernehmen des Buchblocks/ Trennen der Blätter innerhalb der Lage.....	77
5.3.3	Trennen der Doppelblätter/ Lösen der Falzverklebung/ Abnahme des Klebstoffes.....	80
5.3.4	Reinigen.....	82
5.3.5	Glättprozess.....	83
5.3.6	Bewertung der Arbeitsschritte.....	91
6	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	92
7	Verzeichnisse.....	94
7.1	Literatur.....	94
7.2	Abbildungsverzeichnis/ -nachweis.....	101
7.3	Tabellenverzeichnis.....	103
7.4	Materialverzeichnis.....	104
8	Bibliographie.....	105
8.1	Pergament- Rohstoff, Herstellung, Verwendung und Identifizierung.....	105
8.2	Pergamentrestaurierung.....	113
9	Anhang.....	i
9.1	Inhaltsverzeichnis –Anhang-.....	ii

1 Einleitung

Häufiges Schadensbild an Pergament sind Verhornungen, welche die Benutzbarkeit von zum Beispiel Handschriften oder Urkunden erheblich einschränken oder auch unmöglich machen und die zu Folgeschäden, wie beispielsweise dem Abplatzen von Malschichten, führen können. Solche Verhornungen an Pergament entstehen häufig durch extreme äußere Einflüsse, wie z.B. bei Einwirkung großer Hitze oder nach einem Wasserschaden, durch unkontrollierte Quellung mit anschließender Austrocknung oder auch durch mikrobiellen Befall. Das Pergament verliert dabei seine Flexibilität und Form, oft auch seine Opazität und bei aufeinanderliegenden Blättern kann es zu schwer lösbaren Verklebungen kommen. Auch eine zu feuchte oder zu trockene Lagerung und langandauernde starke Beleuchtung können Versprödungen hervorrufen.

In der Restaurierung hat man zur Behebung dieser Schäden zu sehr unterschiedlichen Methoden gegriffen:

- Verwendung verschiedener Fette und Öle
- Behandlung mit Harnstoff, Glycerin oder Polyethylenglykol
- Zufuhr von Feuchtigkeit mittels einer Feuchtkammer oder durch Verwendung von GORE-TEX^{®1}- Sandwichs
- verschiedene Spann- und Pressmethoden
- zum Trennen verblockter Blätter die Anwendung einer Gefriertrocknungsanlage mit Vakuumkammer.

In der Literatur heftig umstritten ist dabei der Einsatz von Harnstoff. Obwohl bereits seit circa 40 Jahren in der Restaurierung verwendet, gibt es bisher keine abschließende Beurteilung dieser Behandlungsmethode. Einzelne Beobachtungen beschränken sich dabei in der Regel auf rein mechanische Veränderungen des Pergaments nach einer Harnstoffbehandlung, wie dem Biegeverhalten oder dem Dehnvermögen, oder auf optische bzw. haptische Veränderungen. Bewertungen finden dabei ein Spektrum von absolut inakzeptabel bis sehr zufriedenstellend. Von RestauratorInnen, die eine Behandlung von Pergament mit Harnstoff ablehnen, werden dabei mehrere Argumente gegen diese Behandlungsmethode angeführt. Diese sind im wesentlichen:

- Harnstoff habe auf Proteine denaturierende Wirkung und wird deshalb die Struktur des Pergaments zumindest im Laufe der Alterung schädigen.
- Harnstoff könne im Laufe der Zeit auskristallisieren und sich auf der Oberfläche ablagern, wobei das Pergament erneut versprödet.
- Harnstoff könne Pergament oberflächlich in einen Kunststoff verwandeln.

Diese Argumente werden jedoch in der Literatur nicht untermauert und Fragen nach der Wirkungsweise von Harnstoff, seinem chemischen Einfluss und seinem Langzeitverhalten wurden bisher gar nicht oder nicht ausreichend untersucht.

¹ GORE-TEX[®], eingetragenes Warenzeichen der Firma Gore Ass.

Ein objektiveres Bewertungskriterium zur Beurteilung dieser Behandlungsmethode kann die Beobachtung des Einflusses von Harnstoff auf die Schrumpfungstemperatur von Pergament darstellen, denn der Zustand eines Pergaments steht in direktem Verhältnis zu seiner Schrumpfungstemperatur. In dieser Arbeit wird daher das Verhalten der Schrumpfungstemperatur von mit Harnstoff behandelten Pergamenten sowohl kurz nach dem Auftrag als auch nach einer künstlichen Alterung untersucht. Ferner wird der Frage nachgegangen, ob Harnstoff chemische Veränderungen an kollagenem Material hervorrufen kann und in welche Bereiche eines behandelten Pergaments er eindringt.

2 Pergament

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur ein Überblick über die Struktur, Geschichte, Verwendung und Herstellung von Pergament gegeben werden. Auf die Beschreibung des Aufbaus und der Histologie der Haut wird an dieser Stelle ganz verzichtet. Die Literatur bietet jedoch ein breites Spektrum ausführlicher Artikel und Monographien zum gesamten Themenkomplex. In Kapitel 8 befindet sich daher eine Bibliographie, welche die Suche nach entsprechender Literatur erleichtern soll.

2.1 Kollagenchemie

Die wichtigste Komponente von Pergament ist Kollagen (vgl. Kap. 2.4, S.10), ein komplexes, faseriges Protein, das als Hauptbestandteil der Haut, Knochen, Sehnen, Knorpel, Blutgefäße und Zähne der Säugetiere vorkommt (Stryer 1984: 144). Je nach Körperfunktion existieren modifizierte Kollagentypen, deren Strukturen zwar prinzipiell ähnlich sind, aber einige Unterschiede aufweisen. Derzeit sind zehn verschiedene Kollagentypen bekannt, die mit der Bezeichnung Typ I- X unterschieden werden. Das Kollagen der Haut besteht zum größten Teil aus Kollagen vom Typ I (Kühn 1986: 30). Typ I Kollagen wird dadurch charakterisiert, dass die Tripelhelix (vgl. S. 3) zwei Ketten einer Sorte, $\alpha 1(I)$, und eine Kette einer anderen Sorte, $\alpha 2$, besitzt (Stryer 1984: 145). Im folgenden wird unter Kollagen immer der Typ I verstanden, wengleich vieles auch für die anderen Kollagentypen zutrifft.

Wie alle Proteine ist auch Kollagen aus Aminosäuren aufgebaut. Dabei herrschen die vier Aminosäuren Glycin (Gly) mit 35%, Prolin (Pro) und Hydroxyprolin (Hyp)² mit 21% und Alanin (Ala) mit 11% vor (Lehninger et al. 1994: 190), wengleich alle anderen Aminosäuren ebenfalls vorkommen (Haines 1999: 11). Alle α -Aminosäuren, mit Ausnahme des Prolin, besitzen den prinzipiell gleichen Aufbau, bestehend aus einem zentralen Kohlenstoffatom, einer Carboxylgruppe, einem Wasserstoffatom, einer Aminogruppe und einem organischen Rest, durch den sie sich voneinander unterscheiden (Lehninger et al. 1994: 124). Dieser Aufbau geht aus der folgenden Abbildung 1 hervor:

² Es werden 20 essentielle Aminosäuren unterschieden. In einigen Proteinen kommen davon abweichende, sich von Standardamino-säuren herleitende Nichtstandard- Aminosäuren vor. Zu diesen gehört Hydroxyprolin, das sich vom Prolin durch eine zusätzliche -OH- Gruppe unterscheidet (Lehninger et al. 1994: 130). Da Hydroxyprolin ansonsten in fast keinem Protein vorkommt, kann dessen Nachweis auch als Kollagennachweis dienen (Haines 1999: 11).

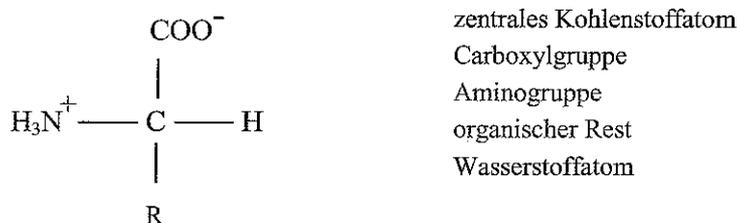


Abb. 1: Struktur einer Aminosäure (aus Lehninger 1994: 124)

Einzelne Aminosäuren werden durch kovalente Bindungen, dazu gehören die sogenannten Peptidbindungen und alle im Molekül vorkommenden Disulfidbindungen, zu einer langen Polypeptidkette verbunden (vgl. Abb. 2). Diese wird durch die Sequenz der Aminosäuren, z.B. Lysin-Lysin-Glycin-Glycin-Leucin-Valin-Alanin-Histidin³ usw. charakterisiert und bildet damit die Primärstruktur oder auch das Rückgrat des Proteins.

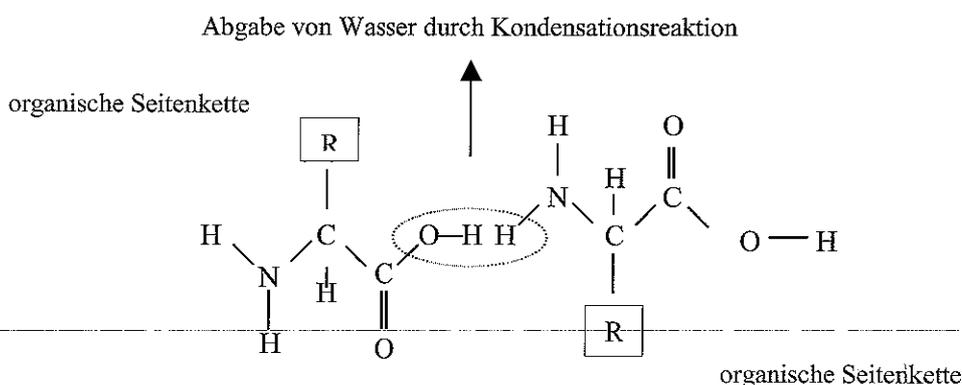


Abb. 2: Beispiel einer Peptidbindung (aus Haines 1999: 11)

Beim Kollagen wiederholt sich stets die gleiche Tripeptid-Einheit bestehend aus Glycin-X-Prolin oder Glycin-X-Hydroxyprolin, wobei X für jede andere Aminosäure stehen kann (Lehninger et al. 1994: 190). Durch die Wiederholung dieser Tripeptid-Einheit wird die Polypeptidkette aufgrund sterischer Zwänge und vieler schwacher Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, van der Waals-Kräfte, Salzbrücken oder hydrophobe Wechselwirkungen, gezwungen, sich eng um die eigene Achse zu drehen, wobei die Seitenketten der Aminosäurereste nach außen zeigen. Auf diese Weise entsteht eine links gedrehte α -Helix. Diese bildet die Sekundärstruktur des Kollagens (Lehninger et al. 1994: 183, Haines 1999: 12). Schließlich verschlingen sich drei solcher Helices zu einer rechtsdrehenden Superhelix, oder Tripelhelix, welche die Grundstruktureinheit des Kollagens bildet, das Tropokollagen (Stryer 1984: 145). Die Struktur dieser Tripelhelix wird in erster Linie durch Wasserstoffbrücken aufrechterhalten. Wasserstoffdonatoren sind dabei die peptidischen NH-Gruppen des Glycin, Wasserstoffakzeptoren die Peptid-CO-Gruppen der Reste der anderen beiden Ketten (Stryer 1984: 147). Abbildung 3 verdeutlicht diese Verbindung.

³ Lysin, Glycin, Leucin, Valin, Alanin, Histidin; diese Aminosäuresequenz ist reinzufällig und dient lediglich der Anschaulichkeit

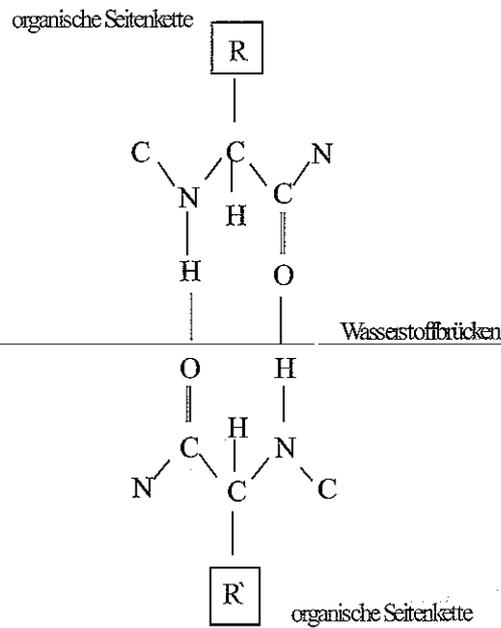


Abb. 3: Wasserstoffbrücke zwischen zwei benachbarten Helices (aus Haines 1999: 13)

Solche tripelhelikalen Tropokollagenmoleküle wiederum aggregieren sich zu Kollagenfasern, der kleinsten Einheit des Kollagens, die unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden kann (Haines 1999: 13). So gebildete Fasern werden durch verschiedene Bindungen stabilisiert. Dies können z.B. Salzbrücken zwischen nach außen ragenden basischen und sauren Resten zweier Polypeptidketten sein (Haines 1999: 14) oder auch Disulfidbrücken. Abbildung 4 zeigt eine solche Bindung:

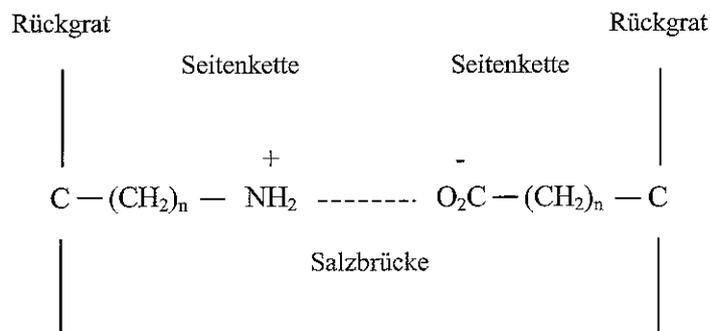


Abb. 4: Salzbrücken zwischen zwei benachbarten Molekülen (aus Haines 1999: 14)

2.1.1 Schrumpfungstemperatur (T_S)

Kollagenes Material, z.B. Leder, Pergament oder Haut, besitzt die Eigenschaft, plötzlich zu schrumpfen, wenn es in Wasser erhitzt und dabei eine bestimmte Temperatur, die sogenannte Schrumpfungstemperatur (T_S), erreicht wird. Die Höhe dieser Temperatur ist ein wichtiger Parameter für den Zustand bzw. die hydrothermische Stabilität des Materials. Je höher die Schrump-

fungstemperatur liegt, desto größer ist die molekulare Stabilität des Materials, und umgekehrt, je niedriger die Schrumpfungstemperatur liegt, desto stärker ist das Material abgebaut bzw. denaturiert (Larsen et al. 1993: 151 und Haines 1999: 18).

Wie im Kapitel 2.1 beschrieben, beruht die Struktur der Einzelhelix von Tropokollagen auf dem Prinzip der Abstoßung der Prolin- und Hydroxyprolinreste, während die Struktur der Tripelhelix von Kollagen durch intramolekulare Wasserstoffbrücken, van der Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen stabilisiert wird. Besondere Bedeutung haben dabei wegen ihrer großen Zahl vor allem die Wasserstoffbrücken. Beim Erhitzen in Wasser erreicht das Wasser bei einer bestimmten Temperatur die notwendige Energie, die Wasserstoffbrücken der Tripelhelix aufzubrechen und in die Struktur einzudringen. Auf diese Weise bricht die helikale Struktur zusammen und das Kollagen nimmt eine zufällige Knäuelform an, nur noch von Salzbrücken und kovalenten Bindungen zusammengehalten. Beim weiteren Erhitzen setzt schließlich eine Gelatinierung ein (Larsen 1993: 151 und Haines 1999: 18). Die benötigte Temperatur hängt dabei von der Anzahl und Art der Quervernetzungen innerhalb des Moleküls ab, insbesondere von der Anzahl der Aminosäuren Prolin und Hydroxyprolin. Je höher der Anteil an diesen Aminosäuren ist, desto stabiler ist die Tripelhelix (Stryer 1983: 149). Der Anteil dieser Aminosäuren unterscheidet sich zunächst durch die Herkunft des kollagenen Materials, also durch die Tierart, da die Anzahl *im Verlauf der Evolution von den Kaltblütern zu den Warmblütern* (Stryer 1983: 149) anstieg. Bei verschiedenen Säugetieren und an unterschiedlichen Stellen derselben Haut hingegen finden sich nur geringe Unterschiede in der Schrumpfungstemperatur (Haines 1987: 3). Tabelle 1 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen thermischer Stabilität von Kollagen und dem Gehalt an den Aminosäuren Prolin und Hydroxyprolin:

Quelle	Prolin + Hydroxyprolin (pro 1000 Reste)	Thermische Stabilität		Körpertemperatur (C°)
		T _s (C°)	T _m (C°)	
Haut des Kalbes	232	65	39	37
Haut des Haies	191	53	29	24-28
Haut des Dorsch	155	40	16	10-14

Tab. 1: Abhängigkeit der thermischen Stabilität vom Aminosäure-Gehalt (aus Stryer 1983: 149). T_s bezeichnet dabei die Schrumpfungstemperatur, T_m die Schmelztemperatur, welche diejenige Temperatur bezeichnet, bei der die Hälfte der Helixordnung zerstört ist.

Die Schrumpfungstemperatur kann durch verschiedene äußere Einflüsse verändert werden. So sinkt die Schrumpfungstemperatur von der Rohhaut eines Säugetieres durch ein alkalisches Bad zur Enthaarung von ca. 65°C auf 55°-60°C, je nach Dauer des Bades. Dies entspricht in etwa der Schrumpfungstemperatur eines neuen Pergaments. Eine Gerbung hingegen verursacht immer einen Anstieg der Quervernetzung innerhalb des Kollagens und damit einen deutlichen Anstieg der Schrumpfungstemperatur in bezug auf die Rohhaut. Bei einer vegetabilen Gerbung etwa auf 75-85°C, bei einer Chromgerbung sogar auf ca. 100°C (Haines 1987: 3 und Herfeld 1987: 151).

Durch hydrolytische Abbauprozesse, hervorgerufen durch äußere Einflüsse wie ein extremes pH Milieu, feuchtwarme Umgebung oder oxidative Substanzen, nimmt die Schrumpfungstemperatur jedes kollagenen Materials im Zuge der natürlichen Alterung deutlich ab. Damit einher geht eine ebenso deutliche Abnahme der Dicke des Materials und ein Verlust des Zusammenhalts des Faser-

verbundes. Dieser Vorgang kann soweit fortgeschritten sein, dass die Energie, die beim Feuchten eines stark abgebauten Pergaments oder Leders bei Raumtemperatur freigesetzt wird, ausreicht, eine irreversible Schrumpfung hervorzurufen (Haines 1999: 18. Somit ist die Schrumpfungstemperatur ein Maß für den Erhaltungszustand des jeweiligen Materials (Haines 1987: 3) und sollte daher vor Restauratorischen Maßnahmen an stark abgebautem Material unbedingt gemessen werden. In Kapitel 4.2.1.1 werden die Methoden zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur eingehend beschrieben.

2.2 Geschichte und Verwendung

Pergament ist ein blattförmiges Material, das in mehreren Arbeitsschritten -Wässern, Äschen, Entfetten und Enthaaren, Spannen und Trocknen (vgl. Kap. 2.3)- aus der Haut verschiedener Säugetiere hergestellt wird, vorwiegend aus der von Schafen, Ziegen und Kälbern. Die Herstellung von Pergament ist bereits seit dem Altertum bekannt, jedoch lässt sich der Zeitraum der Entwicklung nicht exakt festhalten. Reed (1975: 3) vermutet den Beginn der Pergamentherstellung um 4000 v.Chr., wobei er den Zeitraum um 2500 v.Chr. festhält, seit dem es hochwertige, dem heutigen Pergament nicht unähnliche Pergamente gibt (Reed 1975: 40). Die Schwierigkeiten der genaueren Datierung liegen zum einen an den fehlenden schriftlichen Zeugnissen dieser Zeit, zum anderen liegen sie vor allem darin, dass Funde aus der Zeit häufig nicht eindeutig als Pergament oder Leder zu identifizieren sind und frühe, pergamentartige Funde oft entweder bereits bei der Herstellung oder auch durch äußere Einflüsse während der langen Lagerung eine leichte Gerbung aufweisen und damit dem Leder ähnlich werden. Nach Reed (1975: 43) besitzen alle frühen Pergamente bis ins zweite Jahrhundert v. Chr. solch eine leichte Gerbung. Die heutige Art der Pergamentherstellung hat ihren Beginn mit den Entwicklungen in der Stadt Pergamon. Seither, also etwa seit dem zweiten Jahrhundert v.Chr., ist es möglich, standardisiert gleichmäßige Blätter herzustellen, die eine außerordentliche Haltbarkeit aufweisen. Da sich die Pergamente nun aufgrund ihrer hohen Qualität und ihrer Eigenschaften wie Opazität, helle Farbe, gute Haftung für Tinten und Farben, glatte Vorder- und Rückseite, besonders gut zum Schreiben eignen, beginnt damit die über Jahrhunderte andauernde Hauptverwendung des Pergamentes als Beschreibstoff. Zwar wurden auch frühere Hautprodukte zum Schreiben verwendet, jedoch gab es kein Verfahren, gleichmäßig gute Pergamente herzustellen (Reed 1975: 43). Ab dem zweiten Jahrhundert hat sich damit, parallel zur Entwicklung der Codex- Buchform, das Pergament gegenüber dem Papyrus als Beschreibstoff durchgesetzt (Reed 1975: 60). Damit war es der Hauptbeschreibstoff des Mittelalters. Mit der Einführung des Papiers und der gesteigerten Buchproduktion nach Erfindung des Buchdrucks hat es seine Aufgabe im wesentlichen verloren und findet heute lediglich als Bucheinbandmaterial, in der Restaurierung, für Kalligraphie und manche Urkunden und für Schlaginstrumente Verwendung.

2.3 Herstellung

Nach dem Abziehen des Tieres weist die rohe Haut hohe Empfindlichkeiten gegenüber mikrobiellem Befall auf. Aus diesem Grund wird sie in warmen und trockenen Gegenden zunächst möglichst schnell an der Luft getrocknet, in kühleren und feuchteren Gegenden wird sie zur Konservierung gesalzen. Auf diese Weise bleibt die Haut haltbar und transportfähig (Haines 1999: 19).

Den ersten Arbeitsschritt bildet das gründliche Auswaschen der rohen Haut in klarem, kaltem, meist fließendem Wasser. In ca. 48 Stunden wird sie dadurch vom Salz befreit und rehydriert. Während dieser Zeit wird die Haut entweder von Hand oder maschinell in Intervallen bewegt (Haines 1999: 19).

An diesen Prozess schließt sich das Enthaarungs- und Entfettungsbad an. Über einen Zeitraum von 8- 16 Tagen wird die Haut in gelöschem Kalk $[\text{Ca}(\text{OH})_2]^4$ unter ständiger Bewegung gebadet. Auf diese Weise lösen sich sowohl Haare als auch die Fettschicht und anhängende Muskel- und Fleischgewebe von der Haut, die dann problemlos mechanisch mit einem speziell geformten Messer auf einem Holzbock entfernt werden können. In der Regel schließt sich daran noch einmal ein Kalkbad an, um auch letzte Reste anhängigen Fettes und Gewebes zu entfernen (vgl. Abb. 5).



Abb. 5: Enthaarte Häute nach dem Bad in gelöschem Kalk

Den letzten und entscheidenden Arbeitsschritt bildet das Spannen und Trocknen der Haut. Dazu wird sie mit Hilfe von Steinen oder Zeitungspapierbällchen, die in kurzen Abständen in die Ränder der Haut eingeschlagen und mit einer Kordel umwickelt werden, oder mit Klammern, die an den Rändern der Haut greifen, in einen meist rechteckigen Holzrahmen gespannt und gleichmäßig angezogen (vgl. Abb. 6).

⁴ In der modernen Pergamentherstellung wird häufig Natriumsulfid anstelle des Kalks verwendet. Dieses beschleunigt den Prozess erheblich (Haines 1999: 19), führt aber auch zu einer stärkeren Schädigung der Kollagenstruktur (Kerbs, M., Altenburger Pergament & Trommelfell GmbH, Altenburg, *Persönliche Mitteilung*, November 1999)



Abb. 6: Spannen der Haut im Spanrahmen

Abschließend trocknet die Haut an der Luft, wobei direkte Sonneneinstrahlung, zu hohe Luftzirkulation und zu hohe Temperaturen vermieden werden müssen. Nach dem Trocknen wird das Pergament erneut beidseitig mit dem halbmondförmigen Messer bearbeitet, um ein gleichmäßig dickes Blatt zu erhalten. Schließlich wird es aus dem Rahmen herausgeschnitten und je nach Verwendungszweck einseitig oder beidseitig mit feinem Bimsmehl geschliffen (Haines 1999: 20 ff., vgl. Abb. 8).

So gespannt wird die Haut zunächst mit einem sichelförmigen Messer gleichmäßig geschabt (vgl. Abb. 7), während sie immer wieder nachgespannt wird. Dieses Schaben bewirkt eine Verdichtung der Struktur und im Wasser gelöste, nichtkollagene Substanzen, wie Plasma - Proteine, Mucopolysaccharide, Keratine und Fette, werden mechanisch herausgedrückt.



Abb. 7: Schaben der gespannten Haut



Abb. 8: Abschließendes Schleifen des Pergamentes von Hand

Das für die Arbeit genutzte Pergament wird als ein Stück Pergament bezeichnet, das zum Zweck der Herstellung von Büchern oder anderen Dokumenten verwendet wird. Es wird aus dem Tierdarm hergestellt und ist ein sehr wertvolles Material. Die Herstellung des Pergaments ist ein sehr aufwendiger Prozess, der mehrere Wochen dauern kann. In der Abbildung ist ein Arbeiter zu sehen, der das Pergament auf einer Holztafel spannt und es mit einem Schleifstein abschleift. Dies ist ein wichtiger Schritt, um das Pergament glatt und gleichmäßig zu machen. Die fertigen Pergamente werden dann in Bücher gebunden oder als Dokumente verwendet.

Die Herstellung des Pergaments ist ein sehr alter Handwerk, das bis heute noch geübt wird. In der Abbildung ist ein Arbeiter zu sehen, der das Pergament auf einer Holztafel spannt und es mit einem Schleifstein abschleift. Dies ist ein wichtiger Schritt, um das Pergament glatt und gleichmäßig zu machen. Die fertigen Pergamente werden dann in Bücher gebunden oder als Dokumente verwendet. Die Arbeit ist sehr mühsam und erfordert viel Geduld und Präzision. Die Arbeiter tragen oft Schutzkleidung, um sich vor Staub und Schmutz zu schützen. Die fertigen Pergamente sind oft sehr dünn und durchsichtig, was sie für die Herstellung von Büchern und Dokumenten ideal macht.

Die Arbeit des Abschleifens des Pergaments ist ein sehr wichtiger Schritt in der Herstellung von Pergament. In der Abbildung ist ein Arbeiter zu sehen, der das Pergament auf einer Holztafel spannt und es mit einem Schleifstein abschleift. Dies ist ein wichtiger Schritt, um das Pergament glatt und gleichmäßig zu machen. Die fertigen Pergamente werden dann in Bücher gebunden oder als Dokumente verwendet. Die Arbeit ist sehr mühsam und erfordert viel Geduld und Präzision. Die Arbeiter tragen oft Schutzkleidung, um sich vor Staub und Schmutz zu schützen. Die fertigen Pergamente sind oft sehr dünn und durchsichtig, was sie für die Herstellung von Büchern und Dokumenten ideal macht.

Reststoff
Wasser
Kohlensäure
Phosphorsäure
Nitrosylsäure
Kalium
Eisenerde
Leim
Wachs
Öl
Farbstoffe
Metalle
...

Die Herstellung des Pergaments ist ein sehr alter Handwerk, das bis heute noch geübt wird. In der Abbildung ist ein Arbeiter zu sehen, der das Pergament auf einer Holztafel spannt und es mit einem Schleifstein abschleift. Dies ist ein wichtiger Schritt, um das Pergament glatt und gleichmäßig zu machen. Die fertigen Pergamente werden dann in Bücher gebunden oder als Dokumente verwendet. Die Arbeit ist sehr mühsam und erfordert viel Geduld und Präzision. Die Arbeiter tragen oft Schutzkleidung, um sich vor Staub und Schmutz zu schützen. Die fertigen Pergamente sind oft sehr dünn und durchsichtig, was sie für die Herstellung von Büchern und Dokumenten ideal macht.

2.4 Chemische und physikalische Veränderungen der Haut durch den Herstellungsprozess

Während dieses Herstellungsprozesses wird die Haut einigen wichtigen chemischen und physikalischen Veränderungen unterzogen. Haines (1999: 22 ff) veranschaulicht diese durch eine Gegenüberstellung der Zusammensetzung der Haut vor und nach dem Herstellungsprozess:

Bestandteil	% des Nassgewichtes der Haut	% des Trockengewichtes
Wasser	60	13
Kollagen	25	85.4
Plasma Proteine	4	-
Mucopolysaccharide	0,6	-
Keratin	3	-
Elastin	1	-
Fette	5	-
mineralische Salze	0.5	-
andere	0.9	-
verbleibende Leimsubstanz ⁵		1.6

Tab. 2: Vergleich der Zusammensetzung der Haut vor und nach dem Pergamentherstellungsprozess (aus Haines 1999: 22 ff.)

Tabelle 2 zeigt deutlich, dass bei der Pergamentherstellung nahezu alle nichtkollagenen Substanzen aus der Haut herausgelöst werden. Dies geschieht zum großen Teil im Kalkbad und abschließend durch mechanisches Herausdrücken mit dem halbmondförmigen Messer. So verbleibt im fertigen Pergament neben dem Kollagen und einem Restwassergehalt lediglich ein geringer Teil einer Leimsubstanz. Diese unterstützt wichtige mechanische Eigenschaften des Pergaments wie Flexibilität, Elastizität und Falzfestigkeit (Haines 1999: 23). Die Opazität erhält Pergament nicht, wie vielfach angenommen, durch diese Leimsubstanz, sondern durch den Spannprozess, bei dem *sogenannte laminare Schichten von Gewebslagen mit größeren länglichen Zwischenräumen entstehen, die sich mit Luft füllen*, wodurch es bei Beleuchtung zu Streueffekten kommt (Fuchs 1991: 264).

Innerhalb der Kollagenstruktur (vgl. Kap. 2.1) selber kommt es zu einigen bedeutenden chemischen Veränderungen. Durch den hohen pH des Kalkbads (pH 12,5) werden Aminosäuren, welche Amino- oder Amid- Endgruppen besitzen, hydrolysiert. Dabei werden z.B. NH₂- Gruppen unter Einwirkung von Natriumhydroxid durch ONa- Gruppen unter Freisetzung von Ammoniak ersetzt. Dadurch stehen diese nicht mehr für Salzbrücken zur Verfügung, wodurch sich deren Anzahl verringert und der intermolekulare Zusammenhalt abnimmt (Haines 1999: 24). Zu einer ähnlichen Folge führt die Racemisierung⁶ einiger Aminosäuren durch die Einwirkung der hochalkalischen Lösung. Dabei werden einige linksdrehende Aminosäuren in ihre rechtsdrehende Spiegelform ü-

⁵ Aus der Literatur geht nicht hervor, wie sich diese Leimsubstanz im einzelnen zusammensetzt. Es kann wohl davon ausgegangen werden, daß Anteile von Mucopolysacchariden, Keratinen und Fetten im Pergament verbleiben und diese Leim- oder auch Matrixsubstanz bilden.

⁶ *Racemisierung: Übergang einer optisch aktiven Substanz in das entsprechende Racemat (Gemisch gleicher Mengen der rechts- und linksdrehenden Form optisch aktiver Verbindungen)* (dtv Brockhaus Lexikon, Bd.15, (1989);

berführt, wodurch die Seitenketten zur Innenseite des Molekülgerüsts ragen. Auf diese Weise stehen sie nicht mehr für Wasserstoffbrücken zur Verfügung, wodurch der intermolekulare Zusammenhalt ebenfalls geschwächt wird. Diese beiden Vorgänge erklären den Umstand, dass die Schrumpfungstemperatur von Pergament zwischen 55° und 60°C liegt, während rohe Haut eine Schrumpfungstemperatur von ca. 65°C besitzt (Haines 1999: 25).

Wie Kapitel 2.1 zeigt, gibt es innerhalb des Kollagens Aminosäuren mit weiteren basischen bzw. sauren Seitengruppen. Im alkalischen Bad können saure Seitengruppen mit dem Alkali reagieren und auf diese Weise größere Mengen Calciumionen aufnehmen. Folge davon ist eine starke Quellung der Fasern im Kalkbad und erneut eine Schwächung des intermolekularen Zusammenhalts. Haines (1999: 26) zeigt, daß eine geäscherte Haut deutlich mehr Wasser aufnehmen kann als eine unbehandelte Haut. Dies ist sicherlich ein Grund für die ausgeprägte Hygroskopizität von Pergament.

Der Trocknungsprozess (vgl. Kap. 2.3) hat nun entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Pergaments und führt zu einigen physikalischen Veränderungen innerhalb des Kollagens. Durch das Spannen der im alkalischen Bad stark gequollenen Haut werden die Fasern neu orientiert. Es werden Lagen horizontal ausgerichteter Fasern gebildet. Beim langsamen Verdunsten des Wassers kommen die Kollagenfibrillen miteinander in Kontakt und verbinden sich aufgrund physikalischer Wechselwirkungen. Die früher weit verbreitete Annahme, die Kollagenfasern würden durch die Matrixsubstanz verklebt und in ihrer beim Spannen erhaltenen Position verbleiben (Reed 1972: 120), kann laut Haines (1999: 27) nach neueren Untersuchungen nicht mehr aufrechterhalten werden, da bis auf einen geringen Teil alle nichtkollagenen Substanzen aus der Haut entfernt werden (vgl. Tab. 2, S. 10).

Gleichzeitig schrumpfen die Fasern während des Trocknens. Da sie aber wegen der ausgeübten Spannung nicht in der Länge schrumpfen können, zeigt sich dieser Vorgang in einer deutlichen Abnahme des Volumens. Als Ergebnis entsteht ein relativ dünnes, festes und schichtartiges Blatt (Haines 1999: 27 und Reed 1972: 122).

Die nach der Herstellung erhaltene Form des Pergaments bleibt nur im trockenen Zustand erhalten. In Wasser können die Fasern erneut sehr stark quellen und ihre festgelegte Richtung verlieren. Die Fasern orientieren sich um, und das Pergament verliert seine Eigenschaften wie Opazität, Flexibilität und Festigkeit. Aus diesem Grund sollte eine Behandlung von Pergament nicht in einem Bad erfolgen. Einer Feuchtbehandlung muss aus denselben Gründen ein Spannprozess folgen, um die Faserorientierung zu erhalten (Haines 1999: 27 und Reed 1972: 123). Auch die Erzeugung von Transparenz durch zu hohen Druck im feuchten Zustand ist Folge einer Umorientierung und Formveränderung der gequollenen Fasern.

3 Methoden zum Weichen von verhorntem Pergament

Pergament, obwohl ein sehr dauerhaftes und widerstandsfähiges Material (Banik 1995/ 1: 155), weist gegenüber einigen äußeren Einflüssen große Empfindlichkeiten auf. Zu diesen gehören in erster Linie warme und feuchte bzw. warme und sehr trockene Lagerungsbedingungen, große Hitzeeinwirkung sowie Sonnenlicht- und UV- Einstrahlung (Haines 1999: 28 ff.).

Dabei führen insbesondere trockene Lagerungsbedingungen, Hitzeeinwirkung und UV- Licht zu Verhornung und Versprödung von Pergament. Haines (1999: 28) betont, daß Pergament, das über einen längeren Zeitraum bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter 40% gelagert wird, große

Teile des strukturell gebundenen Wassers abgibt und auf diese Weise versprödet. Parallel zur Versprödung treten Schrumpfung und Deformierung des Pergaments ein. Sinkt der Gehalt an gebundenem Wasser innerhalb des Pergaments von 12-14% auf unter 8% (g/g), verliert es sogar die Fähigkeit zu Rehydrieren. Ähnlich gelagert ist der Effekt durch plötzliche große Hitzeeinwirkung, z.B. durch Feuer.

Kurzweiliges Licht und insbesondere UV-Strahlung führen zu einer Photodegradation des Pergaments, einhergehend mit einer Verfärbung. Ursache dafür ist, dass die Aminosäuren Tyrosin und Phenylalanin photoaktiv reagieren, wobei Radikale freigesetzt werden, welche die Polypeptidketten spalten können. Folgen sind zunächst Quervernetzungen innerhalb des Faserverbundes, die zu einem Verlust der Flexibilität führen, schließlich aber eine deutliche Abnahme des Polymerisationsgrades, wodurch es zu einem starken Verlust der Festigkeit des Materials kommt (Haines 1999: 29).

Auf diese Weise entstandene Versprödungen führen bei Urkunden und Handschriften zu erheblichen Folgeschäden. Farbschichten und Tintenaufträge können aufgrund starker Deformierungen abplatzen, und das Umblättern von Handschriften wird erheblich erschwert (Belaya 1969-70/ 1: 21). Deshalb wurde in der Geschichte der Restaurierung eine große Anzahl verschiedener Methoden entwickelt, dem Pergament die originale Flexibilität zurückzuerleihen. Dabei hat sich schließlich herausgestellt, dass eine kontrollierte Befeuchtung, z.B. durch GORE-TEX®-Sandwiches oder durch eine Befeuchungskammer, mit anschließender Trocknung unter Spannung zu den besten Ergebnissen führt, womit in der Regel auf jeden weiteren Zusatzstoff verzichtet werden kann, von denen sich einige sogar als schädigend erwiesen haben (Yuspova 1980: 61, Clarkson 1992: 27, Quandt und Newman 1994: 24, 59 Banik 1995/1: 162).

Da aber viele Methoden über einen langen Zeitraum Anwendung gefunden haben, sind sie zumindest von materialhistorischem und historischem Interesse und können Anhaltspunkte bieten für heutige Schadensbilder vormals behandelter Pergamente. Im folgenden werden daher alte Restaurierungsmethoden zum Weichen von verhorntem Pergament aufgezeigt. Aufgrund mangelnder Literatur können in diesem Zusammenhang allerdings keine oder nur kurze Angaben über die durch einzelne Behandlungen hervorgerufenen Schäden gemacht werden und werden daher auch nicht eingehend diskutiert.

3.1 Alaun

Fischer (1930: 177) beschreibt das Weichen von verhorntem Pergament wie folgt: „*Pergament, das von der Nässe angegriffen wurde, zeigt zwei Eigenschaften: es krümmt sich oder wird durchscheinend. (...) Um solche Pergamentblätter zu erhalten, feuchtet man sie zuerst vorsichtig an, und reibt sie dann mit fein pulverisiertem Alaun ab. Hierdurch wird das Pergament nicht nur schön weiß, sondern lässt sich durch die Einwirkung des Alauns bequem glätten*“. Für stark abgebaute Pergamente empfiehlt er sogar ein Bad in 2%iger Alaunlösung und anschließendes Aufziehen auf Leinwand mit Stärkekleister in feuchtem Zustand (Fischer 1930: 181). Alaun besitzt gerbende Wirkung und wird deshalb in der Lederherstellung als Gerbmittel verwendet. Solcherart behandelte Pergamente dürften demnach einem zumindest teilweise eingesetztem Gerbprozess unterlegen sein und lederartige Eigenschaften erhalten haben.

3.2 Pergamentleim

Die Verwendung von Pergamentleim zum Weichen von Pergament wird ausführlich von O. Wächter beschrieben (1975: 158 und 1991: 284 ff.). Durch Zugabe von Essigsäure⁷ erreiche man eine Quellung der pergamenteigenen Leimsubstanz, wodurch diese wieder klebefähig und damit flexibel würde. Zur Behandlung wird der Leim entweder mit einem Sprührohr oder mit einem Luftpinsel aufgebracht. Auch Eckardt (1965: 38) beschreibt die Verwendung von Pergamentleim mit Essigzusatz zur Behandlung verhornter Pergamente, erreicht aber seiner Meinung nach eine Steigerung der Flexibilität erst durch Zugabe einer nicht genannten Menge Glycerin.

Die Zugabe von Essigsäure zum Pergamentleim bewirkt einen teilweise hydrolytischen Abbau des Leimes, wodurch dieser zwar an Klebkraft verliert, gleichzeitig aber ein erhöhtes Penetrationsvermögen erhält und auch kalt verwendet werden kann. Gesteigert werden kann das Penetrationsvermögen noch durch den Zusatz von Ethanol (O. Wächter 1991: 284). Die Gefahr eines hydrolytischen Abbaus des behandelten Pergaments besteht nach Ansicht Wächters (1991: 287) bei der geringen Konzentration der Essigsäure (1-2% (g/g)) nicht, da sich diese verflüchtigt und/ oder vom Pergament abgepuffert werde. Hohe Konzentrationen von Essigsäure (50- 80% (g/g)) hingegen können Pergament anlösen und führen im Laufe der Zeit zu einer Nachdunkelung der behandelten Stellen.

3.3 Lederpflegemittel/ Fettungsmittel

Lange Zeit ist man davon ausgegangen, dass die Flexibilität von Pergament von dessen Fettgehalt abhängig ist und eine Versprödung daher konsequenterweise auf den Verlust von Fetten zurückzuführen sein muss. Diese Vermutung beruhte offensichtlich auf der angenommenen Verwandtschaft von Leder und Pergament. Reed (1972: 236) weist darauf hin, daß Pergament allerdings nur sehr geringe Mengen fettender Substanzen benötigt, und das ein Überschuß die Qualität des Pergaments beeinträchtigt. Mokretsova (1980: 439) hält die Verwendung von Fetten generell für unnötig, wenn nicht gar schädlich.

O. Wächter (1975: 158), wenngleich er Pergamentleim mit Essigzusatz bevorzugt (vgl. Kap. 3.2, S. 13), hält eine Verwendung geringer Mengen von Milch, Spermaceti oder Spermöl⁸ für vertretbar und wirksam. In einer früheren Veröffentlichung (1962: 24) beschreibt er auch die Verwendung von Klauenfett, Lanolin (Wollfett), Japanwachs (aus der Sumachpflanze) und gereinigtem Bienenwachs, jeweils in Emulsion mit Gelatine, Natriumstearat und Tetrachlorkohlenstoff. Auch Borkenhagen (1953: 170) beschreibt die Verwendung einer Spermacetiemulsion zum Nachfetten versprödeter Pergamente. Dazu setzt er eine Emulsion aus 50g Walrat, 40ml Tetrachlorkohlenstoff, 40g Gelatine und 1l Wasser an. Für die Behandlung versprödeter Einbandpergamente empfiehlt Feindt (1976: 289) die Verwendung von Lanolin oder dem Konservierungsmittel des British Museums⁹ mit Lanolin, Bienenwachs und Zedernholzöl in Hexan oder Petrolether. Belaya (1969-70/ 1: 46)

⁷ Rezeptur des Pergamentleims siehe O. Wächter (1975: 160)

⁸ Spermaceti: auch Walrat oder Cetaceum, gereinigtes Wachsgemisch aus den Schädelhöhlen des Pottwals, eine weißliche Masse (bestehend vor allem aus Estern der Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Myristinsäure mit Cetylalkohol), die zur Herstellung von Salben und Appreturen dient. S. wird heute synthetisch hergestellt (*dtv Brockhaus Lexikon, Bd.19*, F.A. Brockhaus GmbH, Mannheim und Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH&Co.KG, München (1989)); Spermöl ist ein aus dem Spermaceti extrahiertes Öl (Wächter 1975: 158)

⁹ Dieses Lederpflegemittel ist im Handel unter dem Namen British Museum Leather Dressing (BMLD) oder auch Pliantine Special G, bei Zusatz von Bienenwachs als Pliantine erhältlich.

empfiehlt die Behandlung von Pergament mit einer 2%igen Spermacetiemulsion in Verbindung mit einer Harnstoffbehandlung (vgl. Kap. 4). Dabei sieht sie die Aufgabe des Spermaceti allerdings weniger darin, dem Pergament Flexibilität zu verleihen, als darin, eine erhöhte Festigkeit zu erreichen.

Belaya (1969-70/ 1: 20- 27) hat in ihrer ausführlichen Arbeit über das Weichen von Pergament auch einen Vergleich unterschiedlicher Methoden vorgenommen. Darin beurteilt sie u.a. das Verhalten einiger fettender Substanzen wie Dibutylphthalat, *diothyl, sebacinate*¹⁰, Eiemulsion (Eigelb 30-40g, Glycerin 20-30ml, Aqua_{dest.} 20-30ml, Ammoniak 3ml, Seifenspiritus 10ml, 96%iger Ethanol 60-70ml und Thymol 2% der Gesamtmenge) und Lanolinemulsion (96%iger Ethanol 50g, destilliertes Wasser 100g, Lanolin 5g, Glycerin 10g, neutrale Seife 2g). Sie kommt zu dem Schluss, dass solche Substanzen dem Pergament eine klebrige Oberfläche und Transparenz verleihen und daher von ihrer Verwendung abzusehen sei. Bei einer Eiemulsion komme zusätzlich die verstärkte Gefahr eines mikrobiellen Befalls hinzu (Belaya 1969-70/ 1: 25).

3.4 Alkohole

Giuffrida (1983: 32) beschreibt die Anwendung von Methanol¹¹ zum Entspannen von Pergament für zwei spezielle Fälle. Zum einen habe sich gezeigt, dass von Schlamm bedeckte Pergamente, z.B. nach einem Hochwasser, durch die Schlammschicht hindurch mit Methanol entspannt werden können und sich auf diese Weise reinigen lassen. Vorteil dieser Methode ist, dass von Schlamm bedeckte und freie Stellen etwa gleichzeitig vom Methanol durchdrungen werden, wodurch starke Verspannungen durch verschoben einsetzende Quellprozesse vermieden werden können. Ferner hält sie den Einsatz von Methanol in solchen Fällen für geeignet, in denen das Pergament bereits sehr stark abgebaut ist und jeglicher Einfluss von Wasser oder Feuchtigkeit eine weitere Gelatinierung hervorrufen würde. Dafür empfiehlt sie das Verpacken eines mit Methanol getränkten Pergaments in eine Plastiktüte. Darin hat das Blatt Zeit, sich zu entspannen und kann dann anschließend manuell bearbeitet werden.

Giovannini (1999: 62) beschreibt eine kombinierte Methode zum Entspannen von Pergamenten, die zum Überziehen von Möbelstücken verwendet wurden. Zunächst werden die Pergamente 16 Stunden in einer Klimakammer (20°C, 92% r.F.¹²) vorentspannt und anschließend bei gleichzeitiger Bearbeitung auf einem Unterdrucktisch durch Besprühen mit alkoholischer Lösung (40% Ethanol, 40% Isopropanol, 20% Wasser (V/V)) abschließend geglättet.

3.5 Harnstoff

Die Behandlung verhornter Pergamente mit Harnstoff wird ausführlich in Kapitel 4 diskutiert. An dieser Stelle werden daher nur einige Literaturstellen angegeben, in denen von der Behandlung mit Harnstoff berichtet wird.

Belaya (1969-70/ 2: 50ff.) beschreibt das Weichen von Pergament mit Harnstoff wie folgt¹³:

¹⁰ diese Substanzen sind dem Autor unbekannt

¹¹ Methanol ist sehr giftig und von seiner Verwendung in der Restaurierung wird im allgemeinen dringend abgeraten. MAK: 200ml/ m³ bzw. 270 mg/ m³, Schwangerschaft Gruppe C. Methanol kann über die Haut aufgenommen werden.

¹² r.F.: relative Luftfeuchtigkeit; im folgenden immer abgekürzt mit r.F.

¹³ Die genauen Rezepturen finden sich in Belaya (1969-70/ 2: 50)

- Vorsichtiges Reinigen der Oberfläche mit einem mit destilliertem Wasser getränkten und ausgewundenen Wattebausch
- Unmittelbar danach Behandlung mit 96%igem Alkohol; Auftragen ebenfalls mit einem Wattebausch; hierdurch soll der Text fixiert und das Pergament gereinigt und getrocknet werden
- Vor der vollständigen Trocknung wird das Pergament ebenfalls mit einem getränkten Wattebausch großzügig mit einer 10%igen (g/g) Harnstofflösung behandelt; bei stark verhornten Pergamenten empfiehlt Belaya ein regelmäßiges Übergießen des Blattes mit einer 10%igen Lösung
- Zur Trocknung kommt das Pergament zwischen Paraffinpapier und weichen Kartons in die Presse
- Nach der Trocknung erfolgt eine Nachbehandlung mit einer 2%igen Spermaceti-Emulsion. Das Auftragen erfolgt durch Einmassieren mit einem Wattebausch

Die Methode wird von vielen RestauratorInnen in der Folgezeit bis heute angewendet, verschiedentlich abgeändert und immer wieder veröffentlicht. Wächter, O. (1975: 161) und Wächter, W. (1987: 182) beschreiben das Verfahren in derselben Weise wie Belaya. Feindt (1976: 288) führt an, daß Behandlungen von Pergament durchaus im Bad stattfinden können mit Harnstoffkonzentrationen von 4- 20% und einer Dauer von 12- 14 Stunden. Dabei beruft er sich auf eine Veröffentlichung von Ritterpusch (1975: 156). Craig (1970: 19) beschreibt gar eine Behandlung hitzegeschädigter Pergamente im Bad mit einer 10%igen Lösung bei einer Dauer von 70- 96 Stunden (!). Page (1988: 9) beschreibt die Verwendung einer 4%igen alkoholischen (50%iger Ethanol) Harnstofflösung. Aus der Beschreibung geht allerdings die Applikationsform nicht hervor. Ballago (1990: 307) wendet Harnstoff in 10%iger Konzentration lokal mit einem getränkten Wattebausch an, sprüht aber zum Weichen ganzer Blätter eine 5%ige Lösung mit einer Sprühflasche auf.

3.6 Polyethylenglykol¹⁴

Polyethylenglykol, häufig in der Nassholz- und Nasslederkonservierung eingesetzt, wird als Mittel in der Pergamentrestaurierung erstmals von Viñas (1987: 195- 197)¹⁵ beschrieben. Dabei geht es ihm in erster Linie allerdings weniger um das Weichen verhornter Pergamente, als um das Einbringen eines selbstregulierenden Feuchtigkeitsspeichers, der die natürliche Wasseraufnahme und -abgabe des Pergaments einschränkt, wenngleich ebenfalls ein zusätzlicher weichender Effekt besteht. Auf diese Weise möchte er den natürlichen Reaktionen des Pergaments auf Feuchtigkeitsschwankungen entgegenwirken. Dazu wird das Pergament wie folgt behandelt (Viñas 1987: 196):

- Mechanische Oberflächenreinigung und eventuelle Pigmentkonsolidierung (beides wird nicht näher beschrieben)
- Bad in 70%igem Ethanol (die Dauer des Bades hängt vom einzelnen Blatt ab und kann mehrere Stunden betragen). Hierdurch sollen drei Effekte erzielt werden: a) Reinigen der Oberfläche, b)

¹⁴ Polyethylenglykol (PEG): je nach Molekulargewicht farblose, viskose, hochsiedende Flüssigkeit (bis zu einem MG von 600) oder farbloses, wachsartiges Produkt. PEG ist in Wasser, Alkoholen, Ketonen und Estern gut löslich, unlöslich dagegen in Alkanen. PEG wird hergestellt durch kationische oder anionische Polymerisation von Ethylenoxid (Willmes 1993: 561); PEG ist pH-neutral, besitzt ein gutes Penetrationsvermögen, ist unempfindlich gegenüber mikrobiellem Befall (Viñas 1987: 196)

¹⁵ Die Methode wurde bereits 1975 von Viñas beschrieben (Viñas 1975: 108- 114, vgl. Bibliographie im Kapitel 8)

Quellung und damit Erweichung der Hautfasern, wodurch die Penetration des PEG verbessert wird, c) Knicke, Falten und Verwerfungen können beseitigt werden

- Bad in PEG 200 oder 400. Das Produkt (hier PEG zur Synthese der Firma Merck, Darmstadt) wird dabei ohne Verdünnung verwendet. Das Pergament verbleibt bis zum Stadium vollständiger Transparenz im Bad. Dies kann sogar Wochen (!) dauern.
- Nach Erreichen der Transparenz wird das Blatt aus dem Bad genommen und überschüssiges PEG mit Hilfe von Löschkartons und einem Rollenquetscher abgenommen. Die endgültige Trocknung findet zwischen Löschkarton unter leichtem Druck statt. Dieser Prozess dauert mehrere Tage, wobei das Pergament seine Opazität zurückerlangt.

Bansa (1982: 277) hat die Methode in einer eigenen Versuchsreihe getestet und kommt zu dem vorläufigen Schluß, daß der Nutzen dieser Behandlung als gering einzuschätzen ist und nachteilige Effekte nicht auszuschließen sind. Dazu gehören insbesondere die Empfindlichkeit mancher Tinten und Farben gegenüber PEG und die Möglichkeit des Wiederaustropfens des PEGs bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Ferner hat sich der weichende Effekt als sehr gering erwiesen und abgebauten Pergamenten konnte keine Stabilität verliehen werden. Auch blieben die natürlichen Reaktionen des Pergaments auf Feuchtigkeitsschwankungen, worin nach Viñas die Hauptaufgabe einer PEG-Behandlung liegt, nach den Erfahrungen Bansas unverändert.

Neuere Untersuchungen von Chahine und Rottier (1995: 83 ff. und 1999: 104 ff.) an mit PEG behandeltem Leder und Pergament zeigten, daß sich dieses im Laufe seiner Alterung zersetzt und dabei Hydroperoxide und Aldehyde freisetzt. Folge davon sind zum einen ein oxidativer Abbauprozess des Kollagens durch Hydroperoxide und zum anderen eine diesem Prozess prinzipiell entgegengerichtete Zunahme von Quervernetzungen durch die gerbende Wirkung von Aldehyden. Dabei ist die Zunahme von Quervernetzungen der bestimmende Vorgang (Chahine und Rottier 1999: 104). Zwar konnten die Versuche von Chahine und Rottier noch nicht alle Fragen beantworten, so blieb z.B. ein unerwartet ungünstiges Verhalten behandelter Leder und Pergamente gegenüber Säuren ungeklärt, doch läßt die Zunahme von Quervernetzungen und die im Zuge der Alterung einsetzende gerbende Wirkung des PEG die Erwartung zu, dass solchermaßen behandelte Pergamente erneut zu verspröden drohen.

Petersen¹⁶ hat PEG in einem weiteren Zusammenhang verwendet. Eine bei einem Hochwasser schwer wassergeschädigte Pergamentdruckschrift, eine Ausgabe des Theuerdank aus der Mitte des 16. Jahrhunderts, die zur Restaurierung in die Werkstatt der Herzog- August- Bibliothek, Wolfenbüttel gegeben wurde, weist nach einer früheren Behandlung eine ausgesprochen starke Transparenz auf, so dass durch jeweiliges Durchscheinen der Gegenseite der Text praktisch unlesbar ist. Hinzu kommen starke Deformierungen und Schrumpfungen, die sich eindeutig auf Trocknungsversuche mit Hitze einwirkung zurückführen lassen, sowie bei einigen Blättern mikrobieller Befall. Ziel der Restaurierung war es, die Transparenz und die Deformierungen zu reduzieren und das originale Blattformat weitgehend wieder herzustellen, ohne dabei den typischen Pergamentcharakter vollständig einzubüßen. Untersuchungen des Studiengangs für Buchrestaurierung an der Nikolaus Kopernikus Universität, Torn/ Polen haben gezeigt, dass sich durch eine PEG- Behandlung die Transparenz bei solcherart beschädigten Pergamenten vollständig reduzieren lässt¹⁷. Dabei werden

¹⁶ Petersen, D.E., Leiter der Abteilung Erhaltung der Herzog- August- Bibliothek Wolfenbüttel, *Persönliche Mitteilung*, Februar 2000.

¹⁷ Herrn Petersen wurden bei einem Besuch in Torn einige derart behandelte Objekte gezeigt.

die Blätter wie bei der von Viñas beschriebenen Methode (vgl. Kap. 3.6, S. 15) in PEG getränkt. Laut Petersen verliert das Pergament dabei jedoch vollständig seinen Charakter in Bezug auf Oberflächenbeschaffenheit, Griff und optischem Eindruck, weswegen er die Methode in abgewandelter, indirekter Form verwendet. Diese ist in einen Rhythmus von drei Arbeitstagen eingeteilt, und kann hier nur kurz erläutert werden:

1. Tag: 7 Stunden Befeuchtung der Blätter zwischen feuchten Baumwolltüchern¹⁸ und anschließendes vorsichtiges Reinigen der Oberfläche.
2. Tag: Ansetzen eines Gemischs aus PEG 200 und PEG 400 im Verhältnis 1:1. Dieses Gemisch wird wiederum im Verhältnis 1:1 in Wasser gelöst. Nun werden Baumwolltücher mit einer bestimmten Menge des Gemisches gleichmäßig getränkt und die Pergamente bleiben dann 24 Stunden zwischen diesen Tüchern.
3. Tag: Die Pergamente werden für einige Zeit zwischen feuchte Löschkartons gelegt, die mit Wasser, Isopropanol und einer Zugabe von Calciumhydroxid getränkt sind. Auf diese Weise wird die in das Pergament eingebrachte Menge des PEG reduziert und die Blätter verlieren dadurch ihre nach der Behandlung erhaltene Klebrigkeit. Im Anschluss daran erfolgt die Trocknung unter Spannung, wodurch auch starke Deformierungen weitgehend reduziert werden können.

Das Ziel der Restaurierung konnte mit dieser Behandlung erreicht werden. Der Text ist wieder weitgehend lesbar und die Blätter besitzen wieder annähernd ihr originales Format. Jedoch weisen einige Blätter trotz Aufbewahrung unter Gewicht unerwartete Verwerfungen in den Randbereichen auf. Es ist nicht ganz eindeutig, ob diese sich durch eine Nachbehandlung dauerhaft beseitigen lassen oder ob damit zu rechnen ist, dass sie bei einer normalen Lagerung wieder eintreten werden.

3.7 Glycerin

W. Wächter (1987: 182) empfiehlt zum Glätten verspannter Pergamente die Verwendung von Glycerin, weil damit auf ein anschließendes Spannen verzichtet werden kann. Dazu trinkt er Filterkarton in einer Lösung von Wasser, Alkohol und Glycerin zu je gleichen Teilen. Diesen lässt man abtropfen, schichtet ihn abwechselnd mit trockenen Filterkartons und in einer Presse kann die Lösung nun alle Filterkartons durchdringen. Diese werden erneut abwechselnd mit trockenen Filterkartons geschichtet und in die Presse gegeben. Auf diese Weise erhält man gleichmäßig leicht gefeuchtete Filterkartons. Zwischen zwei dieser feuchten Filterkartons wird ein Pergamentblatt gelegt und im Stapel ein bis zwei Stunden beschwert. Danach werden die Blätter gerichtet, wieder zwischen die feuchten Filterkartons gelegt und über Nacht in eine Presse gegeben. Dabei wird zur Reduzierung der Feuchtigkeit zwischen zwei feuchte Filterkartons je ein trockener gelegt. Die Trocknung findet am nächsten Tag zwischen trockenen Filterkartons in der Presse statt.

Stankiewicz (1996: 66) empfiehlt eine Oberflächenreinigung mit einer Wasser- Ethanol- Harnstoff-Lösung (50 g Harnstoff in 1 Liter Ethanol 50%) bei Zugabe einiger Tropfen Glycerin. Diese helfe den Wasseraustausch im Pergament bei Feuchtigkeitsschwankungen zu regulieren und verleihe diesem zusätzlich Flexibilität.

Belaya (1969-70/1: 25) gibt zu bedenken, dass Glycerin die Hygroskopizität von Pergament um 150- 200% erhöhen könne, wodurch es klebrig und die Schimmelfähigkeit erhöht wird.

¹⁸ Diese sind im Buchbindereifachbedarf unter der Handelsbezeichnung Molton[®] erhältlich.

3.8 Sonstige Methoden

Neben den in Kap. 3.1- 3.7 beschriebenen Methoden, die möglicherweise größere Verbreitung gefunden haben, werden in der Literatur noch weitere Methoden beschrieben, die sich keiner der oben angeführten Gruppen zuordnen lassen.

Feindt (1976: 289) empfiehlt für das Weichen von Pergamenten mit leichten Trockenschäden das Hinterkleben mit Filmoplast P[®] und ein kurzes Einpressen bei geringem Druck in einer Heihsiegel- presse bei 40- 50°C. Allerdings ist die Beschreibung nicht ganz eindeutig und könnte auch derart ausgelegt werden, das vormalig mit Filmoplast P hinterklebte und versprödete Pergamente durch diesen Prozess erweicht werden können.

Etwas kurios erscheint folgende Methode, die in einem Artikel 1960 erwähnt wird (Anon 1960: 131): „*Einem Bericht in DFW 7. Jg (1959), S.97, entnehmen wir folgenden Auszug: Pressenach- richten zufolge haben die Mönche von Monte Olivetto in ihrem Kloster unter der Leitung von Ma- rion Pinzutti, Professor am Istituto del Libro in Rom, ein Laboratorium eingerichtet, in dem sie vergilbte und beschädigte Pergamente behandeln. Sie regenerieren das seit Jahrhunderten tote Pergament dem Vernehmen nach durch Einspritzen von Vitamin B. Die Wirkung soll frappant sein. Das Pergament wird wieder glatt wie die junge Haut- Zur Behandlung von Papier dienen die Vi- tamine P und PP. Die Mönche haben sehr viel zu tun. Aus aller Welt treffen bei ihnen illustre Kranke ein, und man möchte wünschen, dass die modernen Heilmittel keine späteren Nachschäden hervorrufen.*“

Thamm (1974: 178) verwendet zum Trennen verblockter Pergamentblätter und zum Weichen ver- hornter Pergamente zwei verschiedene Lösungen, die entweder mit einem breiten Pinsel aufgetra- gen oder mit einer Injektionsspritze in einen Buchblock eingespritzt werden. Einzelne Substanzen sind dem Autor zum Teil unbekannt:

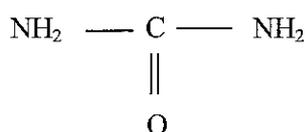
Lösung 1 (für leicht geschädigte Objekte)	Lösung 2 (für schwer geschädigte Objekte)
- 100 ml Roßkastanienpräparat Aescusan [®] (7 Pillen gelöst in dest. Wasser)	- 50 ml Roßkastanienpräparat Aescusan [®] (7 Pillen Aescusan [®])
- 100 ml Hoevenolbad	- 1000 ml „Anfaserflüssigkeit“, die sich wie folgt zusammensetzt: 4000ml Ethanol, 50ml
- 100 ml destilliertes Wasser (ggf. mit satt gelöstem Borax)	satt gelöstes Nipagin [®] , 20ml Thymol in E- thanol gelöst, 1000ml dest. Wasser, 2-3
- 100 ml Konservierungsmittel (stark oder schwach)	Teelöffel Borax
- 100 ml Alkohol	- 3000 ml Alkohol
(man kann eventuell Walrat zugeben)	- 1000 ml Konservierungsmittel (stark)

4 Harnstoff als Reagens in der Pergamentrestaurierung

4.1 Literaturübersicht

4.1.1 Harnstoff (alle Angaben, sofern nicht anders angegeben: Willmes 1993: 306/ 7)

Harnstoff, auch Carbamid, Kohlensäurediamid oder Carbamidsäureamid (Jakubke und Karcher 1999: 45), ist das Diamid der Kohlensäure mit der allgemeinen Formel:



Als natürliches Endprodukt des Eiweißstoffwechsels wird Harnstoff von allen Säugetieren mit dem Urin ausgeschieden. Die erste synthetische Herstellung von Harnstoff gelang Wöhler im Jahre 1828 durch Eindampfen einer Ammoniumcyanat-Lösung. Heute wird er durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Ammoniak gewonnen:

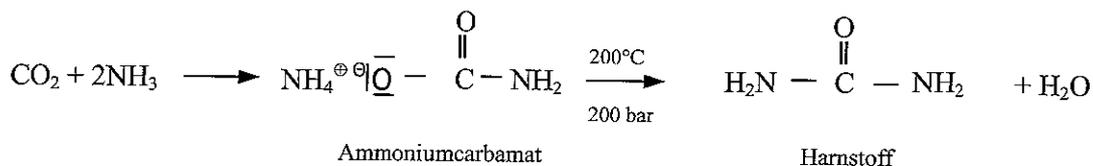


Abb. 9: Harnstoffumsetzung mit Ammoniak (aus Willmes 1993: 306)

Harnstoff bildet aus Wasser ausfallend farb- und geruchlose, lange, dünne, prismenförmige Kristalle, die bei 20°C zu 1000 gL⁻¹ in Wasser löslich sind, bei 100°C sogar zu über 7000 gL⁻¹. In Methanol ist Harnstoff mit 210 gL⁻¹ und in Ethanol mit 50 gL⁻¹ bei 20°C deutlich geringer löslich. Löslich ist er ebenfalls in Glycerin (Gangolli 1999: 561), in Chloroform oder Diethylether jedoch praktisch unlöslich. Die wässrige Lösung von Harnstoff reagiert neutral. Im Vakuum ist Harnstoff sublimierbar (Falbe und Regitz 1989: 1730).

Mit einigen Säuren bildet Harnstoff schwer lösliche Salze, wie Harnstoffnitrat mit Salpetersäure oder Harnstoffoxalat mit Oxalsäure. Diese Reaktionen können auch dem qualitativen Nachweis von Harnstoff dienen (Jakubke und Karcher 1999: 45). Weitere wichtige Reaktionen des Harnstoffs finden mit Paraffinen und Alkoholen statt. Mit Alkanen, die mehr als fünf C-Atome besitzen, bildet er spezifische, kristalline Einschlussverbindungen, die vor allem technische Bedeutung haben. Mit Alkoholen bildet er Urethane (Jakubke und Karcher 1999: 45). Urethane stellen Verbindungen dar, die gleichzeitig Amid- und Estercharakter besitzen (Mortimer 1987: 531). Wie sich diese Reaktion in der Pergamentrestauration auswirkt, wenn Harnstoff z.B. in alkoholischen Systemen appliziert wird, kann in dieser Arbeit nicht untersucht werden, doch ist diese Frage sicherlich von großem Interesse für weitere Untersuchungen.

Ferner kann Harnstoff mit Aldehyden und Ketonen in Kondensationsreaktionen zu verschiedenen Verbindungen, darunter auch Imidazol- und Pyrimidin-Derivate, reagieren. Reaktionen zwischen Carbonsäurederivaten und Harnstoff führen zu Ureiden. (Falbe und Regitz 1989: 1730).

Beim Erhitzen in wässriger Lösung wird Ammoniumcarbonat gebildet. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren oder Laugen wird Harnstoff dabei hydrolytisch in Ammoniak und Kohlendioxid gespalten (Jakubke und Karcher 1999: 45).

Beim trockenen Erhitzen auf ca. 150°C zerfällt Harnstoff in der sogenannten Biuret-Reaktion zu Ammoniak und Kohlendioxid und es bildet sich Cyanursäure und Biuret. Die sogenannte Biuret-Reaktion dient sowohl als Nachweis für Harnstoff als auch für Proteine (Banik 1995/2: 23):

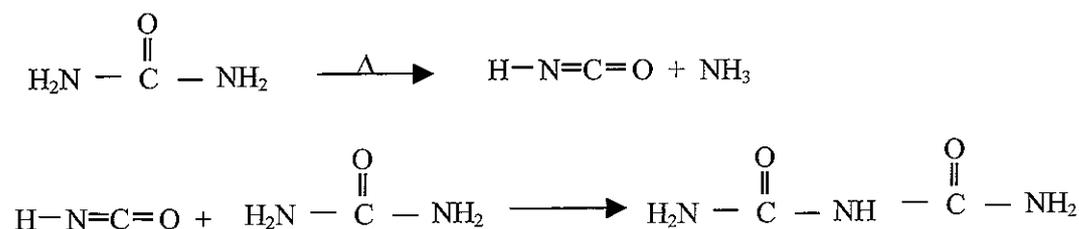


Abb. 10: Biuret- Reaktion (aus: Willmes 1993: 306)

Verwendung findet Harnstoff vor allem als Stickstoffdünger und als Eiweißfuttermittel. Daneben wird er zur Herstellung von Harnstoff- Formaldehyd- Harzen und als Zwischenprodukt zur Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen, Leimen, Kosmetika, Textilhilfsmitteln, Herbiziden und Stabilisatoren benötigt (Jakubke und Karcher 1999: 45).

Harnstoff: physikalisch chemische Daten	
Schmelzpunkt	132,7°C
Dichte	1,335 gcm ⁻³
Molare Masse	60,06 g mol ⁻¹
Löslichkeit in Wasser (bei 20°C)	1000 gL ⁻¹
Löslichkeit in Wasser (bei 100°C)	7000 gL ⁻¹
Löslichkeit in Methanol (bei 20°C)	210 gL ⁻¹
Löslichkeit in Ethanol (bei 20°C)	50 gL ⁻¹

Tab. 3: Harnstoff- allg. Daten allg. Daten

4.1.2 Der Einfluss von Harnstoff auf Pergament- Kenntnisstand der Restaurierungsfachliteratur

Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, wird Harnstoff mindestens bereits seit Anfang der 1960er Jahre in der Restaurierung zum Weichen von verhorntem Pergament eingesetzt. Die erste dem Autor bekannte Erwähnung über die Verwendung von Harnstoff als weichendes Reagens steht in einem Artikel über die Schimmelbekämpfung in der Lenin National Bibliothek, Moskau (Beljakova und Kozulina 1961: 200). Dort wird die Behandlungsmethode allerdings nicht eingehender beschrieben. Festgehalten wird lediglich, dass Harnstoff das Wachstum von Schimmel auf Pergament bei Behandlungskonzentrationen von über 20% begünstige. Ein häufig verwendeter Zusatz von Spermacetin¹⁹ hingegen vermindere die Schimmelbeständigkeit des Pergaments.

Genauer beschrieben wird die Methode Ende der 1960er Jahre in zwei Artikeln von Belaya.²⁰ Dort beschreibt sie die Behandlungsmethodik (Belaya 1969-70/ 2: 49- 51, vgl. Kap. 3.5), die Verände-

¹⁹ Walrat, häufig synthetisch (vgl. Kap. 3.3, S. 13)

²⁰ Die Artikel erschienen erstmals im Jahr 1961 in russischer Sprache und wurden 1969 ins Englische übersetzt.

nung der mechanischen Eigenschaften des Pergaments nach Behandlung mit verschiedenen Reagenzien, darunter auch Harnstoff (Belaya 1969-70/ 1: 26, 31- 39), sowie den Einfluß einer Harnstoffbehandlung auf bestimmte physikalisch- chemische Eigenschaften des Pergaments (Belaya 1969-70/ 1: 36).

Bei den Untersuchungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften hält Belaya fest, dass eine Behandlung mit einer 10%igen alkoholischen Harnstofflösung (10g Harnstoff auf 90ml 50%igen Ethanol) und einer anschließenden Fettung mit einer 2%igen Spermaceti- Emulsion²¹ eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften alter Pergamente bewirke²². Untersucht wurden vier verschiedene Pergamente: ein modernes Ziegenpergament, ein Einbandpergament (Kalb) aus dem 17. Jahrhundert, ein Schreibpergament („vellum“, also vermutlich Kalb) aus dem 17. Jahrhundert sowie ein Einbandpergament (Schwein) aus dem 18. Jahrhundert. Hierzu führt sie Messungen in Bezug auf Dimensionsveränderung, Reißfestigkeit, Dehnfähigkeit und Elastizität durch, wobei die Meßmethoden aus dem Artikel im Einzelnen nicht nachzuvollziehen und die Proben nicht immer alle den gleichen Behandlungen unterzogen worden sind. Gemessen wurden die genannten Eigenschaften der Proben nach einer Lagerung unter nicht näher beschriebenen Raumbedingungen von 12 bzw. 18 Monaten und zusätzlich beim modernen Ziegenpergament und dem Einbandpergament (Kalb, 17.Jh.) nach einer sich anschließenden künstlichen Lichtalterung von 10 Stunden UV- Bestrahlung mit einer Quecksilber Quartz Lampe PRK- 2. Abschließend hält Belaya fest, daß eine wie oben beschriebene Behandlung bei alten Pergamenten zu keiner Abnahme der Reißfestigkeit, allerdings zu einer Erhöhung der Dehnfähigkeit und der Elastizität führt, sofern eine kombinierte Behandlung mit einer 10%igen Harnstofflösung und einer 2%igen Spermaceti- Emulsion durchgeführt wurde. Daraus schließt sie auf einen eindeutigen Gewinn für die mechanischen Eigenschaften des Pergaments nach einer solchen Behandlung.

Diese Schlussfolgerung ist mit einer gewissen Skepsis zu betrachten, da andere Fragen von entscheidender Bedeutung nicht abschließend ausgewertet werden. So bezieht Belaya z.B. keine Stellung zu beobachteten Dimensionsveränderungen. Diese führt sie zwar in den Tabellen auf, addiert dann aber ein Schrumpfen in der Länge mit einer Ausdehnung in der Breite der Probe und ermittelt daraus den Mittelwert, so dass sie insgesamt keine signifikante Dimensionsveränderungen festhalten kann (Belaya 1969-70/ 1 Table 1-7) und diese in ihren Auswertungen auch nicht berücksichtigt. Auf diese Weise stellt man eine Zunahme der Länge einer Probe in Faserrichtung²³ nach einer Behandlung mit einer 10%igen Harnstofflösung um 7,1 % nicht sogleich fest (Belaya 1969-70/ 1: 31, Table 3). Die Proben sind außerdem mit lediglich einem Quadratzentimeter sehr klein, so dass die Dimensionsveränderungen ohnehin schwer zu beobachten gewesen sein dürften.

An weiterer Stelle findet man bei einer mit einer 10%igen alkoholischen Harnstofflösung und 2%igen Spermaceti- Emulsion behandelten Probe eine Zunahme der Dehnfähigkeit entlang der Faserrichtung um 73,8% (Belaya 1969-70/ 1: 35, Table 7). Bei einer größeren Probe oder gar ei-

²¹ Belaya (1969-70/ 2: 50) gibt die Herstellung der Emulsion wie folgt an:

1. 20g Spermaceti (vgl. Fußnote 8, Seite 13) in 100ml Benzol lösen
2. 10ml dieser Lösung mit 90 ml von 96%igem Ethylalkohol

²² Belaya beschreibt an dieser Stelle nicht die Art der Applikation der Harnstofflösung. In einem weiteren Artikel (Belaya 1969-70/ 2: 51) spricht sie jedoch von einem großzügigen Auftrag der Harnstofflösung nach einer Reinigung mit destilliertem Wasser und anschließender Trocknung mit 96%igem Alkohol. Es darf wohl davon ausgegangen werden, daß die Behandlung hier gleich verlief.

²³ Die Fasern der tierischen Haut sind nicht willkürlich angeordnet, sondern weisen Haupttrichtungen auf. Haines (1999: 9) zeigt in einer anschaulichen Darstellung diese Hauptausrichtungen.

nem Original könnte man daher wohl von einer ungewollt extremen Zunahme der Flexibilität und Weichheit ausgehen. Auch hier wieder addiert sie die deutlich niedrigere Zunahme der Dehnfähigkeit entgegen der Faserrichtung mit der Zunahme der Dehnfähigkeit entlang der Faserrichtung und erhält dann im Durchschnitt einen weniger frappierenden Anstieg.

Ferner äußert sie sich in ihrer Schlussbetrachtung auch nicht zu eventuell erzielter Transparenz oder einer Veränderung der Oberfläche, die in späteren Veröffentlichungen angesprochen werden (Yusopova 1980: 51).

Von großem Interesse sind einige Ergebnisse in Bezug auf die Behandlung von Pergament mit Harnstoff ohne anschließende Fettung mit Spermaceti-Emulsion, die im Text von Belaya zwar nicht diskutiert werden, die aber aus den Tabellen 1-7 hervorgehen. Dort zeigt sich nämlich bei allen Messungen der Proben mit Ausnahme nach der Lichtalterung eine Abnahme der Elastizität nach Ablauf von 12- 18 Monaten im Vergleich zu den unbehandelten Proben. Der vor allem gewünschte Effekt der Zunahme der Elastizität lässt sich nach Belayas Erkenntnissen offensichtlich nur durch die kombinierte Behandlung erzielen.

Gezielte Untersuchungen zum Einfluss und Verhalten von Spermaceti auf Pergament (mögliche Verbräunungen, Vernetzungen etc.) liegen nach Kenntnis des Verfassers allerdings nicht vor und wären noch durchzuführen. Zu untersuchen wäre auch, ob für das von Belaya verwendete Lösungsmittel Benzol Alternativen gefunden werden können, da Benzol in hohem Maße toxisch und gesundheitsgefährdend ist.²⁴ Die Verwendung von Benzol ist nach heutigen Arbeitsschutzvorschriften auszuschließen, da sowohl für den/ die RestauratorIn während der Behandlung, als auch für die BenutzerInnen bei nicht vollständiger Abdampfung des Lösungsmittels nach der Behandlung eine erhebliche gesundheitliche Gefahr besteht. Im Falle von alternativen Lösungsmitteln müsste ebenfalls untersucht werden, wie diese gegebenenfalls mit dem eingebrachten Harnstoff reagieren, da dieser z.B. mit Alkanen mit mehr als fünf C- Atomen kristalline Einschlussverbindungen bilden kann (vgl. Kap. 4.1.1, S. 18).

In Bezug auf physikalisch- chemische Veränderungen hält Belaya fest, dass das harnstoffbehandelte Pergament keine negativen Veränderungen durchlaufe. Laut einer nicht genannten Quelle haben histologische Untersuchungen am Central Scientific Institute of the Leather Industry (Ort und Datum unbekannt) ergeben, „*that the structure of collagen binding or viscosity becomes clearer after processing with urea and the fibres swell to a certain extent*“ (Belaya 1969-70/ 1: 36), wobei nicht näher erläutert wird, was darunter zu verstehen ist. Aus dieser Aussage schlussfolgert Belaya jedenfalls, dass die Kollagenfasern keinen Schaden nehmen. Als weiteren Beweis für diese Aussage führt sie an, dass nach einer Harnstoffbehandlung keine Hydroxyproline, deren Anwesenheit eine Zerstörung von Kollagen indizieren soll, durch eine colorimetrische Untersuchung nachgewiesen werden konnten²⁵.

Die eigentliche Wechselwirkung zwischen Harnstoff und Kollagen sieht Belaya (1969-70/ 1: 27) darin, daß Harnstoff einzelne Polypeptidketten voneinander trennt und den Abstand zwischen ihnen vergrößert. Dadurch könnten Verhärtungen reduziert und Deformierungen beseitigt werden. Wie

²⁴ MAK: 0.5ppm; Kategorie III A1 der cancerogenen Arbeitsstoffe

²⁵ Belaya verwendet hier den Begriff *oxiprolin*, welcher in der heutigen Nomenklatur durch Hydroxyprolin ersetzt ist. Es wurde also ein Aminosäure- Nachweis nach Neumann und Logan (1950) durchgeführt, der für 4- Hydroxyprolin kein positives Ergebnis zeigte. Damit wäre der Nachweis erbracht, daß keine Spaltung des Kollagenmoleküls durch Harnstoff stattgefunden hat.

dieser Vorgang verläuft, erläutert sie nicht. Die dazu angegebene Quelle (Zaides 1958) konnte vom Autor nicht überprüft werden.

Des weiteren hält Belaya fest, dass sich der pH des Pergaments nach der Harnstoffbehandlung nicht verändert habe. Diese Aussage wird auch von Yusopova und Dobrusina und Visotskite (1980: 61 und 1994: 209) bestätigt. In beiden Publikationen wird nicht beschrieben, wie der pH bestimmt wurde.

Besonders eingehend untersucht Belaya (1969-70/ 1: 25) die Veränderung der Hygroskopizität von Pergament nach der Behandlung mit Harnstoff bzw. mit Harnstoff und Spermaceti- Emulsion. Andere Reagenzien, die bis dato in der Pergamentrestaurierung eingesetzt wurden, wie z.B. Glycerin, führten nach der Behandlung zu einer 150- 200%igen Steigerung der Aufnahmefähigkeit von Wasser, wodurch das Pergament klebrig und schimmelfähig wurde. Nach einer Harnstoffbehandlung bleibt eine solche Steigerung ihren Untersuchungen zufolge aus. In der Feuchteammer bei 57%, 67% und 82 % r.F. lag die Aufnahmefähigkeit von Wasser sowohl bei ausschließlich mit Harnstoff behandeltem Pergament als auch einem kombiniert mit Harnstoff und Spermaceti- Emulsion behandeltem Pergament unter der Aufnahmefähigkeit eines unbehandelten Pergaments²⁶. Nach einer Lagerung von sechs Monaten unter natürlich schwankenden Bedingungen im Magazin (55- 75 % r.F.) zeigte sich bei den ausschließlich mit Harnstoff behandelten Proben wiederum eine Abnahme der Hygroskopizität im Vergleich zu den unbehandelten Proben, während kombiniert behandelte Proben leichte Zunahmen von 1- 2,7% aufweisen. Aus diesen Ergebnissen zieht Belaya die Schlussfolgerung, dass Harnstoffbehandlungen keine negativen Auswirkungen auf die natürlichen hygroskopischen Eigenschaften des Pergaments haben.

Da vor allem mittelalterliche Pergamente häufig illuminiert sind, wurde auch der Einfluss von Harnstoff auf Tinten und typische Pigmente der Buchmalerei untersucht. Belaya (1969-70/ 1: 47) konnte dabei keine negativen Folgen erkennen. Allerdings räumt sie ein, dass manche Farben, die nicht genauer bezeichnet werden, einen Abklatsch auf einem aufgelegten Filterkarton abgegeben haben und empfiehlt daher das Zwischenlegen von paraffiniertem Papier während der Trocknung. Yusopova (1980: 60) weist hierzu darauf hin, daß bei glatten Papieren während des Preß- und Trockenvorganges eine erhöhte Gefahr des Transparentwerdens für das Pergament besteht.

Yusopova (1980: 59) beschreibt den Vorgang des Glättens und Weichens von Pergament mit Hilfe von Wasser oder Harnstofflösungen als Absorptionsvorgang, bei dem das Pergament Wasser aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaft, die es durch seine hohe Oberflächenenergie erhält, aufnimmt. Auf welche Weise der Harnstoff dabei aufgenommen wird, beschreibt sie nicht. Allerdings vermutet sie, dass Harnstoff zu einer partiellen hydrolytischen Spaltung von Kollagen führen kann, da sie in einigen nicht näher beschriebenen Fällen einen deutlichen Substanzverlust an behandelten Pergamenten und eine Veränderung der Oberflächenstruktur, die sich in einer Erhöhung der Porosität äußerte, feststellen konnte (Yusopova 1980: 59 und 61).²⁷ Weiter vermutet sie, dass dieser hydrolytische Abbau von Pergament das Trennen verblockter Blätter erst ermögliche. Untersuchungen zur Erhärtung dieser Vermutungen wurden nicht von ihr durchgeführt.

In den von Yusopova beschriebenen Untersuchungen ging es vor allem darum, festzustellen, wie bei der Restaurierung von Pergament eine Transparenz nach einer Glättbehandlung vermieden

²⁶ Messungen der Hygroskopizität erfolgten über eine Gewichtszunahme in % (Belaya 1969-70/ 1: 25)

²⁷ Die von Yusopova bezeichnete Harnstoffbehandlung bezieht sich auf die Anwendung nach Belaya (1969-70/ 2)

werden kann und wann diese im Behandlungsprozess überhaupt eintritt. Dabei konnte sie feststellen, dass eine Badbehandlung von Pergament, wie sie Belaya (1969-70/ 2: 51) für besonders verhornte Blätter vorschlägt, zu einer 1,5 bis 2fachen Erhöhung der Transparenz²⁸ führt, wobei alkoholische Harnstofflösungen zu noch höherer Transparenz führen als rein wässrige Systeme (Yusopova 1980: 61). Die bekannte Gefahr der Transparenzerzeugung durch zu hohen Druck (Wächter 1958: 19 und Quandt und Newman 1994: 9), erhöht sich noch mehr nach der Verwendung einer 5-10%igen Harnstofflösung, auch wenn diese nicht im Bad, sondern mit einem Pinsel o.ä. aufgetragen wurde (Yusopova 1980: 60). Dies ist auch der Fall, wenn nach ihrer Ansicht besonders geeignete Zwischenträgermaterialien verwendet werden, wie z.B. eine Kombination aus *Kapron*, *Broadcloth*²⁹ und Filterpapier. Diese Beobachtung führt Yusopova (1980: 61) ebenfalls auf einen möglichen hydrolytischen Abbau und strukturelle Veränderungen des Pergaments zurück.

Wie Belaya kommt auch Yusopova zu dem Schluss, dass Harnstoffbehandlungen keine Veränderungen an der Dimension oder an der Hygroskopizität von Pergament verursachen. Hierzu führt sie allerdings weder eigene Untersuchungen noch andere Quellen an. Allerdings fügt sie hinzu, dass eine allein in einer Feuchteammer durchgeführte Behandlung zu einer dauerhafteren Weichung von Pergament führe, da das Pergament die so erhaltene Feuchtigkeit besser behalten könne. Auch diese Beobachtungen werden nicht weiter belegt (Yusopova 1980: 61). Zusammenfassend kommt Yusopova aufgrund ihrer Beobachtungen zu dem Ergebnis, dass die Verwendung von Harnstoff, wobei sie von einer mindestens 5%igen Lösung ausgeht, nur zum Trennen verblockter Pergamente anzuraten sei, die ohnehin bereits durch Alterungserscheinungen transparent geworden seien, da für alle anderen Fälle eine reine Feuchtigkeitsbehandlung einfacher, leichter und sicherer durchzuführen sei (Yusopova 1980: 61).

Erst 1989 unternehmen Řehák et al. den Versuch, auch chemische Veränderungen am Pergament nach der Anwendung einer Harnstofflösung näher zu beschreiben, da Harnstoff aus der Chemie als Denaturierungsmittel für Proteine bekannt ist (Řehák et al 1989: 191)³⁰. Dabei unterscheiden sich ihre Untersuchungen von denen Belayas und Yusopovas vor allem in der Berücksichtigung einer möglichen Veränderung der Schrumpfungstemperatur (Řehák et al 1989: 194 ff). Sie konnten nach einer Badbehandlung mit einer 5 bzw. 25%igen alkoholischen Harnstofflösung (50g/ 250g Harnstoff in 950ml/ 750ml 50%igem Ethanol) keine Veränderung der Schrumpfungstemperatur in Bezug auf die Referenz nachweisen, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Die Meßmethode zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur wird nicht näher beschrieben.

²⁸ Nachgewiesen durch photometrische Messungen (Yusopova 1980: 60)

²⁹ Diese Materialien sind nicht näher bekannt.

³⁰ Der Text erschien in tschechischer Sprache und wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. Josef Hanuz, Nationalarchiv der Slowakei, Bratislava, als Kurzfassung ins Englische, sowie von Herrn Aram Ter-Akopov, freiberuflicher Restaurator in Berlin, vollständig ins Deutsche übersetzt.

Konzentra- tion (in %)	Schrumpfungstemperatur (°C)			
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Ø
0	62,5	62,0	62,5	62,3
5	63,0	62,5	62,5	62,7
25	63,0	62,0	62,5	62,5

Tab. 4: Einfluss von Harnstoff auf die Schrumpfungstemperatur von Pergament
(aus: Řehák et al. 1989: 195, Tab. 3)

Da Harnstoff auch bei einer 25%igen Konzentration keine Herabsetzung der Schrumpfungstemperatur provozierte, gehen Řehák et al. davon aus, dass sich auch die mechanischen Eigenschaften des Pergaments nicht verschlechtern werden. Zur Erhärtung dieser Annahme führen sie in Anlehnung an die Experimente von Belaya Untersuchungen zur Änderung der Zugfestigkeit, des Dehnungsverhaltens und der Flexibilität durch. Hierbei kommen sie im Prinzip zu denselben Ergebnissen wie Belaya, denn auch bei einer 25%igen Harnstofflösung hat sich keine Abnahme der Zug- oder der Torsionsfestigkeit³¹ ergeben, und sowohl die Dehnfähigkeit als auch die Flexibilität nehmen mit steigender Harnstoffkonzentration zu, wobei eine 5%ige Lösung zu keiner wesentlichen Erhöhung der Flexibilität führt (Řehák et al 1989: 196). Diese Ergebnisse beziehen sich auf ein modernes Ziegenpergament, das für die Modellversuche verwendet wurde. Dieselben Versuche an historischen Pergamenten und an künstlich gealterten modernen Pergamenten³² hingegen ergeben keine verwertbaren Ergebnisse. Die Resultate waren nach Angaben der Autoren so indifferent, dass sich keine eindeutigen Tendenzen ableiten ließen (Řehák et al 1989: 197).

Ergänzend zu diesen Versuchen wurden von Řehák et al. (1989: 198 ff.) noch Festigkeitsprüfungen bei wechselnder Zug- und Biegebelastung durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass eine Badbehandlung mit einer 5%igen Harnstofflösung zu einer Verbesserung der Belastbarkeit des Pergaments führt. Noch bessere Festigkeitsergebnisse können durch eine kombinierte Harnstoff- Spermaceti- Behandlung erreicht werden.

Abschließend empfehlen Řehák et al. aufgrund der Ergebnisse ihrer Untersuchungen für das Weichen von Pergament eine Behandlung mit 5% Harnstoff und 2% Spermaceti- Emulsion. Negative Nebenerscheinungen können sie aufgrund ihrer Untersuchungen nicht ableiten.

1994 setzen sich Dobrusina und Visotskite noch einmal ausführlich mit der Wirkung von Harnstoff auf Pergament auseinander. Durch ihre Experimente versuchen sie ebenfalls zu zeigen, ob Harnstoff, eingesetzt als weichendes Reagens, eine destruktive Wirkung auf die Pergamentstruktur hat oder nicht. Hierzu prüfen sie, ob unmittelbar nach einer Behandlung mit einer 10%igen wässrigen, wässrig-alkoholischen oder alkoholischen Harnstofflösung³³ oder auch erst nach einer

³¹ Torsion: Drehung um die eigene Längsachse

³² Für die künstliche Alterung fand eine Begasung mit HCl- Dämpfen statt. In 3 Zyklen von je 200 min mit je 7 Tagen Unterbrechung wurden die Proben einer HCl- Atmosphäre ausgesetzt. Angaben über die Konzentration der Atmosphäre (in ppm) machen Řehák et al. nicht.

³³ Appliziert wurden die Lösungen durch eine „remote moistening technique“ (Dobrusina und Visotskite 1994: 209), also vermutlich über Löschkarton o.ä.

künstlichen Alterung³⁴ Transparenz oder Deformierung des Pergaments entstehen. Transparenz und Deformierungen wurden von den Autorinnen als Kriterien herangezogen, da sich ihrer Ansicht nach der natürliche, alterungsbedingte Abbau von Pergament genau in diesen beiden Eigenschaften zeige (Dobrusina und Visotskite 1994: 209). Auch ein möglicher hydrolytischer Abbau des Pergaments müßte sich nach Ansicht der Autorinnen in zunehmender Transparenz bemerkbar machen (Dobrusina und Visotskite 1994: 211).

Die Messungen zur Transparenz über einen Reflexionsfaktor ergaben keine signifikanten Veränderungen bei den mit einer alkoholischen 10%igen Harnstofflösung behandelten Proben gegenüber einer mit Ethanol behandelten Referenzprobe. Bei den in wässrigen oder wässrig-alkoholischen Systemen behandelten Proben hingegen zeigten sich bereits deutliche Zunahmen der Transparenz. Daraus schließen die Autorinnen, daß in alkoholischen Systemen applizierter Harnstoff auch im Laufe einer natürlichen Alterung keine Transparenz beim Pergament erzeugen werde (Dobrusina und Visotskite 1994: 210/ Tab. 3 und 211). Nach der oben genannten Hypothese, daß ein hydrolytischer Abbau von Pergament Transparenz bewirke, kann also der Schluß gezogen werden, daß auch kein hydrolytischer Abbau des Pergaments durch eine alkoholische Harnstoffbehandlung stattfindet.

Erhärtet wird diese Aussage nach Ansicht der Autorinnen durch Festigkeitsproben mit Hilfe eines Scherfestigkeitsmeßgerätes³⁵, die Rückschlüsse auf die interfibrillären Bindungskräfte zuließen (Dobrusina und Visotskite 1994: 211). Hier stellen die beiden Autorinnen keine deutliche Abnahme der Festigkeit nach drei Tagen künstlicher Alterung bei den in alkoholischen bzw. wässrig-alkoholischen Harnstofflösungen behandelten Proben in Bezug auf die alkoholbehandelte Referenzprobe fest. Nach acht Tagen Alterung ist sogar eine Zunahme der Festigkeit zu beobachten. Bei der in wässriger Harnstofflösung behandelten Probe ist bereits nach drei Tagen künstlicher Alterung eine stetige Abnahme der Festigkeit zu beobachten.

Aufgrund dieser Beobachtungen kommen Dobrusina und Visotskite (1994: 212 und 218) zu dem Schluß, daß das Lösungsmittel der Harnstofflösung eine entscheidende Rolle für das Alterungsverhalten behandelter Pergamente spielt, und daß alkoholisch oder wässrig-alkoholisch applizierte Lösungen im Gegensatz zu rein wässrig applizierten Harnstofflösungen zu keiner negativen Veränderung der Kollagenstruktur führen.

Zusätzlich unternehmen Dobrusina und Visotskite erneut den Versuch, die Wirkung von Harnstoff über eine Veränderung des pH zu zeigen (vgl. Yusopova 1980: 61 und Kap. 4.1.2, S. 23). Da dieser aber bei unbehandelten und behandelten Proben sowohl unmittelbar nach der Applikation der jeweiligen Lösungen, als auch nach der künstlichen Alterung relativ stabil in einem Bereich von pH 7 bis pH 8,4 bleibt, kommen die Autorinnen zu dem Schluß, daß der pH kein Maßstab für eine Veränderung des Pergaments durch Harnstoff sein kann (Dobrusina und Visotskite 1994: 209 und 210/ Tab. 1).

³⁴ Die künstliche Alterung wird folgendermaßen beschrieben: „Thermal wet artificial ageing was performed at a temperature of $80 \pm 2^\circ\text{C}$ in hermetically sealed glass tubes.“ Angaben über die Luftfeuchtigkeit in der Glasröhre und über eine eventuell alternierende Durchführung der Alterung werden nicht gemacht. Messungen erfolgten jeweils nach 3, 8 und 22 Tagen Alterung

³⁵ Scherfestigkeit: *Festigkeit eines auf Scherung beanspruchten Gegenstandes*, wobei unter Scherung die *Verformung eines elastischen Körpers ohne Volumenveränderung durch in Richtung der Seitenflächen wirkende tangentielle Kräfte* verstanden wird (dtv Brockhaus Lexikon, Bd. 16, F.A. Brockhaus GmbH, Mannheim und Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co.KG, München 1989: 107 ff.). Zur Art der Messung werden keine weiteren Angaben gemacht.

Dobrusina et al. (1999: 253) untersuchen den Einfluß verschiedener Behandlungen auf die Oberflächenstruktur von Pergament. Verglichen werden Wasser, Ethanol und eine 10%ige alkoholische Harnstofflösung, die jeweils mit einem Wattebausch aufgetragen wurden. Alle Proben werden mit der jeweiligen Lösung gefeuchtet und anschließend auf die gleiche Weise in einer typographischen Presse zwischen Filterpapier und Pappen getrocknet. Dieser Versuch zeigte, daß sich die Oberflächentruktur harnstoffbehandelter Pergamente am meisten verändert hat, wobei Linien und Schriftzüge flacher wurden. Nach Ansicht der Autorinnen soll Harnstoff aufgrund dieser Beobachtung nicht angewendet werden. Allerdings wurde nicht bedacht, die Methode der Trocknung zu verändern. Die unterschiedlichen Behandlungsmethoden müssen das Pergament unterschiedlich stark quellen, was bei der Trocknung berücksichtigt werden muß. Stärker gequellte Fasern vertragen sicherlich nur geringeren Druck. Es bleibt also zu untersuchen, ob nicht durch Veränderung der Trocknung bessere Ergebnisse auch für harnstoffbehandelte Proben zu erreichen wären.

Außer in den vier aufgeführten Arbeiten, die sich sehr umfangreich mit der Wirkung von Harnstoff auf Pergament auseinandersetzen, wird diese Thematik noch an mehreren anderen Stellen kurz, dann aber meist sehr kritisch, diskutiert, wobei häufig eingehendere Untersuchungen fehlen. Ursula Dreiholz, Restauratorin in Sanaa/ Jemen, führt mehrfach an, dass das Pergament nach einer Harnstoffbehandlung seinen spezifischen Charakter verliere, glänzend und transparent würde und dass „*chemisch gesehen, (...) ein irreversibles synthetisches Material*“ entstehe (Dreiholz 1991: und 1998: 376). Für die ersten beiden Aussagen führt sie eigene Erfahrungen an, ohne jedoch die gesamte Behandlungsmethode (Applikation, Konzentration, Trocknung, Druck etc.) genauer zu beschreiben, während sie bezüglich der These, Pergament werde bei einer Harnstoffbehandlung oberflächlich in einen Kunststoff verwandelt, auf eine mündliche Mitteilung Gerhard Moogs, Lederinstitut Reutlingen, verweist, der diese Aussage bestätigen könne. Allerdings werden von ihr weder Untersuchungen durchgeführt noch Literaturangaben gemacht.

Peter Hallebeek, Central Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschap, Amsterdam³⁶ antwortet in einem Interview auf die Frage, ob Harnstoff unbedenklich zum Weichen und Entspannen von Rohhaut („*rawhide*“) verwendet werden kann, dass „*urea softens in the beginning, but then it attracts moisture and simple tanning results. The object does harden again*“ (Hallebeek in Kerschner 1984: 87). Eigene Untersuchungen oder Literaturangaben dazu werden auch hier nicht angeführt.

Im Parchment Conservation Catalogue (Quandt und Newman 1994: 26) wird darauf hingewiesen, dass Pergament nach einer Harnstoffbehandlung dunkel werden könne (Quandt 1993). Es geht aber nicht genau daraus hervor, wie die Behandlung des Pergaments mit Harnstoff erfolgte und in welcher Weise die Nachdunklung stattfand.

Im CL Amsterdam konnte im Jahr 1994 bei der Untersuchung kristalliner Ablagerungen auf der Delfter Stadtcharta von 1246 festgestellt werden, dass es sich dabei um ein nicht näher bestimmtes Harnstoff- Derivat handelt (Hofenk de Graaff et al. 1994: 2³⁷). Die Stadtcharta wurde im Jahre 1978/ 79 restauriert, wobei laut den Untersuchungen von 1994 u.a. Harnstoff und ein Polyvinylacetat- Klebstoff verwendet worden sind. Eine genauere Analyse der Kristalle wurde nicht vorgenommen, jedoch vermuten Hofenk de Graaf et al., dass der Harnstoff eine Verbindung mit der aus

dem Polyvinylacetat freigewordenen Essigsäure eingegangen ist. Ferner konnte bei der Stadtcharta eine deutliche Nachdunklung festgestellt werden. Ob diese auch in Zusammenhang mit der Harnstoffbehandlung zu sehen ist, geht aus dem Untersuchungsbericht nicht hervor.

Aufgrund der angeführten Untersuchungen des CL Amsterdam könnte man vermuten, dass auf Pergament angewendeter Harnstoff keine chemische Verbindung mit dem Kollagen eingeht, da er sonst nicht in der Lage sein dürfte, auszukristallisieren. Dies stünde dann im Widerspruch zu der Aussage Ursula Dreiholzes, Pergament würde bei einer Harnstoffbehandlung irreversibel in ein synthetisches Material umgewandelt (Dreiholz 1991: und 1998: 376), wozu eine chemische Bindung notwendig wäre. Gleichzeitig ist ein solches Auskristallisieren aber auch ein Indiz dafür, dass Harnstoff seine eigentliche Aufgabe als weichmachendes Reagens während der natürlichen Alterung verlieren kann, indem er an die Oberfläche wandert und damit nicht mehr im Faserverbund vorhanden ist. Damit ließe sich eine möglicherweise erneut eintretende Versprödung erklären, die von Yusopova (1980: 61) und Hallebeek (in Kerschner 1984: 87) beschrieben werden. Dabei besteht auch die Möglichkeit, dass eine Auskristallisierung erst bei einem Harnstoffüberschuss stattfindet. Da im Restaurierungsprotokoll der Delfter Stadtcharta im Widerspruch zu den Analyseergebnissen keine Harnstoffbehandlung erwähnt wird, und die analytischen Untersuchungen keinen Aufschluss über eine möglicherweise verwendete Konzentration geben können, kann man an dieser Stelle keine Korrelation zwischen Konzentration und Auskristallisierung ziehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einigen RestauratorInnen eine Umfrage zum Thema Harnstoff in der Pergamentrestaurierung durchgeführt.³⁶ Die Fragen richteten sich vor allem nach der persönlichen Erfahrung mit Harnstoff, und welche Beobachtungen dabei gewonnen werden konnten. Die Antworten fallen im Schnitt sehr ähnlich aus. Es herrscht eine weit verbreitete Skepsis gegenüber dieser Methode des Weichens, wobei sich die meisten RestauratorInnen vorstellen können, dass sie für extrem hitze- oder brandgeschädigte Pergamente durchaus eine Alternative sein kann. In der Regel lassen sich aber alle Probleme durch kontrolliertes Feuchten lösen. Negative Beobachtungen konnten nur in drei Fällen gemacht werden. Dabei handelt es sich jeweils um eine erneute Versprödung und/ oder um Kristallisation an der Oberfläche. Die Angaben über verwendete Konzentrationen schwankten in diesen Fällen zwischen drei und zehn Prozent.

In der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz findet Harnstoff in wässrigen oder wässrig- alkoholischen Lösungen in Konzentrationen von maximal 3% für das Weichen extrem verhornter oder versprödeter Pergamente bereits seit Jahren Einsatz. Fälle von Nachdunklung, erneuter Versprödung oder Migration und Kristallisation an der Oberfläche konnten bislang dabei nicht beobachtet werden. Der sogenannte Papst- Kaiser- Rotulus (Hdschr. 143 Päpste und Kaiser um 900, Rheinfranken 1431-1433, im Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz), eine ca. sechseinhalb Meter lange Pergamentrolle, wurde bei der Restaurierung im Jahre 1988 über die gesamte Fläche rückseitig mit einer 3%igen alkoholischen Harnstofflösung behandelt. Der Autor dieser Arbeit hatte Gelegenheit, die Rolle genauer zu betrachten. Sofern ein Vergleich mit

³⁶ CL Amsterdam, heute Instituut Collectie Nederland (ICN), Amsterdam

³⁷ Unveröffentlichter Untersuchungsbericht (CL- rapport 94/ 164). Der Bericht wurde freundlicherweise von Frau Dr. J. Hofenk de Graaf, Instituut Collectie Nederland, Amsterdam, zur Verfügung gestellt.

³⁸ Die Umfrage und alle erhaltenen Antworten finden sich im Anhang 2. Aufgrund der kleinen Anzahl befragter RestauratorInnen kann die Umfrage zwar nicht repräsentativ sein, doch zeigen sich bereits Tendenzen, die hier diskutiert werden können. Der Anhang 2 ist in der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut, einzusehen.

den Vorzustandsphotos eine vollständige Beurteilung zulässt, konnten dabei keine negativen Veränderungen festgestellt werden. Die Abbildungen 11 und 12 zeigen in Detailaufnahmen den heutigen Zustand der Rolle:

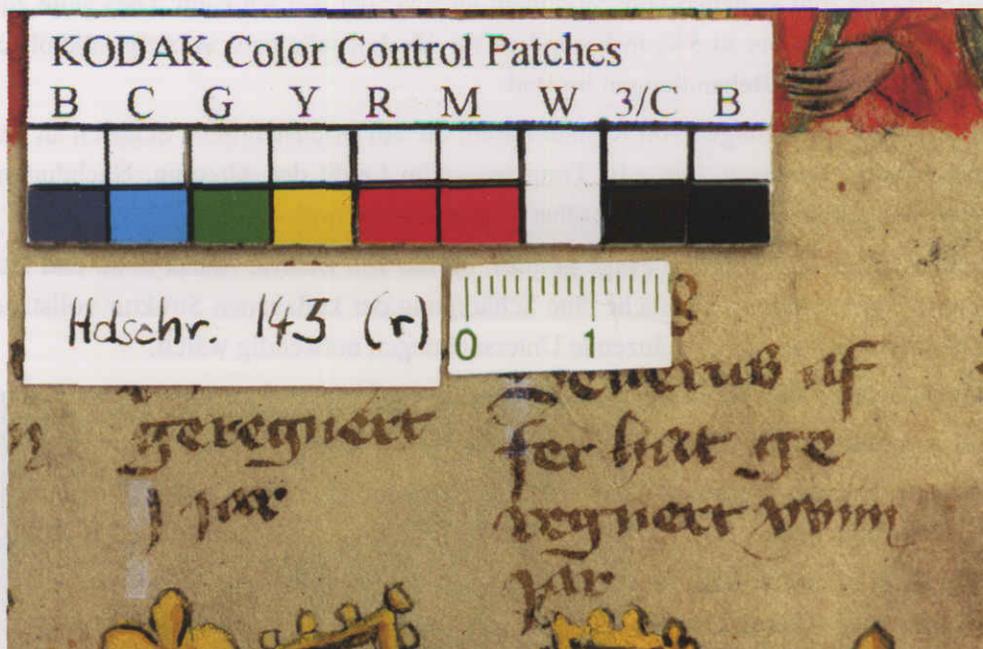


Abb. 11: Detail der Hdschr. 143 recto (Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz) 12 Jahre nach einer Behandlung mit einer 3%igen Harnstofflösung. Der Auftrag erfolgte rückseitig mit einem Wattebausch.

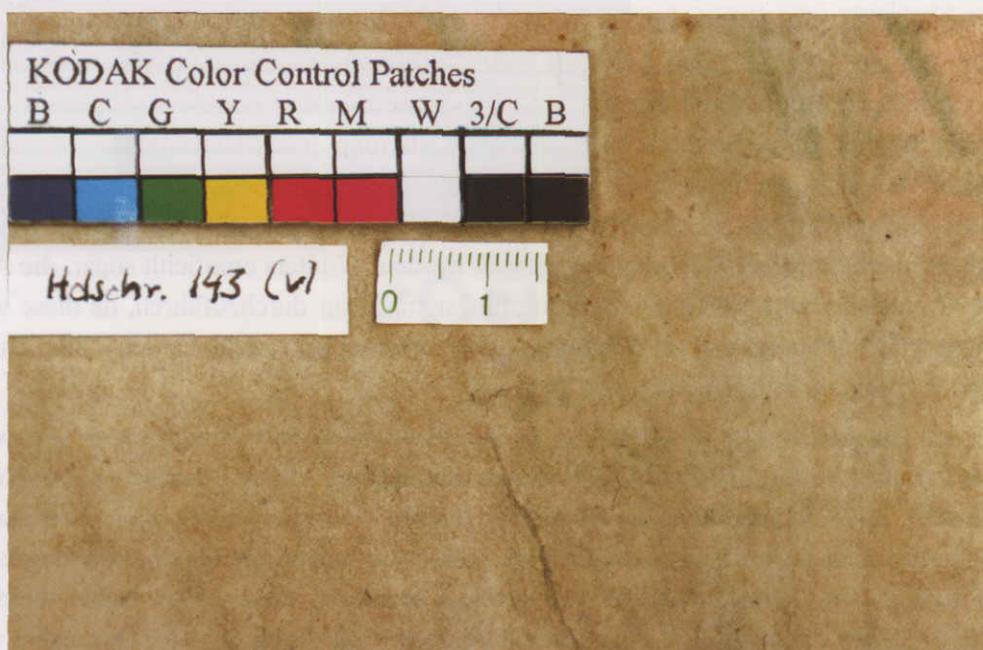


Abb. 12: Detail der Hdschr. 143 verso (Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz) 12 Jahre nach einer Behandlung mit einer 3%igen Harnstofflösung. Der Auftrag erfolgte rückseitig mit einem Wattebausch.

4.1.2.1 Auswertung und Diskussion

Belaya, Řehák et al. sowie Dobrusina und Visotskite kommen nach Abschluss ihrer sehr umfangreichen Arbeiten im Prinzip übereinstimmend zu dem Schluss, dass Harnstoff ohne Schädigung der kollagenen Struktur zum Weichen von Pergament angewendet werden kann. Dies gelte zumindest für Konzentrationen von bis zu 5%, insbesondere für alkoholische bzw. wässrig-alkoholische Systeme und auch für längere Behandlungen im Bad.

Trotzdem gibt es Beobachtungen von Restauratoren, die auf offensichtliche Schäden an der Struktur des Pergaments hinweisen, wie z.B. Transparenz im Laufe der Alterung, Nachdunklung, erneute Versprödung oder Veränderung der Oberflächenstruktur (vgl. 4.1.2, S. 27).

Diese Beobachtungen haben zu der Frage geführt, ob die von Belaya, Řehák et al. und Dobrusina und Visotskite durchgeführten Versuche eine Schädigung der kollagenen Struktur vollständig ausschließen können, oder ob nicht ergänzende Untersuchungen notwendig wären.

Am ehesten anfechtbar sind die Ergebnisse der angeführten Untersuchungen aus zwei Gründen:

- a) aufgrund der jeweils gewählten künstlichen Alterung
- b) aufgrund des Vergleichs physikalischer Eigenschaften mit der chemischen Stabilität des Pergaments

Die von Řehák et al. durchgeführte Alterung scheint in keiner Weise repräsentativ für eine vergleichbare natürliche Alterung zu sein, weil die Proben in der HCl- Atmosphäre einer tatsächlich chemisch reaktiven Substanz ausgesetzt waren. Da Harnstoff mit mineralischen Säuren isolierbare Salze bilden kann (Willmes 1993: 206, vgl. Kap. 4.1.1, S. 18), ist davon auszugehen, daß sich unter den gegebenen Bedingungen Harnstoffchlorid gebildet hat. Nach dieser Art der Alterung liegt im Pergament ein anderes Produkt vor und demzufolge wurde nach der Bedampfung der Einfluss von Harnstoffchlorid auf die Schrumpfungstemperatur getestet und nicht von Harnstoff. Noch entscheidender ist aber, dass Säuren selbst denaturierend auf Proteine wirken (Lehninger et al. 1994: 201 und Timár- Balázs 1995: 61) und damit auch die Schrumpfungstemperatur von Kollagen herabsetzen, so daß der Einfluß von Harnstoff kaum noch bestimmbar gewesen sein dürfte. Ebenso grundsätzlich fraglich ist die Methode der künstlichen Alterung in den Untersuchungen von Dobrusina und Visotskite. Da die Schrumpfungstemperatur von neuen, modernen Pergamenten in etwa bei 50- 60°C anzusiedeln ist (Chahine und Rottier 1999: 152), sollte eine künstliche Alterung sicherlich nicht oberhalb dieser Temperatur angesetzt werden. Wouters empfiehlt sogar, die Alterung um ca. 20°C unter der zu erwartenden Schrumpfungstemperatur durchzuführen, da diese während der Alterung weiter abnimmt und im Versuchsverlauf selber nicht erreicht werden sollte, um so den zu messenden Effekt nicht zu beeinflussen³⁹.

Außer bei den Untersuchungen von Řehák et al., bei denen die Schrumpfungstemperatur als Untersuchungskriterium hinzugezogen wird, verwenden die anderen Autoren durchweg rein physikalische Parameter, um Aussagen über die chemische Stabilität von Pergament nach einer Harnstoffbehandlung Aussagen zu treffen. Diese Untersuchungen in bezug auf Flexibilität, Zugfestigkeit, Torsionsfestigkeit usw., sind sicherlich von großem Interesse, lassen aber keinen eindeutigen Rückschluss auf den chemischen Zustand des Pergaments zu. Auch die von Dobrusina und Visotskite herangezogenen Parameter Transparenz und Deformierungen erlauben nach Ansicht des

³⁹ Dr. Jan Wouters, Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium/ Institut Royal du Patrimoine Artistique (KIK/ IRPA), Brüssel, *Persönliche Mitteilung*, März 2000

Autors keinen Rückschluss darauf, da beide Faktoren ganz entscheidend über den Trocknungsprozess beeinflusst werden können. Bei beiden Schadensbildern scheint daher viel eher eine rein physikalische Veränderung der Pergamentstruktur Ursache zu sein, als eine chemische Veränderung des Kollagens.

4.1.3 Der Einfluss von Harnstoff auf Kollagen- Kenntnisstand aus der Chemie und der Ledertechnologie

Relativ unberücksichtigt bleiben in der Restaurierungsliteratur Vorgänge, die bei der Reaktion zwischen Harnstoff und Kollagen ablaufen, welche aber wichtig sind für das Verständnis des Einflusses von Harnstoff auf Pergament. Lediglich Řehák et al. gehen eingehender auf Untersuchungen von Gustavson aus dem Jahre 1960 über die Temperaturabhängigkeit des Aufbrechens von Wasserstoffbrücke in Kollagen durch Harnstoff und über den Einfluss von Harnstoff auf die Schrumpfungstemperatur von Kollagen ein (vgl. Kap. 0).

Sehr ausführlich werden diese Vorgänge in der Ledertechnologie und in der Chemie beschrieben, da die Kenntnis der Reaktionsabläufe bei der Proteindenaturierung für beide Wissenschaftszweige von großer Bedeutung ist, wenngleich die exakten Reaktionsabläufe bis heute noch nicht vollständig geklärt sind (Stroth 1980: 1; Stryer 1983: 28 und Mizuno und Kazunori 1994: 1262).

In der Ledertechnologie wird Harnstoff sowohl als Enthaarungsmittel (Gustavson 1949: 162), als auch, in anderen Modifikationen, als Gerbstoffhilfsmittel (Herfeld 1961: 22 und Ullmanns 1978: 142, vgl. Kap. 4.1.4, S. 38) verwendet.

In der Chemie findet Harnstoff als Denaturierungsmittel für Proteine Verwendung. Dies ist von besonderem Interesse, da durch Beobachtung von Denaturierungsvorgängen Erkenntnisse über Aufbau, bestimmte Eigenschaften und Funktionen von Proteinen gewonnen werden können (Burk und Greenberg 1930: 197, Kauzmann 1959: 1, Lehninger 1994: 201). Unter Denaturierung eines Proteins wird in diesem Zusammenhang der Vorgang verstanden, bei dem sich die räumliche Anordnung der Polypeptidketten des Proteins ändert und von der geordneten nativen Form in eine zufällige, ungeordnete Form übergeht (Kauzmann 1959: 2, Stryer 1983: 28). Es kommt zu einer zufälligen Umgestaltung oder einem vollständigen Verlust der Tertiärstruktur des Proteins (Lehninger 1994: 201). Dabei führt die Denaturierung zu einer radikalen Veränderung charakteristischer Eigenschaften des Proteins, wie Abnahme der Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln⁴⁰, sowie zum Verlust seiner ursprünglichen Funktion und biologischen Aktivität (Kauzmann 1959: 17, Gustavson 1956: 18, Lehninger 1994: 201). Eine Denaturierung von Proteinen kann neben Harnstoff auch durch Wärme, extreme pH- Werte, verschiedene Detergenzien und einige organische Lösungsmittel wie Aceton oder Alkohol erzeugt werden. Je nach Eingriff in die dreidimensionale Struktur kann sie dabei irreversibel oder auch reversibel verlaufen (Lehninger 1994: 201).

Viele der im folgenden besprochenen Versuche und Erkenntnisse beziehen sich auf lösliche Proteine, wie Ovalbumin oder Ribonuklease, die sich von Kollagen sowohl in der Länge der Molekülkette als auch im strukturellen Aufbau sehr unterscheiden. Daher lassen sich die Ergebnisse nicht immer unmittelbar auf Kollagen und damit auf Pergament übertragen. Dennoch gibt es eine Reihe

⁴⁰ Grundsätzlich werden zwei Arten von Proteinen unterschieden: faserförmige Proteine, die als Gerüstsubstanz von Haaren, Nägeln, Krallen (Keratine), Haut, Bindegewebe (Kollagen) oder Muskeln (Myosin) vorkommen, und globuläre Proteine, die in Enzymen und Transportproteinen vorkommen. Während Faserproteine in Wasser in der Regel unlöslich sind, können globuläre Proteine wasserlöslich sein, wenn sie einen hohen Anteil von Aminosäuren mit polaren Gruppen enthalten (Streitwieser et al. 1994: 1002)

von grundlegenden Erkenntnissen, die auch für die Anwendung von Harnstoff in der Pergamentrestaurierung von Interesse sind.

Erstmals beobachtet wird die denaturierende Wirkung des Harnstoffs auf Proteine von Limbourg (1887: 303 zitiert in Spiro 1900: 192): „*Legt man einen Froschschenkel in starke Harnstofflösung, so wird er sulzig, lässt sich leichter zerdrücken, die Sehne ist unschwer abzuziehen. Man erhält eine schleimige, fadenziehende, bei geringem Erwärmen in Wasser lösliche Masse. Es handelt sich vielleicht um einen katalytischen Vorgang. Schwefelharnstoff zeigt dieselbe Wirkung, dagegen nicht salpetersaurer oder oxalsaurer Harnstoff, welche nur eine geringe Löslichkeit besitzen.*“ Etwas später hat er auch die Löslichkeit von Fibrin und die Nichtkoagulierbarkeit von Hühnereiweiß in Harnstoff beobachtet (Limbourg 1889: 450). Letztere Beobachtung wurde dann von Spiro (1900: 191) etwas genauer untersucht. Er konnte dabei feststellen, dass der Gerinnungspunkt von Hühnereiweiß durch Hitze mit steigender Harnstoffkonzentration ebenfalls steigt, bis schließlich bei einer 10%igen Harnstofflösung keine vollständige Koagulation mehr stattfindet. Bereits koaguliertes Eiweiß kann durch Harnstoff wieder in Lösung gebracht werden.

Burk und Greenberg (1930: 197) führen an, dass Harnstoff für viele Proteine, unabhängig von ihrer Klasse, eine starke Lösungskraft besitzt, ohne allerdings dabei chemisch zu reagieren. Die Wirkung des Harnstoffs beruhe allein auf physikalischen Wechselwirkungen.

Katz und Weidinger (1933: 85ff.) stellen zum ersten Mal eine Messreihe über den Einfluss verschiedener lyotroper⁴¹ Substanzen, darunter auch Harnstoff, auf die Schrumpfungstemperatur von Hautkollagen, in diesem Fall luftgetrocknetes Corium aus einer Rinderhaut, auf. Bei ihren Messungen werden 2g schwere, ausgestanzte Stücke der Rindshaut zunächst über Nacht in 10 cm³ der zu testenden Lösung gequollen. Anschließend wird die Schrumpfungstemperatur jeweils in 90 cm³ derselben Lösung bestimmt. Sie gilt als erreicht, wenn eine 10%ige Schrumpfung eingetreten ist. Dabei können sie feststellen, dass die Schrumpfungstemperatur mit steigender Harnstoffkonzentration deutlich abnimmt. Die entsprechenden Schwefelverbindungen mit einer hydrophilen Gruppe, im Falle des Harnstoffes der Thioharnstoff, senken dabei die Schrumpfungstemperatur deutlich stärker, als die Sauerstoffverbindungen.

Anfinsen macht Anfang der 1950er Jahre die Entdeckung, dass sich durch Harnstoff und β -Mercaptoethanol denaturierte Ribonuklease wieder renaturiert und ihre ursprüngliche Form und Funktionalität zurückgewinnt, wenn sie von den denaturierenden Reagenzien befreit wird (Stryer 1983: 29). Er führte dies darauf zurück, dass „die Hydrogensulfid des denaturierten Enzyms durch Luft-sauerstoff oxidiert worden waren, wodurch sich das Enzym spontan wieder in seine katalytisch aktive Form faltete.“ (Anfinsen zitiert in Stryer 1983: 29). Prinzipiell ist eine Denaturierung durch Harnstoff also renaturierbar, was daran liegt, dass alle Informationen, die dazu benötigt werden, die dreidimensionale Struktur eines Proteins festzulegen, bereits in der Aminosäuresequenz definiert sind (Stryer 1983: 29). Diese wird demnach durch Einwirkung von Harnstoff nicht verändert.

Diese Ergebnisse können von Kauzmann et al. (1953: 5139) weitgehend durch optische Rotationsuntersuchungen an Ovalbumin⁴² und Serumalbumin⁴³ bestätigt werden. Sie gelangen durch ihre Untersuchungsmethode, die dazu geeignet ist, bereits sehr geringe Strukturveränderungen in einem

⁴¹ lyotrop: spezielle, flüssigkristallartige Ausrichtung von Teilchen in einem Lösungsmittel

⁴² Lösliches Protein im Eiklar (Lehninger 1994: 201)

⁴³ Albumine: in Blut, Milch und Eiweiß enthaltenen wasserlösliche Eiweißstoffe (Organische Chemie, H.P. Latscha, H.A. Klein, Springer Vlg, Berlin Heidelberg 1989)

Protein durch den Nachweis einer Veränderung der optischen Achse nachzuweisen⁴⁴, zu genaueren Erkenntnissen des Reaktionsablaufs zwischen Harnstoff und Proteinen. Sie können festhalten, dass konzentrierte Harnstofflösungen sehr direkt und genau lokalisiert auf Ovalbumin und Serumalbumin einwirken, wobei ihrer Meinung nach neben dem Aufbrechen von Wasserstoffbrücken noch weitere, hier nicht näher erläuterte Prozesse ablaufen. Während dieses Denaturierungsprozesses faltet sich das Protein auf und nimmt eine ungeordnete, zufällige Form an. Es zeigt sich, dass Serumalbumin deutlich leichter durch Harnstoff denaturiert wird, sich aber auch sehr leicht nach dialytischer Entfernung des Harnstoffes wieder renaturiert, während Ovalbumin nicht renaturierbar ist. Dies führen Kauzmann et al. (1953: 5171 f.) auf die unterschiedliche Anzahl der Disulfid- und der Thiolgruppen zurück. Serumalbumin enthält 18 Disulfid-Gruppen, Ovalbumin lediglich zwei. Die große Anzahl der Disulfid-Gruppen im Serumalbumin ist im nativen Zustand des Proteins dafür verantwortlich, dass dieses nicht so stark gefaltet ist, und der Harnstoff so leichteren Zugang in die Proteinstruktur hat. Im denaturierten Zustand sorgen die beiden Hälften der Disulfid-Gruppen für eine stabilere entfaltete Form der denaturierten Polypeptidketten, so dass diese leicht wieder zueinander finden können, was beim Ovalbumin nicht der Fall ist. Ob eine Renaturierung von Kollagen, das im Gegensatz zu den hier untersuchten Proteinen eine helikale Struktur besitzt, möglich wäre, lässt sich an dieser Stelle nicht rückschließen.

In mehreren Versuchen konnte nach einer Proteindenaturierung durch Säuren, Harnstoff oder enzymatische Prozesse ein Volumenverlust von mehreren hundert Millilitern pro 100g festgestellt werden (Kauzmann 1959: 16). Kauzmann (1959: 16/ 17) versucht dies durch einen Verlust von Hohlräumen in der Proteinstruktur zu erklären und durch das Aufbrechen von Salzbrücken und von hydrophoben Bindungen in exothermer Reaktion, so dass eine große Anzahl ungesättigter, potentieller Bindungspunkte entstehen. Durch die räumliche Nähe denaturierter Moleküle könnte es so zu neuen, intermolekularen Bindungen kommen, wobei sich die räumliche Struktur vollständig ändert.

Bruning und Holtzer (1961: 4866 und Stroth 1980: 1) können aufgrund des Nachweises einer Erhöhung der Critical Micelle Concentration (CMC)⁴⁵, die auf eine Schwächung hydrophober Wechselwirkungen hindeutet, erstmals experimentell einen Einfluss auf hydrophobe Bindungen von Proteinen durch Harnstoff nachweisen. Auch Gordon und Jencks (1962: 47) kommen nach optischen Rotationsuntersuchungen zu dem Schluß, daß bei der Denaturierung von Serumalbumin durch Harnstoff das Aufbrechen hydrophober Bindungen eine wesentliche Rolle spielt. Finch et al. vermuten aufgrund ihrer Differential Scanning Calorimetry (DSC)⁴⁶-Untersuchungen, dass Harnstofflösungen mit einer Konzentration von über 2M zum Aufbrechen aller hydrophoben Bindungen

⁴⁴ Aminosäuren sind optisch aktiv

⁴⁵ CMC: Proteine gehören zu den amphipathischen Verbindungen, d.h. sie besitzen sowohl polare als auch unpolare Teile. Die polaren Teile neigen in Wasser dazu sich zu lösen, da sie aufgrund ihrer hydrophilen Eigenschaften mit Wasser sehr gut wechselwirken können. Die unpolaren, hydrophoben Teile des Proteins hingegen zeigen die entgegengesetzte Tendenz und scharen sich zu sogenannten Micellen kugelförmig zusammen, um dem Wasser die kleinstmögliche hydrophobe Fläche zu bieten. Die Konzentration des Lösungsmittel, bei der die Micellenbildung eintritt, wird als CMC bezeichnet (Lehninger et al. 1994: 96 und Fox und Whitesell 1995: 635).

⁴⁶ DSC: Die hydrothermische Stabilität von kollagenem Material wird durch die Schrumpfung der Fasern bei einer bestimmten Temperatur charakterisiert, wenn sie in Wasser erhitzt werden. Dieses Verhalten kann auf zwei Arten bestimmt werden, durch die Schrumpfungstemperaturbestimmung (vgl. Kap. 4.2.1.1) und durch Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC erlaubt die Messung der Proteindenaturierung sowohl nach der benötigten Temperatur, als auch nach der Energie.

in Kollagen führen. Die Untersuchungen wurden an einer Fersensehne vom Rind durchgeführt (Finch 1972: 401).

Gustavson zeigt 1960, anknüpfend an die Versuche Katz und Weidingers von 1933 (vgl. S. 32), einen genaueren Zusammenhang zwischen der denaturierenden Wirkung von Harnstoff auf Hautkollagen und dem damit einhergehenden Einfluss auf die Schrumpfungstemperatur (Gustavson 1960). Er weist nach, dass eine Abnahme der Schrumpfungstemperatur durch Harnstoff sowohl von der Konzentration der Lösung als auch von der Behandlungstemperatur stark abhängig ist (Gustavson 1960: 564). Versuche, bei denen eine enthaarte, ungegerbte und wieder entkalkte Kalbshaut vierzehn Tage in konzentrierten Harnstofflösungen behandelt wurde, zeigen, dass 1-3M⁴⁷ Harnstofflösungen Hautkollagen bei Behandlungstemperaturen von unter 30°C in keiner nennenswerten Weise abbauen. Unter Abbau wird in diesem Zusammenhang verstanden, dass ein Teil des Hautkollagens, dessen Menge qualitativ ermittelt werden kann, in Lösung geht (Gustavson 1960: 566). Bei einer 3M Lösung geht nach 14 Tagen im Bad 1%, bei 4-8M Lösungen gehen nach derselben Zeit 2-5% Kollagen in Lösung. Die Schrumpfungstemperatur⁴⁸ sinkt auch bei einer 8M Lösung in keinem erheblichen Umfang. Die Messergebnisse Gustavsons gehen aus Tabelle 5 hervor:

	Harnstoffkonzentration in Mol/l (20°C)						
	0	1	2	3	4	6	8
Kollagenverlust in %	<1	<1	<1	1	2	3	5
T _s in °C	65	65	64	64	63	63	62

Tab. 5: Effekt einer 14tägigen Harnstoffbadbehandlung auf die Schrumpfungstemperatur (T_s) von Hautkollagen (Rohhaut) bei 20°C (aus Gustavson 1960: 566)

Erheblich unterschiedlich zeigen sich die Werte bei gleichen Konzentrationen, aber bei einer Behandlungstemperatur von 37°C. Bereits bei einer 2M Lösung und einer Behandlung von 72h sinkt die Schrumpfungstemperatur auf etwa 45°C, wohingegen Wasser derselben Temperatur die Schrumpfungstemperatur nur unwesentlich beeinflusst, so dass kein überwiegend hydrothermischer Vorgang vorliegen kann:

	Harnstoffkonzentration in Mol/l (37°C)			
	0	2	4	8
Kollagenverlust in %	2	~ 40	~ 80	~ 70
T _s in °C	62	~ 45	35 (gel)	< 40

Tab. 6: Effekt einer 72 h Harnstoffbadbehandlung auf die Schrumpfungstemperatur (T_s) von Hautkollagen (Rohhaut) bei 37°C (aus Gustavson 1960: 569)

⁴⁷ Harnstoff hat eine molare Masse von 60,062g (CON₂H₄ ⇒ (12,01+16+2x14,01+4x1,008)g). Eine 2M Lösung entspricht demzufolge einer 9,69%igen (g/g) Lösung (2x60,062g= 120,124g; diese werden in 879,876ml Wasser gelöst; die Dichte wurde bei dieser Berechnung vernachlässigt)

⁴⁸ Gemessen nach Auswaschen der Harnstofflösung

Neben diesen Untersuchungen, die Aufschluss über den Einfluss von Harnstoff auf die hydrothermische Stabilität von Hautkollagen geben, führt Gustavson weitere Untersuchungen durch, die Klarheit darüber verschaffen, welche Bindungen innerhalb des Kollagenmoleküls bei einer Behandlung mit Harnstoff aufgebrochen werden und in welcher Weise funktionelle Gruppen des Kollagens verändert werden (Gustavson 1960: 567).

Dazu verwendet er 0,1M Salzsäure, vegetabile Gerbstoffe (Wattle- Extrakt) und vier verschiedene kationische Lösungen von Chromsulfat bzw. Chromchlorid:

- I. 67%ige Lösung von saurem Chromsulfat: $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
- II. 67%ige Lösung von saurem Chromchlorid: $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$
- III. 33%ige Lösung von saurem Chromchlorid: $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$, enthält 32% kationische und 68% ungeladene Chromkomplexe
- IV. Natrium- Sulfito- Sulfato- Chromiat, enthält vorwiegend ungeladene und anionische Chromkomplexe

Durch die Aufnahme⁴⁹ der Salzsäure kann eine durch die Harnstoffbehandlung veränderte Reaktivität basischer Gruppen des Kollagens nachgewiesen werden. Die Fixierung vegetabiler Gerbstoffe zeigt eventuelle Veränderungen in der Fähigkeit nichtionischer Proteingruppen, Wasserstoffbrücken auszubilden. Die vier Chromverbindungen reagieren jeweils spezifisch mit a) den anionischen Carboxylgruppen, b) den nichtionischen Gruppen des Kollagens, die von Gustavson als Keto- Imid- Gruppen bezeichnet werden⁵⁰ (Gustavson 1960: 566 f.). Die Lösungen I. und II. haben kationischen Charakter und reagieren deshalb spezifisch mit den anionischen Carboxylgruppen des Kollagens. Mit frei werdenden Keto- Imid- Gruppen reagieren sie nicht. Die Lösungen III. und IV. reagieren hingegen mit freiwerdenden Keto- Imid- Gruppen.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den folgenden beiden Tabellen 7 und 8:

⁴⁹ Bestimmt durch Konzentrationsmessungen

⁵⁰ Der Begriff der Keto- Imid- Gruppen ist heute nicht mehr üblich und im chemischen Sinne auch nicht ganz korrekt (Dr. Ulrike Binder, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, *Persönliche Mitteilung*, März 2000). Gemeint sind damit die Wasserstoffbrücken zwischen dem N- gebundenen Wasserstoffatom jeder Peptidbindung und dem Carbonylsauerstoffatom der Aminosäure. Diese Bindungen sind verantwortlich für die Sekundärstruktur der Proteine (vgl. Kap. 2.1)

	Harnstoffkonzentration in Mol/l						
	0	1	2	3	4	6	8
% C ₂ O ₃ vom Kollagen fixiert							
I	9,2	9,1	9,1	9,2	9,2	9,4	9,4
II	7,0	7,2	7,1	7,2	7,3	7,4	7,6
III	10,3	10,1	10,2	10,3	10,4	10,6	10,6
IV	11,8	11,6	11,8	11,9	12,0	12,2	12,4
Aufnahme von 0,1N HCl in ml/ g Kollagen	9,2	9,2	9,1	9,2	9,1	9,2	9,2
% Gerbstoff vom Kollagen fixiert (Wattle-Extrakt)	38	37	38	38	37	38	39

Tab. 7: Effekt einer Harnstoffbehandlung bei 20°C auf die Reaktivität von Kollagen (Gustavson 1960: 566, 568)

	Harnstoffkonzentration in Mol/l			
	0	2	4	8
% C ₂ O ₃ vom Kollagen fixiert				
I	9,4	9,8	10,7	10,3
II	7,6	8,2	~10	9,1
III	11,0	15,7	~30	~28
IV	16,1	23,6	~55	~44
Aufnahme von 0,1N HCl in ml/ g Kollagen	9,2	~9,5	-	~9,5
% Gerbstoff vom Kollagen fixiert (Wattle-Extrakt)	40	~45	-	~70

Tab. 8: Effekt einer Harnstoffbehandlung bei 37°C auf die Reaktivität von Kollagen (Gustavson 1960: 569)

Gustavson folgert aus diesen Ergebnissen, dass eine Kollagendenaturierung durch Harnstoff erst bei einer Behandlungstemperatur von über 30°C bzw. bei Konzentrationen von über 4M Harnstoff stattfinden kann. Behandlungen unterhalb dieser beiden Größen führen zwar zu Quell- und Schrumpfungerscheinungen, die durch intensives Waschen aber wieder rückgängig gemacht werden können. Es finden demnach keine strukturellen Veränderungen des Kollagens statt, was durch die Fixierung der sechs verschiedenen Lösungen nach der Behandlung nachgewiesen wird, da sie sich nicht oder nur unerheblich von der Fixierung derselben Substanzen in der unbehandelten Haut unterscheiden (Gustavson 1960: 568).

Durch eine Behandlung in konzentrierten Harnstofflösungen bei einer Temperatur von 37°C hingegen kommt es zu erheblichen strukturellen Veränderungen des Kollagens. Gustavson deutet die

Zunahme der Fixierung der Chromkomplexe I. und II. dahingehend, dass bei der Denaturierung des Kollagens freie, reaktive Carboxylgruppen entstehen. Der Anstieg der Säurebindungskapazität zeige die Spaltung einiger $-\text{CO} \cdot \text{NH}-$ Gruppen an und die Fixierung der Chromkomplexe III. und IV. zeige das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken zwischen dem N- gebundenen Wasserstoffatom jeder Peptidbindung und dem Carbonylsauerstoffatom der Aminosäure (Gustavson 1960: 570).

Gustavson führt die festgestellte denaturierende Wirkung von Harnstoff auf Proteine, an dieser Stelle insbesondere auf Hautkollagen, darauf zurück, dass er in wässriger Lösung sowohl in unpolarer, als auch in polarer Form vorkommt.

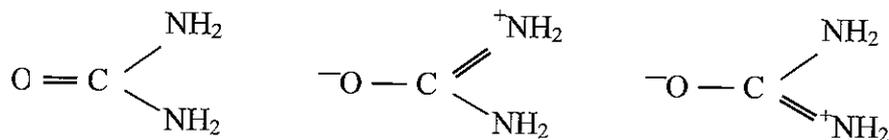


Abb. 13: Harnstoff in verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen (aus: Gustavson 1960: 570)

Dadurch erhöhe der Harnstoff zum einen die Dielektrizitätskonstante⁵¹ des Wassers (Gustavson 1956: 19) und zum anderen trete er in eine Art Wettstreit um die aktiven Enden der $-\text{CO}-\text{NH}-$ Brücken. Diese kann er spalten und tritt dann selber mit den freien Valenzelektronen der Peptidbrücken in Verbindung, wie aus der folgenden Formelzeichnung hervorgeht (Gustavson 1956: 19):

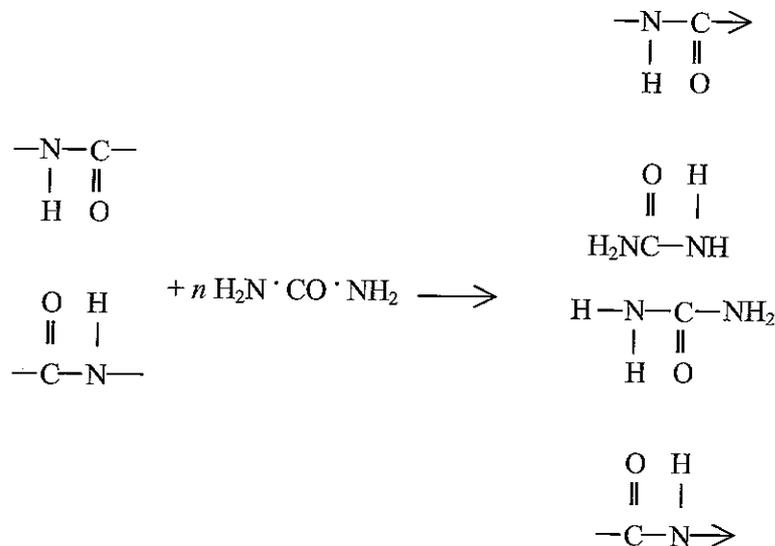


Abb. 14: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken- Bildung zwischen Harnstoff und einem Polypeptid (aus: Gustavson 1956: 19)

⁵¹ Dielektrizitätskonstante: das Verhältnis von Verschiebungsdichte D und elektrischer Feldstärke E :
 $\epsilon = D/E = \epsilon_r \times \epsilon_0$. Dabei ist ϵ_0 die absolute Dielektrizitätskonstante, ϵ_r die unbekannte relative Dielektrizitätskonstante des feldtragenden Stoffes; Die elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,8544 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$

Die Behandlung in einer warmen Harnstofflösung führt nach den Beobachtungen Gustavsons zur Gelbildung (siehe Tab. 6) und zu einer partiellen vollständigen Zerstörung der Haut. Diese Veränderungen sind irreversibel, was Gustavson auf eine derartige Abstandsvergrößerung der ursprünglichen Wasserstoffbrücken zurückführt, wodurch es zu einer sterischen Behinderung innerhalb des Moleküls kommt und eine Renaturierung bzw. erneute Vernetzung auch nach dem Auswaschen des Harnstoffs nicht mehr möglich ist. Ferner vermutet er, dass die Kollagenketten in der Länge gekürzt werden, also Ketten mit einem niedrigeren Polymerisationsgrad (DP) entstehen. Auf diese Weise wird die dreidimensionale Struktur der Tripelhelix so stark geschädigt, dass die Haut schließlich löslich wird und hochmolekulare Produkte, wie z.B. Progelatine, gebildet werden (Gustavson 1960: 570 ff.).

Neumark et al. (1964: 2) zeigen durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen, dass eine Behandlung von Hautkollagen (in diesem Falle Rattenschwanzkollagen) mit einer 2M Harnstofflösung zu einer Auflockerung der Spiralstruktur der Tripelhelix führt, wodurch es zwar zu einer Quellung und zum Verlust der schraubenartigen Windung der Fasern kommt, nicht aber zu einer Veränderung der kristallinen Struktur der Fasern. Sie vermuten, dass in diesen Prozess der Auflockerung die Matrixsubstanz der Haut, vorwiegend saure Mucopolysaccharide, einbezogen werden. Die strukturelle Veränderung eines durch eine 2M Harnstofflösung denaturierten Kollagens sei identisch mit der Veränderung, die bei einer Degenerierung von Kollagen im frühen Stadium auftritt, jedoch sei die Veränderung reversibel (Neumark et al. 1964: 5). Nicht mehr reversibel seien hingegen die Veränderungen im Kollagen nach einer Behandlung in 3M Lösung (Neumark et al. 1964: 5).

Die von Kauzmann, Gustavson und anderen Autoren beschriebenen Veränderungen an Kollagen durch Harnstoff zeigen vorwiegend rein physikalische Veränderungen der Struktur, vorwiegend durch Aufbrechen von Wasserstoffbrücken und hydrophoben Bindungen. Nach Stark et al. (1960: 3180) kann aber auch eine chemische Reaktion zwischen der Harnstofflösung und dem Kollagen stattfinden, wenn sich in der Lösung bereits Cyanate gebildet haben. Nach längerem Stehen unter neutralen Bedingungen und bei Raumtemperatur bilden Harnstofflösungen größere Mengen von Cyanaten aus, die in der Lage sind, Proteine hydrolytisch zu spalten, da sie vor allem mit Thiol-Gruppen in der Lage zu reagieren sind. Ferner können Cyanate mit Aminosäuren reagieren und Harnstoffderivate⁵² bilden (Stark et al. 1960: 3181).

4.1.4 Harnstoff als Gerbstoffhilfsmittel

Nach den im Kap. 4.1.3 beschriebenen Untersuchungen deutet nichts darauf hin, dass die Aussage von Ursula Dreibholz, Pergament würde bei der Behandlung mit Harnstoff oberflächlich in einen Kunststoff verwandelt (Dreibholz 1991: und 1998: 376), bestätigt werden kann. Von einer möglichen Cyanatbildung abgesehen (siehe oben), beruht der Einfluss von Harnstoff auf Kollagen in erster Linie auf rein physikalischen Wechselwirkungen. Eine chemische Reaktion dieser Art wird an keiner Stelle beschrieben.

Es liegt die Vermutung nahe, dass die Wirkung von Harnstoff auf Pergament mit der Wirkung sogenannter Harzgerbstoffe verwechselt wurde.

Harnstoff in seinen Methylverbindungen findet Einsatz als sogenannter Harzgerbstoff, worunter allgemein „die Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger organischer Verbindungen (Harnstoff,

⁵² Diese werden von den Autoren nicht näher beschrieben.

Thioharnstoff, Dicyandiamid, Melamin usw.) mit Formaldehyd oder anderen einfachen Oxo- Verbindungen“ zu verstehen sind (Ullmanns 1978: 142). In diesen Fällen erhält Harnstoff durch die Einwirkung von Formaldehyd eine oder zwei Hydroxymethylgruppen, $-\text{CH}_2\text{OH}$, und liegt dann als Hydroxymethyl- oder Di- Hydroxymethylharnstoff vor (Herfeld 1961: 22).

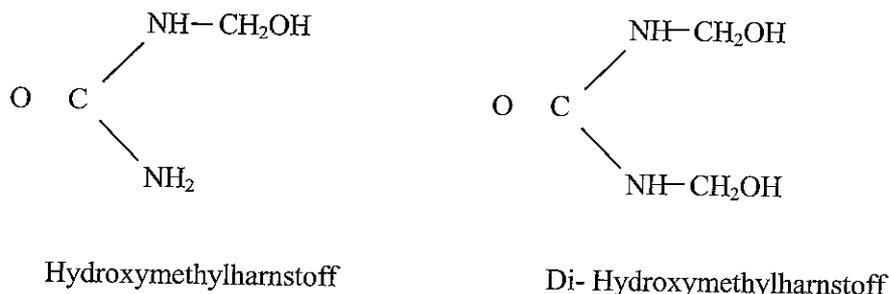


Abb. 15: Hydroxymethyl- und Di- Hydroxymethylharnstoff (aus: Herfeld 1961: 22)

In dieser Form kann er nun aufgrund der Hydroxymethylgruppen, die in der Lage sind, Etherbrücken und Methylenbrücken auszubilden, sowohl mit sich selbst als auch mit anderen Aminogruppen in einer Polykondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser reagieren (Stahter 1967: 382 und Herfeld 1961: 22). Diese beiden Reaktionen laufen, in einer Haut während des Gerbprozesses eingebracht, parallel und miteinander konkurrierend ab, wodurch es je nach Umsetzungsgrad mit Formaldehyd zum einen zu erheblichen Vergrößerungen des ursprünglichen Moleküls kommt und zum anderen in geringem Maße eine Gerbung der Haut durch vernetzende Reaktionen erreicht wird. Die durch Selbstkondensation entstandenen Moleküle können unter Umständen sehr groß werden und sind dann nicht mehr in der Lage, in die Fibrillen der Haut einzudringen. Sie lagern sich dann in Form eines Kunststoffes als Füllstoff zwischen den Fibrillen und Fasern an (Graßmann und Küntzel in Herfeld 1961: 64). Zu einer wesentlichen Vernetzung und damit Gerbung der Haut kommt es dann nicht mehr.⁵³

Die Wirkung des kondensierten Harnstoffes unterscheidet sich allerdings sehr wesentlich von der Wirkung reinen Harnstoffes. Eine solche gerbende und harzbildende Funktion besitzt reiner Harnstoff nicht, und diese Problematik taucht zunächst daher im Zusammenhang mit dem Weichen von verhorntem Pergament nicht auf, zumal keine Behandlung mit Formaldehyd stattfindet. Allerdings wäre eine derartige Reaktion durch Einwirkung von Schadgasen nicht ganz auszuschließen. Fuchs⁵⁴ hält in diesem Zusammenhang die Bildung von Quervernetzungen in Form Schiffischer Basen für nicht ausgeschlossen, wodurch es zu einer erneuten Versprödung des Pergamentes nach einer Harnstoffbehandlung kommen muss.

4.1.5 Auswertung der Literatur und Schlussfolgerung

Die in Kapitel 4.1.3 besprochenen Untersuchungen zeigen, dass die Wirkungsweise von Harnstoff als Denaturierungsmittel für Proteine und insbesondere für Kollagen darin besteht, dass konzentra-

⁵³ Herr Dr. Magerkurth, BASF, Abt. EF-LWG, G100, 67056 Ludwigshafen, *Persönliche Mitteilung*, November 1999, und Herr Novotny, Bayer AG Leverkusen, Abt. SP-FE-AP, 51368 Leverkusen, *Persönliche Mitteilung*, November 1999

⁵⁴ Prof. Dr. Robert Fuchs, Fachhochschule Köln, Studiengang Restaurierung, *Persönliche Mitteilung*, April 2000

tions- und temperaturabhängig die physikalischen Wechselwirkungen, welche die räumliche Struktur des Moleküls stabilisieren, aufgehoben werden. Kovalente Bindungen im Protein werden nicht verändert, wenn die Behandlung bei moderaten Temperaturen und Konzentrationen der Harnstofflösung durchgeführt wird.

Vor allem die Beobachtungen von Gordon und Jencks (vgl. Kap. 4.1.3, S: 33) sowie von Neumark et al. (vgl. Kap. 4.1.3, S. 38), nach denen bereits durch eine 2M (ca. 9,7% (g/g)) Lösung alle hydrophoben Wechselwirkungen innerhalb des Kollagens aufgehoben werden und es zu einer, wenngleich reversiblen, deutlichen Auflockerung der helikalen Struktur kommt, erlauben den Rückschluss, dass eine Denaturierung von Kollagen im Pergament durch eine Harnstoffbehandlung nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Hinzu kommt die Gefahr einer hydrolytischen Spaltung des Kollagen durch eine mögliche Cyanatbildung (vgl. Kap. 4.1.3, S. 38) im Laufe der natürlichen Alterung.

Aus diesen Erkenntnissen heraus und in Ergänzung zu den im Kap. 4.1.2.1 beschriebenen Untersuchungen in der Restaurierung soll im folgenden experimentellen Teil der hier vorliegenden Arbeit versucht werden, mögliche schädliche Prozesse über die Messung der Schrumpfungstemperatur mittels der Mikroheiztischmethode und durch ramanspektroskopische Aufnahmen genauer zu fassen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf eine verschieden geartete künstliche Alterung gelegt.

4.2 Experimenteller Teil

4.2.1 Bestimmung der Schrumpfungstemperatur

4.2.1.1 Methoden zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur

Zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur T_s (vgl. Kap. 0) gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: die Makromethode und die Mikroheiztischmethode, die beide nach dem Prinzip arbeiten, daß kollagenes Material in Wasser bis zum Eintreten einer plötzlichen, optisch deutlich erkennbaren Schrumpfung erhitzt und die zu diesem Zeitpunkt herrschende Wassertemperatur bestimmt wird.

Da die Schrumpfungstemperatur durch verschiedene Faktoren stark beeinflusst werden kann, gilt für beide Methoden eine strenge Einhaltung äußerer Bedingungen. Der pH darf nicht vom isoelektrischen Bereich abweichen und es dürfen keine Salze vorhanden sein. Die Proben müssen daher vor Durchführung der Messung sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgewaschen werden, um so von z.B. überschüssigen Salzen befreit zu werden. Lediglich wenn die Notwendigkeit besteht, die Schrumpfungstemperatur in Anwesenheit einer bestimmten Chemikalie zu bestimmen, darf diese vorhanden sein (Haines 1987: 5). Ferner hat der Temperaturanstieg sehr langsam zu erfolgen, um ein möglichst genau ablesbares Ergebnis zu erhalten. In zwei Normen, der DIN 533 36 und dem BS 3144:1968 (17), ist der Anstieg deshalb mit 2°Cmin^{-1} vorgeschrieben (Haines 1987: 4 und Herfeld 1987: 151).

Bei der Makromethode zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur, die in DIN 533 36 (1.77) bzw. IUP/ 16 und in BS 3144: 1968 (17) geregelt ist, wird ein vollständig mit destilliertem Wasser durchfeuchtetes Probenstück durch einen Bindfaden mit einer Meßapparatur verbunden und in ein Becherglas mit ebenfalls destilliertem Wasser gehängt, dessen Temperatur um etwa 10°C unter der zu erwartenden Schrumpfungstemperatur liegt. Das Wasser wird nun konstant mit einem Temperaturanstieg von 2°Cmin^{-1} erhitzt und durch einen Magnetrührer gleichmäßig verteilt. Die Temperatur wird jede halbe Minute abgelesen, bis die Schrumpfung eingetreten ist oder das Wasser kocht.

Geeignet ist diese Methode für alle Leder bzw. Pergamente, deren Schrumpfungstemperatur unter 100°C liegen, da Wasser nicht weiter erhitzt werden kann. Bei Schrumpfungstemperaturen von $T_s > 100^\circ\text{C}$ muss die Messung unter Druck vorgenommen werden, da so ein stärkeres Erhitzen möglich ist. Siedepunkt steigernde Zusätze sind nach Norm nicht erlaubt (Herfeld 1987: 152). Voraussetzung ist ferner, dass ausreichend großes Probenmaterial zur Verfügung steht, da die Proben 50mm lang und 2 bzw. 3 mm breit sein müssen.

In der Restaurierung steht solches Probenmaterial in der Regel nur zum Testen neuer Leder oder Pergamente zur Verfügung. Zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur bei Originalen eignet sich daher eher die Mikroheiztischmethode, die 1949 von Borasky und Nutting entwickelt wurde (Borasky und Nutting 1949) und die von Larsen et al. auch in das Gebiet der Restaurierung eingeführt wurde (Larsen et al. 1993). Für diese Methode gibt es keine nationale oder internationale Normung, doch findet ihre Durchführung durchaus in Anlehnung an die Normen der oben beschriebenen Makromethode statt.

Bei der Mikroheiztischmethode reichen bereits geringste Probenmengen aus, laut Larsen im Zweifelsfalle eine einzige Faser (Larsen et al. 1993: 151), um die Schrumpfungstemperatur zu bestimmen. Die Probe wird dazu auf einen Objektträger mit Vertiefung gegeben und mit destilliertem

Wasser gespült. Nach Abdichtung mit einem Deckgläschen wird die Probe im Wasser auf einer Mikroheizplatte mit einem konstanten Temperaturanstieg von 2 °Cmin^{-1} erwärmt und dabei ständig unter einem Mikroskop beobachtet.

Die beobachtbare Schrumpfung verläuft in verschiedenen Phasen, die Larsen et al. und Vest und Larsen (1993: 151 und 1999: 143) wie folgt einteilen:

- Intervall A_1/A_2 : Bei einzelnen Fasern kann eine deutliche Schrumpfungstätigkeit beobachtet werden
- Intervall B_1/B_2 : Auf die Schrumpfungstätigkeit einer einzelnen Faser (gelegentlich auch mehrerer) folgt unmittelbar die Schrumpfungstätigkeit einer weiteren Faser
- Intervall C: Mindestens zwei Fasern zeigen gleichzeitig und dauerhaft eine Schrumpfungstätigkeit. Die Temperatur bei Beginn dieses Intervalls bezeichnet die Schrumpfungstemperatur (T_s).

In Abhängigkeit von der Temperatur verläuft die Schrumpfung in den Phasen:

keine Aktivität $\rightarrow A_1 \rightarrow B_1 \rightarrow C \rightarrow B_2 \rightarrow A_2 \rightarrow$ vollständige Schrumpfung.

In der Praxis zeigt sich jedoch häufig eine nicht sehr scharfe Unterscheidung zwischen den einzelnen Phasen, so dass die Intervalle B_2 und A_2 nur selten voneinander differenziert werden können (Larsen et al. 1993: 152).

4.2.1.2 Aufbau der Messapparatur und Messvorbereitungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Mikroheiztisch Typ „Boëtius“⁵⁵, ein Gerät zur thermischen Analyse, insbesondere zur Schmelzpunktbestimmung von Kristallen, verwendet und zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur umfunktioniert. Abbildung 16 zeigt den Aufbau der Messapparatur:

⁵⁵ Produkt der Firma Franz Küstner Nachf. KG, Dresden

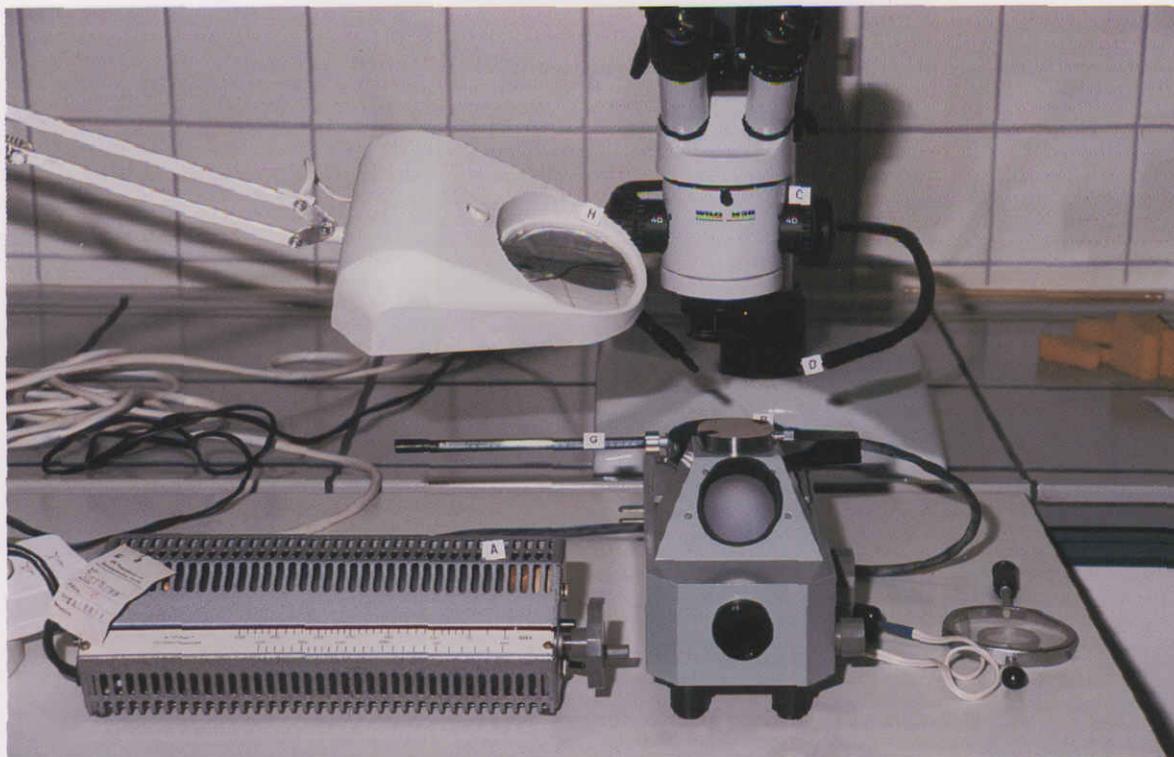


Abb. 16: Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur

Der Regelwiderstand (A) wird mit dem Netz verbunden. Er reguliert den Temperaturanstieg und wird seinerseits mit dem Mikroheiztisch (B) verbunden. Die Beobachtung des Schrumpfungsvorganges erfolgt über ein systemfremdes Stereomikroskop⁵⁶ (C), da das zum Heiztisch gehörende Mikroskop ein zu geringes Sichtfeld bietet und deswegen zur Beobachtung mehrerer Fasern nicht ausreicht. Es muss daher abgeschraubt werden. Ebenso kann die Beleuchtung des Heiztisches nicht verwendet werden, da die Durchstrahlung von unten durch eine Öffnung in der Mitte des Heiztisches erfolgt und die transparenten Fasern nicht mehr zu erkennen sind. Die Beleuchtung findet daher durch eine ebenfalls systemfremde Lampe⁵⁷ (D) statt. Die fertig vorbereitete Probe⁵⁸ wird in die Mitte des Heiztisches plaziert und mit den beiden gefensterten Wärmeschutzkammern (E) und (F) abgedeckt (vgl. Abb. 17). Diese doppelte Abdeckung ist notwendig, um ein abgeschlossenes System zu bilden und temperaturverfälschende Luftströmungen zu verhindern. Ferner ist das Thermometer (G) auf dieses System abgestimmt. Dieses wird seitlich in den Heiztisch geschoben und misst die Temperatur in der Mitte des Heiztisches, wobei die Skalierung derart geeicht ist, dass die Temperatur angezeigt wird, die auf dem Objektträger herrscht. Das Thermometer weist einen Skalenbereich von 20-260°C mit einer 1/1° C Einteilung auf. Zum Ablesen der Temperatur empfiehlt sich die Verwendung einer Lupe (H), da durch die Demontierung des systemeigenen Mikroskops die Temperatur nicht mehr im Sichtbild zu sehen ist.

⁵⁶ Wild M3B, Heerbrugg Switzerland, 16-40 x

⁵⁷ Kaltlichtleuchte KL 1500 electronic, Firma Schott, Mainz

⁵⁸ Siehe Probenvorbereitung im Kap. 4.2.1.3



Abb. 17: Probe auf dem Heiztisch

Um ein rasches Arbeiten zu ermöglichen, wird die Heizplatte zwischen den einzelnen Messungen heruntergekühlt. Dies erfolgt mittels eines Kühlblocks (I) (vgl. Abb.18), der an eine Wasserleitung angeschlossen wird und so für einen raschen Abtransport der Wärme sorgt. Auf diesem wird auch die Wärmeschutzkammer (E) heruntergekühlt.



Abb. 18: Kühlung des Heiztisches

Ein Problem in der Nutzung des Gerätes besteht im Temperaturanstieg, der durch den Regelwiderstand vorgegeben wird. Da das Gerät zur Schmelzpunktbestimmung von Kristallen konstruiert wurde, leistet es einen anderen Temperaturanstieg, als die in der Norm zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur vorgesehenen $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Es lässt sich an diesem Widerstand

vorab eine Temperatur einstellen, in deren Nähe das Gerät die Heizplatte dann konstant mit einem Anstieg von $4^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ beheizt. Bis zum Erreichen des vorgegebenen Temperaturbereiches steigt die Temperatur schneller an, danach verflacht der Anstieg wieder. Diese Abflachung des Anstiegs kann zur Schrumpfungstemperaturbestimmung ausgenutzt werden. Stellt man den Schieber auf die Minimaleinstellung, so wird das Gerät bis etwa 38°C mit konstant $4^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ angeheizt. Danach verflacht der Anstieg derart, dass ab ca. 50°C ein Anstieg von $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ gewährleistet werden kann. Diesen Anstieg erhält man sehr gleichmäßig, wenn das Gerät vor der ersten Nutzung einmal ohne Messung vorgeheizt wird. Der Verlauf einiger Temperaturkurven geht aus der folgenden Abbildung 19 hervor:

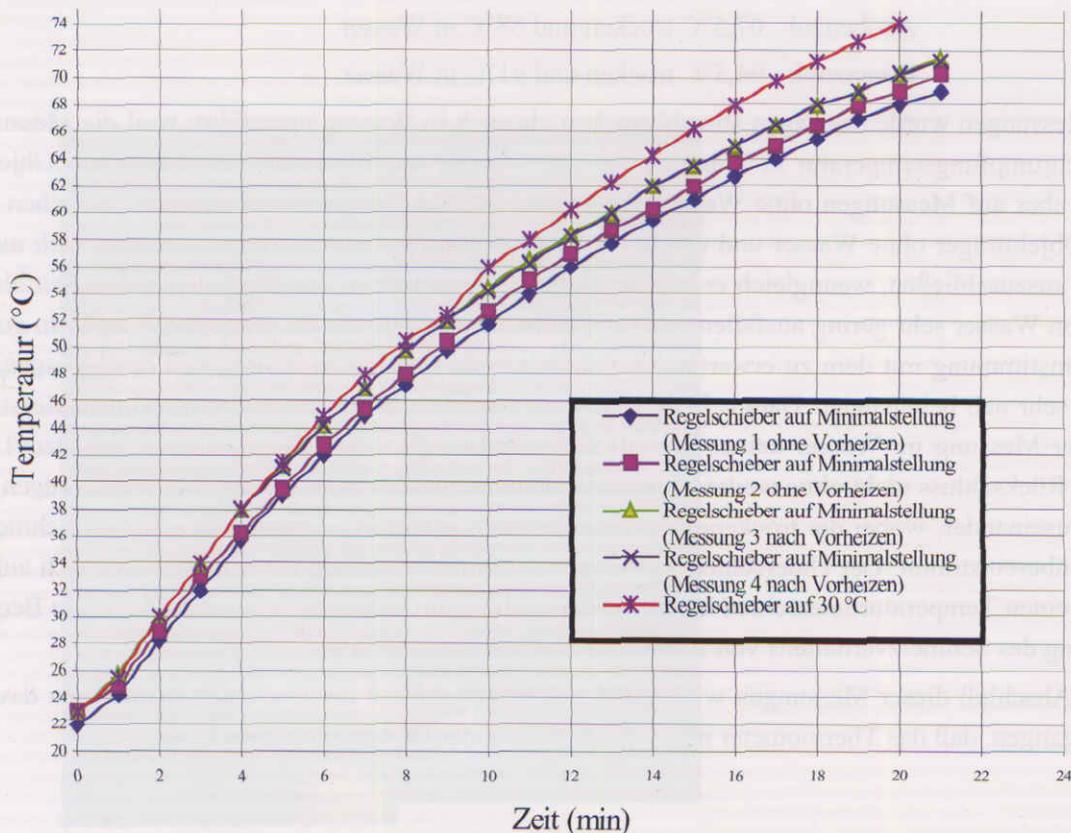


Abb. 19: Temperaturverlauf bei verschiedenen Regelschiebereinstellungen

Damit wird zumindest für solche Kollagenfasern eine relativ genaue Messung ermöglicht, deren Schrumpfungstemperatur oberhalb von ca. 52°C liegt. Nicht möglich ist es mit diesem Gerät, exakte Messungen bei Ledern oder Pergamenten durchzuführen, deren Schrumpfungstemperatur deutlich unterhalb von 50°C liegt, da der Anstieg dann zu schnell erfolgt und eine Messung daher fehlerhaft sein wird. Tendenzen lassen sich aber dennoch ableiten. Für restauratorische Fragestellungen ist natürlich vor allem der Bereich unterhalb von 35°C - 40°C von Interesse, da die Gefahr irreversibler Veränderungen durch falsche restauratorische Maßnahmen an Leder oder Pergament dann sehr groß ist. Im Zusammenhang dieser Arbeit kann das Gerät aber in zufriedenstellender Weise verwendet werden.

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Thermometers wurden zwei Eichkristalle mit genau definiertem Schmelzpunkt verwendet, Azobenzol (Schmp.: 68°C und 71°C) und Bibenzoyl (Schmp.: 95°C).⁵⁹ Diese beiden Kristalle wurden zur Testung ausgewählt, weil sie relativ niedrig schmelzend sind und am ehesten im Bereich zu messender Schrumpfungstemperaturen liegen. Niedriger schmelzende Eichsubstanzen werden auf dem Markt nicht angeboten oder sind oft sehr giftig.⁶⁰ Mit beiden Kristallen wurden jeweils zwei Testmessungen durchgeführt, einmal trocken und einmal in Wasser, da beide Substanzen wasserunlöslich sind. Der Aufbau entsprach jeweils dem bei der Messung der Schrumpfungstemperatur, also ein Objektträger mit Vertiefung, ein Deckgläschen, sowie Wärmeschutzkammern 1 und 2.

Gemessen wurden für

Azobenzol: 67,5°C trocken und 68°C in Wasser

Bibenzoyl: 94,5°C trocken und 91°C in Wasser.

Die Messungen wurde deswegen sowohl trocken als auch in Wasser ausgeführt, weil die Messung der Schrumpfungstemperatur in Wasser stattfindet, das System Thermometer- Heiztisch- Objektträger aber auf Messungen ohne Wasser abgestimmt ist. Ein Temperaturunterschied zwischen einem Objektträger ohne Wasser und einem mit Wasser gefüllten Objektträger wäre demnach nicht völlig auszuschließen, wenngleich er bei der kleinen Wassermenge und der guten Wärmeleitfähigkeit von Wasser sehr gering ausfallen müsste. Die beiden Ergebnisse für Azobenzol liegen in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Schmelzpunkt und liegen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr nah beieinander. Daraus ließe sich schließen, dass es zwischen der trockenen Messung und der Messung im Wasser keinen signifikanten Temperaturunterschied gibt. Für Bibenzoyl ist dieser Rückschluss nicht ohne weiteres möglich, denn die beiden gemessenen Ergebnisse liegen zu weit auseinander, wobei die trockene Messung ziemlich genau mit dem zu erwartenden Schmelzpunkt übereinstimmt. Der Unterschied zwischen den beiden gemessenen Ergebnissen lässt sich außer durch einen Temperaturunterschied beider Systeme auch durch eine nicht auszuschließende Beeinflussung des Schmelzverhaltens von Bibenzoyl durch Wasser erklären.⁶¹

Nach Abschluß dieser Messungen wird aufgrund der Ergebnisse der trockenen Messungen davon ausgegangen, daß das Thermometer mit zufriedenstellender Genauigkeit geeicht ist.

⁵⁹ Die Kristalle stammen aus dem Gesamtpaket „Leica Testsubstanzen für den Mikroheiztisch und Eichsubstanzen für die Heizbank“ und wurden mir freundlicherweise von Frau Rabea Plankenberg, Zentrale Restaurierungswerkstatt des Landschaftsverbandes Westfalen- Lippe, Gelsenkirchen, zur Verfügung gestellt.

⁶⁰ Rabea Plankenberg, Zentrale Restaurierungswerkstatt des Landschaftsverbandes Westfalen- Lippe, Gelsenkirchen, *Persönliche Mitteilung*, Oktober 1999

⁶¹ Dr. Ulrike Binder, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, *Persönliche Mitteilung*, Januar 2000

4.2.1.3 Probenauswahl und Probenpräparation

Als Probenmaterial standen

- ein modernes Einbandpergament (Ziege: Z1)⁶²
- ein modernes Einbandpergament (Kalb: K1)
- drei Originale (O1, O2, O3)
 - O1: Pergamenturkunde, Mitte 19. Jh., vermutlich Ziege, guter Zustand
 - O2: Pergamenturkunde, Mitte 18. Jh., vermutlich Ziege, guter Zustand
 - O3: Pergamentdruckschrift aus dem Jahre 1565, Ziege, starker Wasserschaden⁶³

zur Verfügung.

Die beiden modernen Pergamente wurden in 3 x 7 cm große Streifen geschnitten, wobei unregelmäßige Partien wie Rücken, Klauen und Hals ausgelassen wurden. Die lange Seite der Probe liegt dabei quer zum Rücken.

Aus den Originalen O1 und O2 wurden jeweils kleinere, unregelmäßige Stücke aus der Blattfläche herausgeschnitten. Das Original O3 stand nur zur Entnahme kleiner Faserproben zur Verfügung und konnte so keinen unterschiedlichen Behandlungen unterzogen werden.

Die nachfolgende Beschriftung der Proben geht aus dem Probenamen und der Behandlungsnummer hervor.

Beispiel:

- Z1 12: modernes Einbandpergament Ziege, behandelt nach Behandlungsvorschrift 12
- K1 0/3: modernes Einbandpergament Kalb, behandelt nach Behandlungsvorschrift 0, dritte Probe derselben Art

Die Proben wurden unterschiedlichen wässrigen Harnstoffbehandlungen⁶⁴ unterzogen, die aus der folgenden Liste hervorgehen. Die Harnstofflösungen wurden mit demineralisiertem Wasser (pH 5,7) angesetzt. Die Trocknung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, zunächst bis zum Abtrocknen der oberflächlich stehenden Lösung an der Luft, danach zwischen zwei Löschkartons⁶⁵ unter Gewicht:

- 0/1-6: unbehandelt
- 1-4: einmaliger Harnstoffauftrag mit einem Pinsel, einseitig, 1, 3, 5 und 10%ige Lösung
- 5-8: dreimaliger Harnstoffauftrag mit einem Pinsel, einseitig, 1, 3, 5 und 10%ige Lösung
- 9-12: 30 min im Bad, 1, 3, 5 und 10%ige Lösung
- 13-16: einmaliger Harnstoffauftrag mit einem Pinsel, beidseitig, 1, 3, 5 und 10%ige Lösung

⁶² Beide modernen Felle wurden in der Altenburger Pergament & Trommelfell GmbH, Altenburg hergestellt. Nach Angaben der Firma wurden die Felle im Weißkalkäscher geäschert. Das Ziegenfell wurde mit pflanzlichen Mitteln entfettet und beide Felle wurden mit Beizmitteln bearbeitet. Weitere Informationen konnten nicht erzielt werden. Das Anschreiben der Firma liegt der Arbeit im Anhang auf S. iii bei. Es war vorgesehen, im Rahmen dieser Arbeit ein Pergament mit genau definierter und bekannter Herstellung zu verwenden, doch konnte dieses nicht geliefert werden.

⁶³ Die heute nur noch fragmentarisch erhaltene, ehemals 20bändige Bibel des Kurfürsten August von Sachsen, die Pergamentdruckschrift *Biblia germanico latina*, Wittenberg 1565, ist im Besitz der Sächsischen Landes- und Universitätsbibliothek Dresden und wurde freundlicherweise zur Probenentnahme zur Verfügung gestellt.

⁶⁴ Harnstoff/ Urea purum p.a. > 99,0%, Fluka Chemika 51460, Analysis Nr.: 316691/1 592

⁶⁵ Löschkarton, weiß, 1mm, 70x100 cm, Firma Walter Klug & Co., Immenstadt, Art.Nr.: 04001

Die Proben 17-24 wurden alle einseitig mit einer Harnstofflösung behandelt, die mit einem Wattebausch aufgetragen wurde. Die Proben unterscheiden sich zum einen durch die Konzentration der Lösung, zum anderen durch die Art der Trocknung, die entweder offen an der Luft mit der unbehandelten Seite auf einem Löschkarton aufliegend (Luft) oder zwischen Löschkarton unter Gewicht (beschwert) stattgefunden hat. Im folgenden werden nur Konzentration und Trocknungsart angegeben:

- 17: 0,1%ige Lösung, Luft
- 18: 0,1%ige Lösung, beschwert
- 19: 1%ige Lösung, Luft
- 20: 1%ige Lösung, beschwert
- 21: 5%ige Lösung, Luft
- 22: 5%ige Lösung, beschwert
- 23: 10%ige Lösung, Luft
- 24: 10%ige Lösung, beschwert

Die Proben 25-29 wurden alle einseitig mit einer Harnstofflösung, bzw. mit Wasser behandelt, die/das mit einem Wattebausch aufgetragen wurde. Die Trocknung fand bei allen Proben zwischen Löschkarton unter Gewicht statt. Hinzu kommt bei diesen Proben eine künstliche Alterung:⁶⁶

- 25: 0,1%ige Lösung
- 26: 1%ige Lösung
- 27: 5%ige Lösung
- 28: 10%ige Lösung
- 29: Aqua_{dem.}

Für die Präparation zur Bestimmung der Schrumpfungstemperaturen werden mit einem spitzen Gegenstand Fasern aus der Schichtmitte⁶⁷ der jeweiligen Proben entnommen. Um sicher zu gehen, daß Fasern einer behandelten Stelle entnommen werden, erfolgt die Entnahme im mittleren Bereich der Fläche der Probe. Diese Fasern wurden nun auf einem quadratischen Objektträger (2,5 x 2,5 cm) mit Vertiefung im trockenen Zustand mit zwei spitzen Werkzeugen, z.B. einer Ahle oder starken Nadel, weitgehend auseinandergedrupft. Danach werden sie mit ca. 5 Tropfen Wasser (demineralisiert) aus einer Pipette übergossen⁶⁸ und 20 min stehen gelassen, um eine völlige Durchdringung der Fasern mit Wasser zu gewährleisten. Im Anschluss daran wird überschüssige Luft mittels einer kleinen Saugglocke nach dem Wasserstrahlpumpenprinzip in ca. fünf Minuten aus dem Fasergeflecht abgesaugt, um die bereits nach kurzer Erwärmungszeit entstehenden Luftbläschen, die die Beobachtung enorm erschweren, zu vermindern. Möglicherweise muss danach erneut eine kleine Wassermenge zugefügt werden. Nun wird die Probe mit einem Deckgläschen abgedeckt, über-

⁶⁶ Die künstliche Alterung wird im Kapitel 4.2.2 genauer beschrieben.

⁶⁷ Zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur werden nur Fasern unterhalb der Oberflächen verwendet. Die Narben- oder auch die Fleischseite von Pergament können Verunreinigungen enthalten, welche die Messergebnisse beeinflussen können. Solche Verunreinigungen können z.B. Elastine sein oder vom Finishing stammen (Barbara Hassel, *Persönliche Mitteilung*, November 1999)

⁶⁸ An dieser Stelle eine genauere Angabe über die Wassermenge zu machen ist nicht sinnvoll, da nach Abdecken der Probe mit einem Deckgläschen überschüssiges Wasser mit einem Filterpapier abgesaugt werden muss. Die Wassermenge ergibt sich deshalb automatisch aus der Vertiefung des Objektträgers.

schüssiges Wasser mit einem Filterpapier abgesaugt und das Deckglas schließlich mit einem Montagekleber⁶⁹ abgedichtet. Die Abdichtung ist erforderlich, um eine Verdunstung des Wassers während der Erwärmung auf der Heizplatte zu verhindern. Nach Trocknung des Klebstoffes kann die Messung beginnen.

4.2.1.4 Messergebnisse und Auswertung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur orientieren sich an den von Larsen et al. beschriebenen Phasen der Schrumpfung (Larsen et al. 1993: 151; vgl. 4.2.1, S. 42). Jedoch stellte sich bereits nach den ersten Messungen heraus, daß eine Unterscheidung zwischen den Phasen B_2 und A_2 nicht möglich ist, weshalb im folgenden lediglich die Phasen A_1 , B_1 , C sowie die Temperatur zum Zeitpunkt der vollständigen Schrumpfung aufgezeichnet werden.

In Abbildung 20 sind die verschiedenen Phasen der Schrumpfung bei der Probe Z1 0/1 zu erkennen:⁷⁰

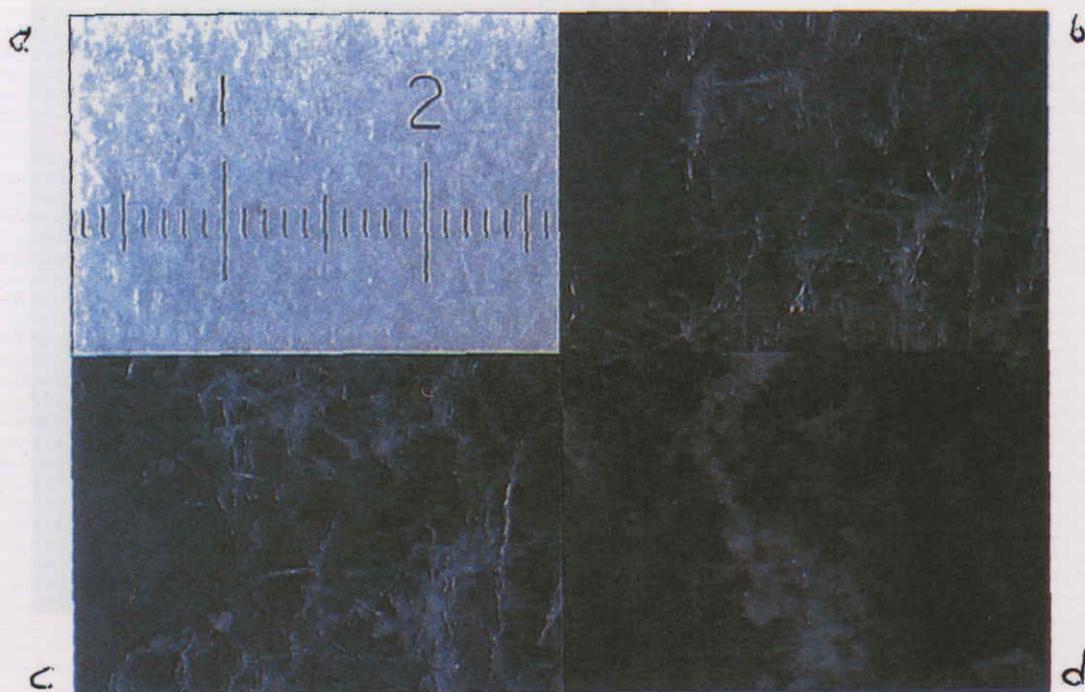


Abb. 20: Phasen der Schrumpfung bei einem modernem Ziegenpergament (Z1 0/1):

- a) Maßstab in mm
- b) Fasern beim Einsetzen der ersten Schrumpfung (Intervall A)
- c) Fasern beim Erreichen der Schrumpfungstemperatur (Intervall C)
- d) vollständig koagulierte Fasern

⁶⁹ in diesem Falle Fixogum Rubber Cement- elastischer Montagekleber der Firma Marabuwerke GmbH, Tamm; Art.Nr.: 290110000

⁷⁰ Zur besseren Veranschaulichung des Schrumpfungprozesses liegt dieser Arbeit in Anhang 2 (vgl. Fußnote 38, S. 28) ein Videoband mit zwei Messungen an einer jeweils unbehandelten Probe der beiden modernen Pergamente bei (Proben Z1 0/1 und K1 0/1)

Die Messungen erfolgten jeweils 1- 2 Tage nach der Behandlung, wobei die Trocknung, wenn nicht anders angegeben, zunächst bis zum Abtrocknen der oberflächlich stehenden Lösung an der Luft, danach beschwert zwischen zwei Löschkartons, stattgefunden hat. Der vergleichsweise kurze Zeitraum zwischen Applikation und Messung wurde gewählt, um einen möglicherweise doch spontanen Einfluss von Harnstoff auf die Schrumpfungstemperatur von Pergament erfassen zu können.

In den meisten Fällen wurden je zwei Messungen (1./ 2.) durchgeführt, um größeren Messungenauigkeiten entgegenzuwirken. Aus diesen beiden Ergebnissen wurde dann ein Mittelwert (\emptyset) gebildet. Um eine gute Reproduzierbarkeit zu erhalten, reichen zwei Messungen allerdings nicht aus, doch um den zeitlichen Rahmen der Arbeit einzuhalten, musste auf weitere Messungen verzichtet werden.

Die Messergebnisse gehen aus der Tabelle 9 hervor. Alle Messungen sind durchnummeriert, um die Diskussion im Text zu vereinfachen:

Nr.	Probenbezeichnung	A _I (in °C)			B _I (in °C)			C (in °C)			komplett ⁷¹ (in °C)		
		1.	2.	Ø	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø
1	Z1 0/1	56	57,5	56,75	58	58	58	58,25	59	58,63	62	64	63
2	Z1 0/2	57	57	57	58	58	58	59	58,5	58,75	64	63	63,5
3	Z1 0/3	57	56	56,5	58	58	58	59	58,5	58,75	62	63	62,5
4	K1 0/1	58	57,5	57,75	59	58	58,5	59,25	59	59,13	63	64	63,5
5	K1 0/2	57	57	57	59	58	58,5	59,5	60	59,75	63	63	63
6	K1 0/3	58	57	57,5	59	59	59	59,25	60	59,63	63,5	63	63,25
7	O3 0/1	40	-	40	41,5	-	41,5	46	-	46	51,5	-	51,5
8	O3 0/2 ⁷²	43	-	43		-	45,5	49	-	49	50	-	50
9	O3 0/3	41	43	42	42	44	43	44	45,5	44,75	48	49	48,5
10	Z1 1	59	59	59	59,5	59,75	59,63	60	60	60	65	63	64
11	K1 1	57	58	57,5	58	-	58	58,25	59	58,63	62	62	62
12	Z1 2	59,5	59	59,25	60	59,25	59,63	60,25	60	60,13	63	63,5	63,25
13	K1 2	59,25	59,25	59,25	60	59,25	59,63	60,25	60	60,13	64	63,5	63,75
14	Z1 3	59,5	58,5	59	60,25	-	60,25	61,5	60,5	61	64	62,5	63,25
15	Z1 6	58,5	58,5	58,5	59	59,5	59,25	60	61	60,5	63	63,25	63,13
16	Z1 8	58	57,5	57,75	58,75	58,25	58,5	60	59,5	59,75	63	63	63
17	Z1 12	58	-	58	59	-	59	59,25	-	59,25	63	-	63
18	K1 12	59	59	59	59,5	59,5	59,5	60	60	60	63	64	63,5
19	O1 0												
20	O2 0												

Tab. 9: Messergebnisse zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur verschiedener Pergamente nach unterschiedlichen Harnstoffbehandlungen entsprechend der Probenbezeichnung auf S. 47

Legende:

Z1: Ziegenpergament, **K1:** Kalbspergament, **O1-3:** Originale 1-3

0: unbehandelt

1, 2, 3: einmaliger Harnstoffauftrag mit einem Pinsel, einseitig, 1 (**1**), 3 (**2**), und 5 (**3**)%ige Lösung

6, 8: dreimaliger Harnstoffauftrag mit einem Pinsel, einseitig, 3 (**6**) und 10 (**8**)%ige Lösung

12: 30 min im Bad, 10%ige Lösung

Wie die Ergebnisse der Tabelle 9 zeigen, wurden an beiden unbehandelten modernen Pergamenten je zwei Messungen an drei verschiedenen Proben durchgeführt. Diese wurden an unterschiedlichen Stellen der Felle entnommen, um so sicher stellen zu können, daß eventuell nach einer Behandlung aufgetretene Unterschiede in der Schrumpfungstemperatur nicht auf unterschiedliche Bereiche der

Haut zurückzuführen sind. Dies ist nach Haines (1987: 3) nicht zu erwarten, sollte jedoch mit diesem Versuch experimentell nachgewiesen werden. Aufgrund der Messungen 1-6 kann davon ausgegangen werden, daß die Schrumpfungstemperaturen für die Pergamente ZI und KI über die gesamte Fläche des Felles einheitlich sind. Demnach können nach einer Behandlung mit Harnstoff möglicherweise beobachtete Veränderungen an der Schrumpfungstemperatur ausschließlich auf die Behandlung zurückgeführt werden.

Die drei unbehandelten Proben O3 0/1-3 stammen von unterschiedlichen Stellen einer Seite aus der Pergamentdruckschrift. Die Messungen 7-9 an dem Original O3 zeigen, daß das bereits natürlich gealterte Pergament dieser Probe innerhalb einer Seite unterschiedliche Schrumpfungstemperaturen zwischen 44,75 °C und 49 °C aufweist. Diese bereits natürlich vorhandenen Schwankungen, möglicherweise durch unterschiedliche Schädigung hervorgerufen, erschweren die spätere Auswertung erheblich, da nicht geklärt werden kann, ob Abnahmen in der Schrumpfungstemperatur auf die Harnstoffbehandlung oder auf Schwankungen innerhalb des Objektes zurückzuführen sind. Hinzu kommt, daß die Messergebnisse von Schrumpfungstemperaturen unter 50 °C aufgrund der vereinfachten Apparatur relativ ungenau sind (vgl. Angaben zur Heizrate in Kap. 4.2.1.2, S. 42), wodurch sich die Fehlerquelle erhöht. Aus diesen Gründen werden weitere Messungen vorwiegend an den modernen Pergamenten durchgeführt.

Die Messungen Nr. 10-16 wurden an Proben durchgeführt, die einer Behandlung mit 1- 10%ig konzentrierten Harnstofflösungen unterzogen worden sind. Die Lösung wurde dabei bis zu dreimal mit dem Pinsel einseitig aufgetragen. Wie aus Tabelle 9 hervorgeht, rufen diese Behandlungen zumindest nach dem vergleichsweise kurzen Zeitraum von zwei Tagen keine Veränderung der Schrumpfungstemperatur hervor. Aus diesem Grunde wurde auf weitere Messungen an ähnlich behandelten Proben verzichtet.

Allerdings zeigen sich auch bei Badbehandlungen mit bis zu 10%ig konzentrierten Harnstofflösungen (Messungen Nr. 17 und 18, Behandlungsmethode 12) keine Veränderungen der Schrumpfungstemperatur. Auf höhere Konzentrationen und längere Badbehandlungen wurde verzichtet, da ein halbstündiges Bad in einer 10%igen Harnstofflösung (Behandlungsmethode 12) ohnehin bereits das Maß einer praktischen Anwendung im Rahmen einer Restaurierung überschreitet. Wie Abbildung 21 zeigt, sind bei dieser Probe optisch dagegen bereits große Veränderungen aufgetreten. Die behandelte Probe zeigt deutliche Transparenz und eine starke Veränderung der Porosität.⁷³

⁷¹ *komplett* bezeichnet diejenige Temperatur, bei der die letzte Schrumpfung beobachtet wurde, entspricht also im Prinzip dem Ende des Intervalls A2. Die Messungen wurden bis zu einer Temperatur von 70°C beobachtet und dann abgebrochen. Da aber zwischen den Phasen B2 und A2 nicht unterschieden werden konnte, wird an dieser Stelle lediglich der *komplett*- Wert bezeichnet.

⁷² Messung schwer zu beobachten

⁷³ Veränderungen in der Transparenz und in der Oberflächenstruktur traten bei jeder Badbehandlung von 1-10% auf. Anzumerken ist, daß kein Referenzbad in Wasser durchgeführt wurde und das die Trocknung nicht unter Spannung stattgefunden hat.

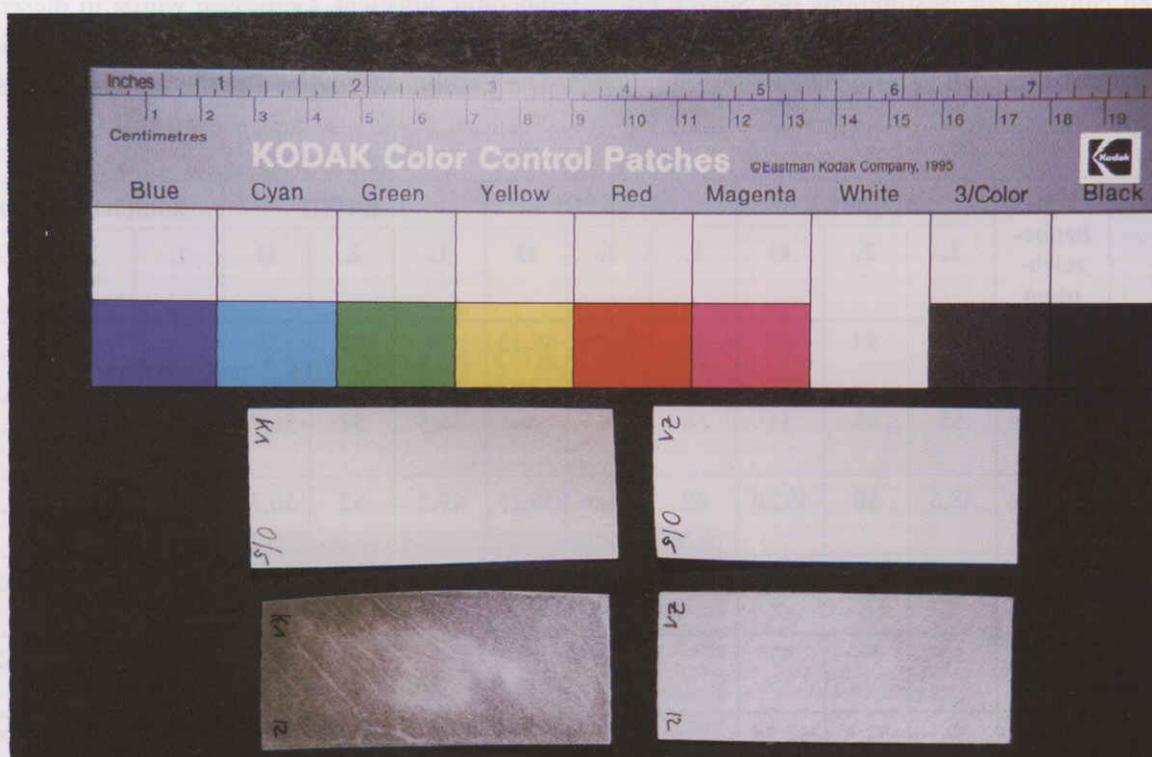


Abb. 21: Die Proben Z1 12 und K1 12 im Vergleich zur unbehandelten Referenz
Beide Proben wurden einer 30minütigen Behandlung im Bad unterzogen. Die Harnstoffkonzentration der Lösungen betrug jeweils 10 % (g/g)

Abschließend kann man an dieser Stelle festhalten, daß wässrige Harnstoffkonzentrationen von bis zu 10 % zumindest spontan, d.h. unmittelbar oder nur kurze Zeit nach dem Auftrag, keinen Einfluss auf die Schrumpfungstemperatur ausüben. Die Ergebnisse bis hierhin liegen in Übereinstimmung mit den Messungen Řeháks et al. (vgl. Kap. 4.1.2, S. 25) sowie den Erkenntnissen aus der Chemie (vgl. Kap. 4.1.3) und waren aus diesen Gründen auch so zu erwarten.

Es bleiben die Fragen offen, ob eine Strukturschädigung mit parallel eintretender Absenkung der Schrumpfungstemperatur des Pergaments durch Harnstoff, wenn überhaupt, erst im Laufe einer Alterung eintritt oder ob die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur in diesem Falle überhaupt eine geeignete Methode ist, eingetretene Veränderungen in der Kollagenstruktur ausreichend zu beschreiben.

Ferner besteht auch die Möglichkeit, daß das Ergebnis durch die vergleichsweise große Wassermenge bei der Bestimmung der Schrumpfungstemperatur verfälscht wurde. Da für die Messungen nur vereinzelt Fasern benötigt werden, die in der vergleichsweise großen Wassermenge von ca. 0,5-1 ml gespült werden, ist es vorstellbar, daß der eingebrachte Harnstoff aus der Faser herausgelöst und in dem umgebenden Wasser stark verdünnt wird. Dies ist umso eher vorstellbar, da das Wasser bei der Mikroheiztischmethode einen sehr guten Zugang zur Faser hat. Nach der Vorschrift zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur wäre dies korrekt (Haines 1987: 5; vgl. Kap. 4.2.1), doch könnte dadurch der Denaturierungseffekt des Harnstoffs aufgehoben werden (Neumark et al. 1964: 5; vgl. Kap. 4.1.3, S. 38) und wäre durch die starke Verdünnung mit dem Umgebungswasser bei der Bestimmung der Schrumpfungstemperatur nicht mehr nachweisbar. Aus diesem Grunde hat sich in die Messreihe aus Tabelle 9 eine weitere Messreihe angeschlossen, die von den vorgegebe-

nen Normen zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur abweicht. Gemessen wurde in diesem Zusammenhang die Schrumpfungstemperatur nicht in demineralisiertem Wasser, sondern direkt in Harnstofflösungen verschiedener Konzentrationen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 wiedergegeben:

Nr.	Probenbezeichnung	A ₁ (in °C)			B ₁ (in °C)			C (in °C)			komplett (in °C)		
		1.	2.	Ø	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø
21	Z1 0/1 in 1%	57	57	57	58	58,25	58,13	59	59	59	62	61,5	61,75
22	Z1 0/1 in 3%	55	55	55	56	56	56	56,5	57	56,75	59	59,25	59,13
23	Z1 0/1 in 5%	48,5	50	49,25	49	51,5	50,25	49,5	52	50,75	52,5	54	53,25
24	Z1 0/1 in 10%	44	48	46	44,5	48,25	46,38	45	49	47	47	51	49
25	K1 0/1 in 1%	58	56	57	58,5	57,5	58	59	59	59	61	63	62
26	K1 0/1 in 3%	56	53,5	54,74	? ⁷⁴	55	55	?	56	56	58 ⁷⁵	60	59
27	K1 0/1 in 5% ⁷⁶	52	51,5	51,75	53,5	52,5	53	54	53,5	53,75	56	58	57
28	K1 0/1 in 10%	47	48	47,5	47,75	48,25	48	49	49	49	52,25	51	51,63
29	O3 0/1 in 1%	38,5	42	40,25	42	44	43	44	45	44,5	48	48	48
30	O3 0/1 in 3%	37	39	38	40	40,5	40,25	43	41	42	48	48	48
31	O3 0/1 in 5%	35	38	36,5	37,25	41	39,13	39	44	41,5	43	47	45
32	O3 0/1 in 10%	37	34,25	35,63	?	43	43	?	43		?	?	?

Tab. 10: Messergebnisse der Schrumpfungstemperaturbestimmung in verschieden konzentrierten Harnstofflösungen

⁷⁴ In manchen Fällen war kein genauer Zeitpunkt für das Einsetzen einer weiteren Phase zu ermitteln. Für diese Messungen wird ein „?“ angegeben.

⁷⁵ Die Schrumpfung zeigte ein ungewöhnliches Verhalten. Es war lediglich ein gleichmäßiges Ansteigen der Opazität zu beobachten.

⁷⁶ Die Fasern waren schon bei Beginn der Messung stärker gequollen und opaker als bei den anderen Messungen.

Bei diesen Messungen lässt sich eine deutliche Abnahme der Schrumpfungstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration der Harnstofflösung erkennen. Abbildung 22 veranschaulicht den Effekt an modernem Ziegenpergament (Z1):

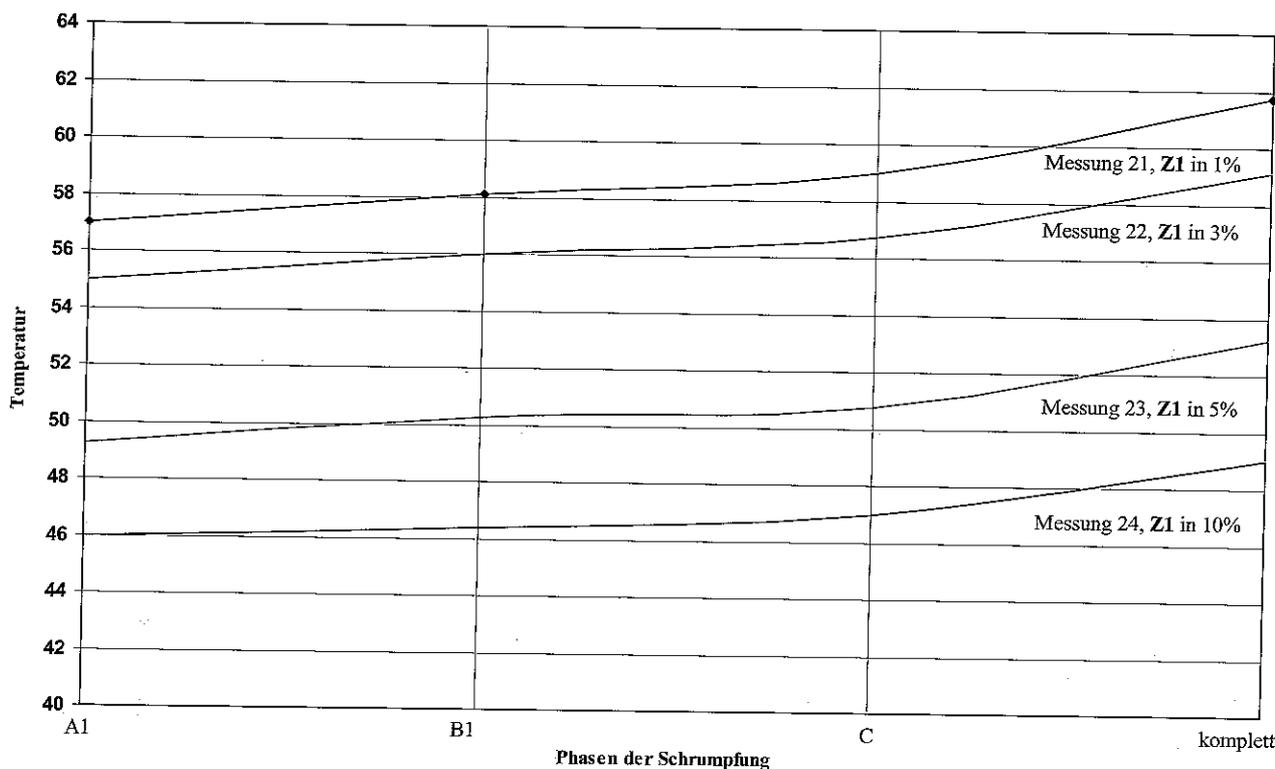


Abb. 22: Schrumpfungstemperaturbestimmung in verschiedenen konzentrierten Harnstofflösungen
Das Diagramm zeigt die Messreihen Nr. 21- 24 aus Tabelle Tab. 10, S.54

Wie aus den Untersuchungen von Gustavson bekannt ist, steigt die denaturierende Wirkung von Harnstoff auf Kollagen mit steigender Temperatur drastisch an (Gustavson 1960; vgl. Kap. 4.1.3, S. 36). Über dessen Ergebnisse hinaus wird hier jedoch deutlich, daß bereits Konzentrationen von 3% (g/g) bei Erwärmung zu einer deutlichen Erniedrigung der Schrumpfungstemperatur führen. Da die Messung der Schrumpfungstemperatur in einer Harnstofflösung allerdings nicht den Normen DIN 533 36 und BS 3144:1968 (17) entspricht, wonach die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur ausschließlich in destilliertem Wasser durchzuführen ist (vgl. Kap. 4.2.1.1, S. 41), sind die Ergebnisse mit einiger Vorsicht zu betrachten und erlauben keine direkten Rückschlüsse auf das Verhalten von Harnstoff, der bei Raumtemperatur auf Pergament appliziert wurde. Dennoch legt die deutliche Abnahme der Schrumpfungstemperatur bereits bei einer niedrigen Konzentration wie 3% (g/g) die Vermutung nahe, daß ein schädigender Einfluss bei einer solchen Behandlung weiterhin nicht ganz auszuschließen ist.

Zur weiteren Überprüfung der Messergebnisse der Tabelle 9 wurden die Schrumpfungstemperaturen einiger Proben außer mit der Mikroheiztischmethode zusätzlich mit der Makromethode be-

stimmt.⁷⁷ Tabelle 11 zeigt, daß die Ergebnisse beider Messungen in relativ guter Übereinstimmung liegen:

Probenbezeichnung	Makromethode Ø in °C	Mikromethode Ø in °C
Z1 0/3	59	58,75
Z1 1	58	60
Z1 2	58	60,13
Z1 6	60	60,5
Z1 8	59	59,75
Z1 12	59	60

Tab. 11: Vergleich der Messergebnisse nach der Makro- und der Mikroheiztischmethode

Da bei der Makromethode nicht von der gleichen verdünnenden Wirkungsweise wie bei der Mikroheiztischmethode ausgegangen werden kann, die Schrumpfungstemperatur aber trotzdem nahezu unverändert bleibt, wird die Bedeutung der Messungen aus Tabelle 10 sicherlich noch einmal abgeschwächt und die Vermutung bestärkt, daß wässrige Harnstofflösungen zumindest in Konzentrationen von bis zu 10% spontan keine Absenkung der Schrumpfungstemperatur bewirken. Von Interesse scheint eine Beobachtung zu sein, die während der Bestimmung der Schrumpfungstemperatur der Probe Z1 12 nach der Makromethode gemacht wurde. Zu Beginn der Messung zeigte sich ein negativer Ausschlag auf der Messskala, wodurch eine starke Ausdehnung der Probe bei Kontakt mit dem Wasser angezeigt wird. Ein derart behandeltes Pergament scheint demnach deutlich stärker quellfähig zu sein, als unbehandeltes oder mit geringer konzentrierten Harnstofflösungen behandeltes Pergament.

Durch diese Untersuchungen allein ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß dennoch strukturelle Veränderungen eintreten können, die aber nicht durch die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur beschrieben werden können. Eine mögliche alternative Untersuchungsmethode wäre die Differential Scanning Calorimetry (DSC)⁷⁸. Im Rahmen dieser Arbeit war es jedoch nicht möglich, diese Untersuchungen durchzuführen. Sie könnten jedoch zur abschließenden Beurteilung über den Einsatz von Harnstoff in der Pergamentrestaurierung durchaus von großem Interesse sein.

4.2.2 Bestimmung der Schrumpfungstemperatur nach künstlicher Alterung

Da die Schrumpfungstemperaturen der ungealterten Proben keine Veränderungen zeigten, wurden einige Proben einer gestaffelten künstlichen Alterung unterzogen. Wie im Kapitel 4.1.3 beschrieben, können Harnstofflösungen, die über einen längeren Zeitraum stehen, Cyanate ausbilden, die in der Lage wären, Kollagen hydrolytisch zu spalten (Stark et al. 1960: 3180, vgl. S. 38). Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß sich der ins Pergament eingebrachte Harnstoff im Laufe einer Alterung aufgrund klimatischer Schwankungen zersetzt und sich somit lokal in situ schädlich auf die Kollagenstruktur auswirken könnte.

⁷⁷ Die Messungen wurden freundlicher Weise von Frau Rabea Plankenberg und Herrn Bergmann, Zentrale Restaurierungswerkstatt Landschaftsverband Westfalen- Lippe, Gelsenkirchen, durchgeführt.

⁷⁸ vgl Fußnote 46, Seite 33

Die künstliche Alterung⁷⁹ wurde folgendermaßen durchgeführt⁸⁰:

- Konstante Temperatur von 40°C
- Wechselnde r.F. von 35% und 70%; dabei wurde die Kammer so schnell wie möglich auf die jeweilige Luftfeuchtigkeit gefahren, diese zwei Stunden gehalten und dann die Luftfeuchtigkeit wieder so schnell wie möglich geändert usw.⁸¹
- Nach 2, 8, 16 und 32 Tagen wurde jeweils ein Stück der Proben abgeschnitten, um Messungen zur Schrumpfungstemperatur durchführen zu können

Die von Wouters empfohlene anschließende Lichtalterung war im Rahmen dieser Arbeit aus technischen und zeitlichen Gründen nicht möglich. Gleiches gilt für eine weitere Empfehlung, die Zersetzungsprodukte einer Harnstoffprobe nach künstlicher Alterung zu untersuchen. Beide Versuche wären für spätere Arbeiten sicherlich von großem Interesse.

Gealtert wurden die Proben:

- Z1: 0/6, 12, 14, 16, 27, 28, 29
- K1: 0/6, 12
- O1 und O2: 0, 22, 24

Die Messungen wurden an Proben durchgeführt, die einer 16 bzw. 32 Tage⁸² andauernden Alterung unterzogen worden sind. Folgende Ergebnisse konnten dabei ermittelt werden:

Nr.	Probenbezeichnung	A ₁ (in °C)			B ₁			C			komplett		
		1.	2.	Ø	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø	1.	2.	Ø
33	Z1 0/6 (16 Tage)	57	57	57	58	58	58	59,25	58,5	58,88	62	62,5	62,25
34	Z1 0/6 (32 Tage)	55,5	56	55,75	57,5	57	57,25	58,25	58	58,13	63	63,5	63,25
35	Z1 12 (16 Tage)	56,5	57	56,75	57,5	57,5	57,5	58	58	58	62	62	62
36	K1 12 (16 Tage)	58			59			59,25			63		
37	Z1 12 (32 Tage)	55	56	55,5	56	57	56,5	57	57,5	57,25	62	63	62,5

Tab. 12: Schrumpfungstemperaturen verschieden behandelter Pergamente nach 16 Tagen künstlicher Alterung

⁷⁹ Die Alterungsmethode wurde von Herm Dr. Jan Wouters, Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium/ Institut Royal du Patrimoine Artistique (KIK/ IRPA), Brüssel, empfohlen, wobei seiner Meinung nach noch eine Lichtalterung anzuschließen wäre. *Persönliche Mitteilung*, März 2000.

⁸⁰ Die Alterung wurde freundlicherweise von Frau Dipl. Rest. Kerstin Forstmeyer, Institut für Erhaltung, Ludwigsburg, durchgeführt.

⁸¹ Die Klimakurven liegen der Arbeit im Anhang auf den Seiten iv- xiii bei.

⁸² In der letzten Woche der Alterung entsprach das Klima aufgrund eines Stromausfalles für drei Tage nicht den gewünschten Bedingungen. Dabei stieg die r.F. auf 98% an (vgl. Anhang S. xiii). Da bei den Proben kein mikrobieller Befall ausgemacht werden konnte, der Einfluß auf die Schrumpfungstemperatur hätte nehmen können, kann man trotzdem von einer interpretierbaren Alterung ausgehen.

Bei den Messungen wurde wiederum davon ausgegangen, daß zu erwartende Veränderungen am ehesten bei den im Bad in einer 10%igen Harnstofflösung behandelten Proben auftreten müssen. Wie aus Tabelle 13, die einen Vergleich zwischen unbehandelten und ungealterten Proben und behandelten, gealterten Proben erlaubt, hervorgeht, hat nach der künstlichen Alterung keine signifikante Beeinflussung der Schrumpfungstemperatur stattgefunden. Die Herabsenkungen der Schrumpfungstemperatur um 0,71°C bei Z1 12 bzw. um 0,75°C bei K1 12 nach 16 Tagen und um 1,46 °C bei Z 12 nach 32 Tagen künstlicher Alterung, jeweils in Bezug auf die unbehandelte und ungealterte Referenzprobe, ist so gering, daß sie auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein können. Stellt man den Vergleich zwischen der 32 Tage gealterten Referenz und der ebenso lange gealterten behandelten Probe Z 12, so reduziert sich die Senkung der Schrumpfungstemperatur auf lediglich 0,88°C. Alle diese Messergebnisse liegen eindeutig im Rahmen der Messungenauigkeiten:

Probenbezeichnung	Schrumpfungstemperatur (C) Ø in °C		
	ungealtert	16 Tage	32 Tage
Z1 0	58,71	58,88	58,13
K1 0	59,5		
Z1 12	59,25	58	57,25
K1 12	60	59,25	

Tab. 13: Schrumpfungstemperaturen behandelter und gealterter Proben im direkten Vergleich zur ungealterten Referenz

Die Ergebnisse nach der künstlichen Alterung erlauben mehrere Schlussfolgerungen. Zum einen besteht die Möglichkeit, daß der Zeitraum der Alterung zu kurz war und deshalb noch keine eindeutigen Veränderungen an der Schrumpfungstemperatur zu erkennen sind. Zum anderen kann es natürlich auch sein, daß Harnstoffbehandlungen, wie sie im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführt worden sind, zu keiner Erniedrigung der Schrumpfungstemperatur führen. Dies schließt allerdings nicht aus, daß Veränderungen in der kollagenen Struktur entstanden sind, die über eine Messung der Schrumpfungstemperatur nicht zu erfassen sind. Solche Veränderungen könnten z.B. an den Enden der Kollagenketten stattfinden. Wouters empfiehlt daher, Untersuchungen mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) durchzuführen (vgl. Fußnote 46, S. 33).

4.2.3 Untersuchung des Abdampfens von Harnstoff

Da die Untersuchungen von Hofenk de Graaff et al. (1994, vgl. Kap. 4.1.2, S.27) zeigten, daß auf Pergament applizierter Harnstoff offensichtlich in der Lage ist, zu migrieren und an der Oberfläche auszukristallisieren, sollte in einem weiteren Versuch nachgewiesen werden, bei welchen Konzentrationen dies eintritt. Dazu wurden die Proben K1 1- 8 jeweils in eine abgedichtete Petrischale gelegt und anschließend in einem Wärmeschrank bei einer Temperatur von 50°C fünf Tage beheizt. Dadurch sollte ein Feuchtigkeitstransport in Richtung Pergamentoberfläche simuliert werden. Ein möglicherweise entstehender kristalliner Niederschlag auf dem Glasdeckel oder auf der Pergamentoberfläche sollte als Hinweis dienen, bei welchen Konzentrationen eine Auskristallisierung möglicherweise stattfinden kann.

In den untersuchten Fällen fand auch bei der Probe mit einem dreimaligen Auftrag einer 10%igen Harnstofflösung keine Auskristallisierung statt. In keinem der Fälle konnten mit einem Mikroskop

(40fache Vergrößerung, Auflicht) Ablagerungen auf Probenoberfläche oder auf dem Glasdeckel beobachtet werden.

4.2.4 Ramanspektroskopische und photothermische Untersuchungen

Die Ramanspektroskopie ist eine naturwissenschaftliche Untersuchungsmethode, welche, meist in Kombination mit der IR- Spektroskopie, geeignet ist, als „Fingerprint“- Methode die Struktur chemischer Verbindungen aufzuklären und Moleküle analytisch nachzuweisen (Naumer und Heller 1997: 218). Das Prinzip dieses von Raman 1928 entdeckten Effektes (Raman und Krishnan 1928: 501 ff.) beruht darauf, daß mit einem monochromatischen Lichtstrahl, im besten Falle einem Laser, bestrahlte Substanzen in ihrem Streulicht außer der eingestrahlten Erregerfrequenz ν_0 auch noch um $\Delta\nu_i$ verschobene Frequenzen aufweisen, sofern sie ramanaktiv sind⁸³. Diese Frequenzen, die sowohl nach höheren als auch nach tieferen Werten verschoben sind, bezeichnet man als Ramanfrequenzen. Der nach tieferen Werten verschobene Bereich (Stokes- Bereich) ist dabei bei Raumtemperatur intensiver als der nach höheren Werten verschobene Bereich (Anti- Stokes- Bereich). Da die Frequenzen jeweils um die selben Werte nach oben bzw. nach unten verschoben sind, wird in der Regel lediglich der Stokes- Bereich zur Auswertung herangezogen (Naumer und Heller 1997: 218 ff.). Abbildung 23 verdeutlicht den Effekt:

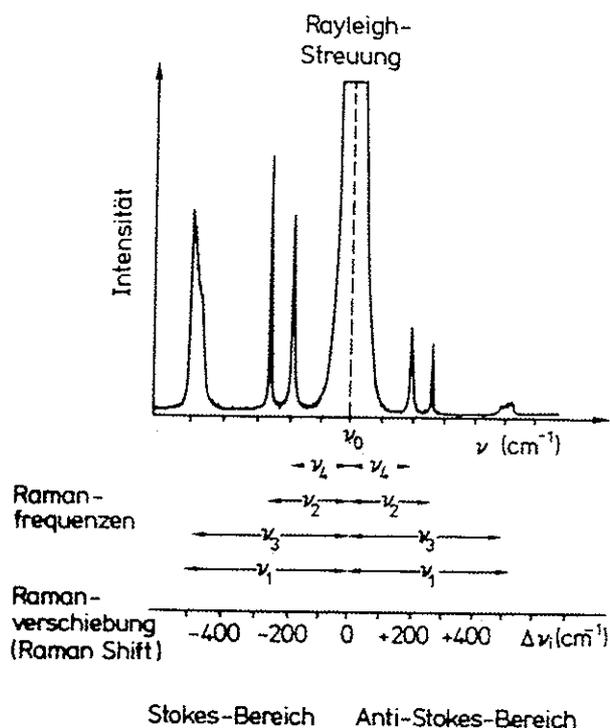


Abb. 23: Sketch eines Ramanspektrums in Stokes und Anti- Stokes- Bereich (aus Naumer und Heller 1997: 219)

Erklären lässt sich dieser Effekt durch energetische Wechselwirkungen zwischen dem eingestrahlten monochromatischen Licht und den Elektronensystemen der Atome bzw. Moleküle. Die Elekt-

⁸³ „Ramanstreuung tritt nur auf, (...) wenn sich die Polarisierbarkeit bei der Kernschwingungsbewegung ändert. Molekülschwingungen ohne Änderung der Polarisierbarkeit können im Ramanspektrum nicht beobachtet werden, sie sind 'ramaninaktiv'“ (Naumer und Heller 1997: 220)

ronen werden vom eingestrahnten Licht in Schwingungen versetzt, wobei die Schwingungsfrequenz abhängig ist vom jeweiligen Bindungssystem der Moleküle (Boghosian et al. 1999: 75). Auf diese Weise werden charakteristische Spektren erzeugt.⁸⁴

Bei ihren ramanspektroskopischen Untersuchungen an Pergament haben Boghosian et al. festgestellt, daß diese Methode geeignet ist, hydrolytische Abbauprozesse im Kollagen zu beschreiben, da sie Informationen über Bindungssysteme und damit auch über Veränderungen an Molekülstrukturen geben kann (Boghosian et al. 1999: 77). Aus diesem Grunde wurde die Methode im Zusammenhang dieser Arbeit ausgewählt, um den Einfluss von Harnstoff auf Kollagen bzw. Pergament näher zu beschreiben.

Untersucht wurden die Proben Z1 bzw. K1 0/5 und 19-24⁸⁵ sowie ein vor einiger Zeit mit unbekannter Harnstoffkonzentration behandeltes Original unbekanntes Alters.⁸⁶ Im folgenden werden lediglich die Untersuchungsergebnisse der Messungen an den Proben Z1 0/5, 23 und 24 sowie am Original diskutiert. An diesen Proben sind die Ergebnisse besonders deutlich erkennbar und gut zu erklären.

Abbildung 24 zeigt das Ramanspektrum (Bruker IFS 66 S Ramanmodul FRA 106 TLC) eines Punktes des unbehandelten Ziegenpergaments Z1 0/5. Hier wird erkennbar, welche Banden bei einer unbehandelten Probe zu erwarten sind. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 25 die Spektren der Vorder- und Rückseite der einseitig mit einer 10%igen Harnstofflösung behandelten Probe Z1 24:

⁸⁴ Die Beschreibung der Ramanspektroskopie findet an dieser Stelle nur sehr oberflächlich statt. Nähere Informationen können z.B. in Skoog, D.A. und Leary, J.J. „Instrumentelle Analytik- Grundlagen, Geräte, Anwendungen“, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1992) gefunden werden.

⁸⁵ vgl. Probenvorbereitung im Kap. 4.2.1.3

⁸⁶ Dieses Pergament wurde zu Versuchszwecken vor etwa viereinhalb Jahren mit Harnstoff behandelt. Genaue Aufzeichnungen über die Behandlung liegen nicht vor. Ziel war es, mit der Untersuchung an diesem Objekt Rückschlüsse auf eine mehr oder weniger unbekanntes Behandlung zu erhalten.

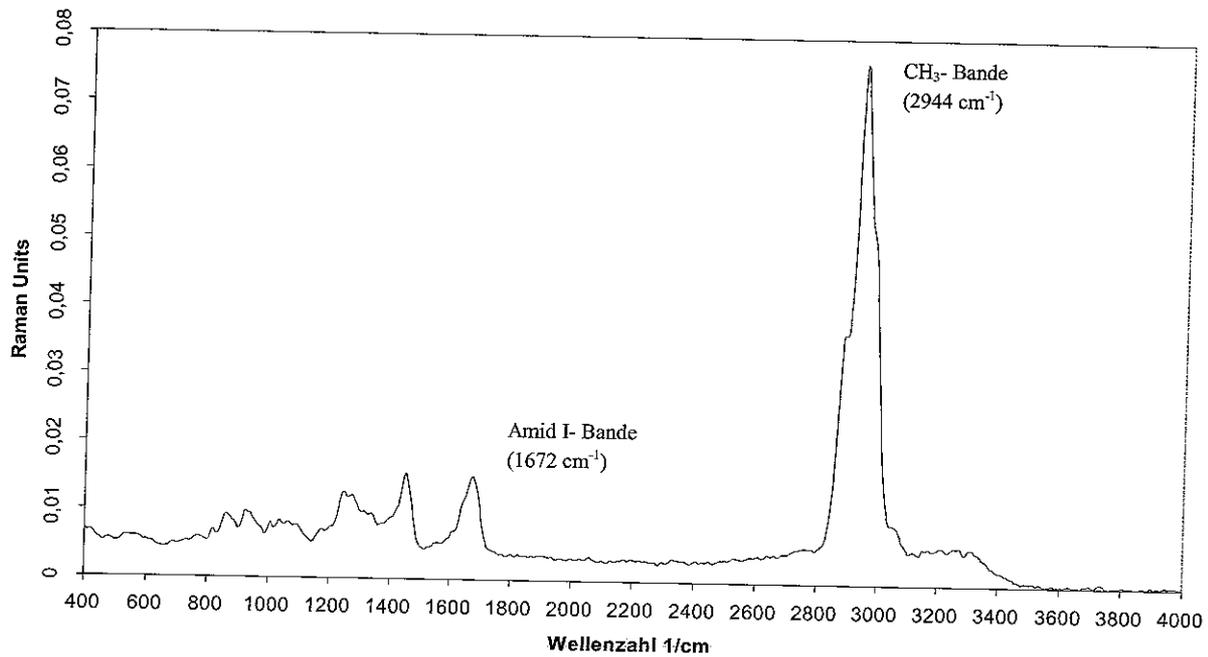


Abb. 24: Ramanspektrum des unbehandelten Ziegenpergaments ZI 0/6, Narbenseite

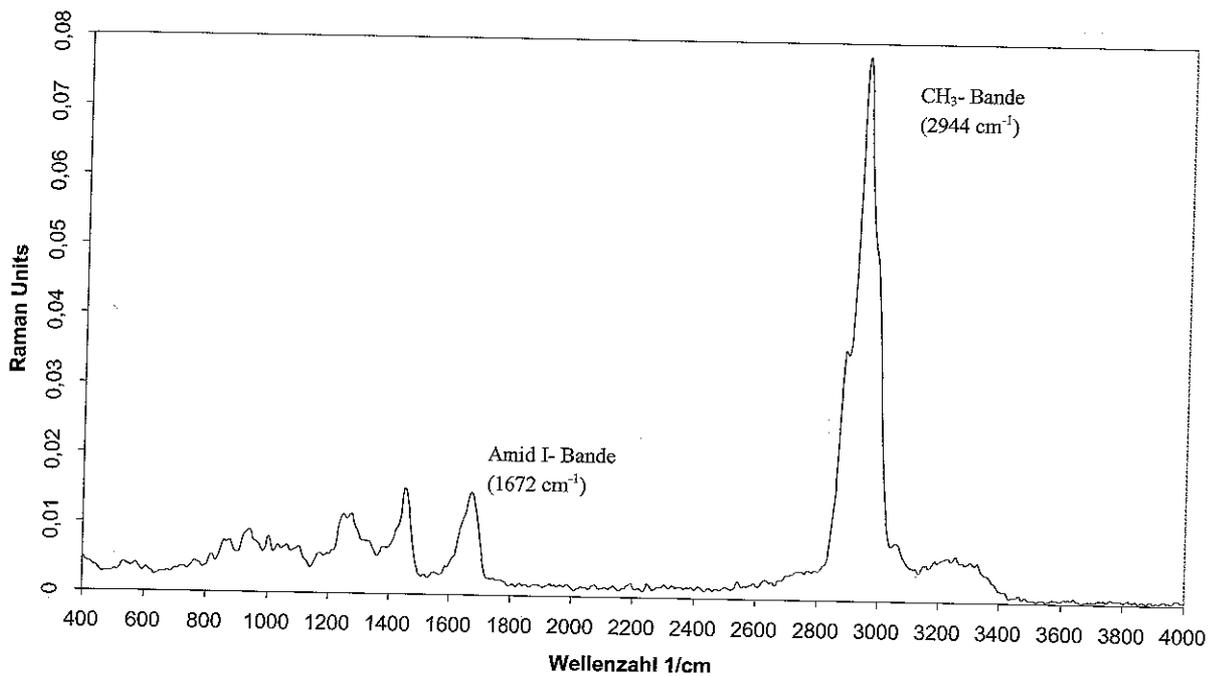


Abb. 25: Ramanspektrum des behandelten Ziegenpergaments ZI 24, Narbenseite
 Die Probe wurde einmal einseitig mit einer 10%igen Harnstofflösung behandelt. Der Auftrag erfolgte mit einem Wattebausch, die Trocknung fand beschwert zwischen Löschkarton statt (vgl. Probenherstellung auf S. 48)
 Im Vergleich zum unbehandelten Pergament (Abb. 24) zeigen sich beim behandelten Pergament keine signifikanten Unterschiede.

Die Spektren zeigen, daß sich eine Harnstoffbehandlung an Pergament nicht direkt über raman-spektroskopische Untersuchungen nachweisen lässt, da die durch den Harnstoff eingebrachten NH- Gruppen an der selben Stelle einen Peak aufweisen, wie die Amid I- Bande der Peptide im Pergament (1672 cm^{-1}). Die Peaks überlagern sich und sind daher zwar nicht über ihre Lage im Spektrum auseinanderzuhalten, doch aber über ihre Intensitätsunterschiede

So lässt sich eine Harnstoffbehandlung indirekt über Inhomogenitäten im Auftrag nachweisen, wenn die Messungen Punkt für Punkt entlang einer Linie auf der Probe durchgeführt werden. Abbildung 27 zeigt ein solches Diagramm für das behandelte Original, bei dem alle $20\mu\text{m}$ eine Messung durchgeführt wurde. Abbildung 26 zeigt die Probe und den Bereich, in dem die Messung durchgeführt wurde. Aus dem Diagramm geht deutlich hervor, daß die Amid I- Bande im hinteren Bereich der Probe erheblich höher sind als im vorderen Bereich (1672 cm^{-1}). Solche Inhomogenitäten treten bei einer unbehandelten Probe nicht auf, und sind eindeutig auf die Harnstoffbehandlung zurückzuführen.

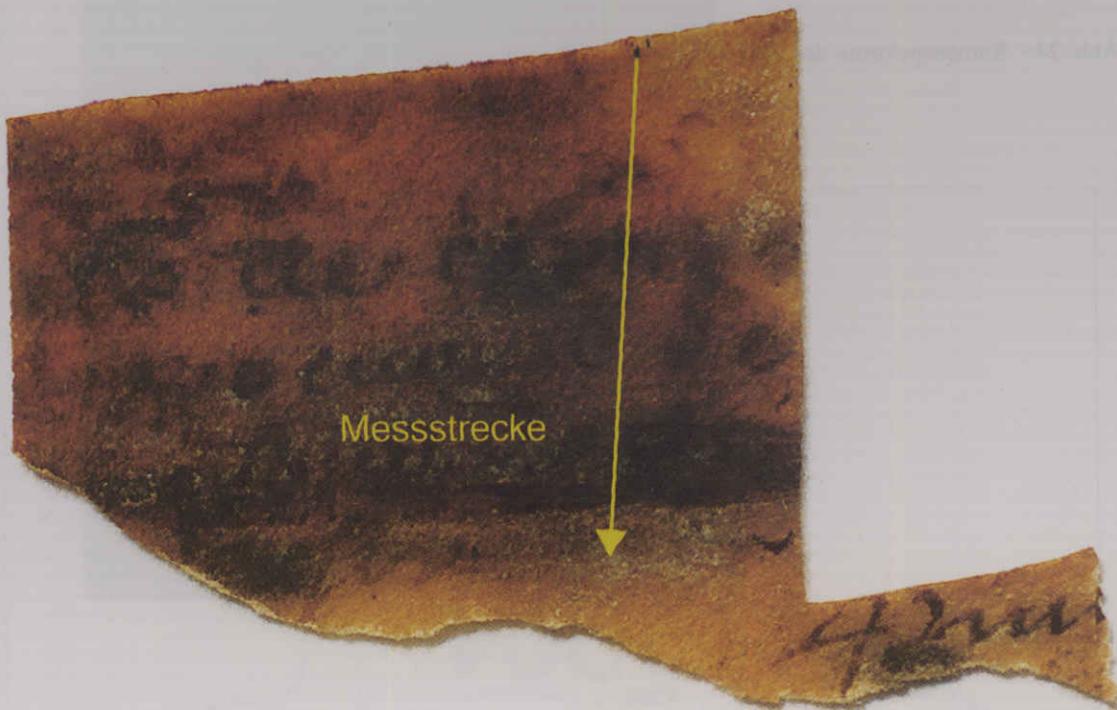


Abb. 26: Verlauf der Messungen für ein Raman- Mapping an einem behandeltem Original

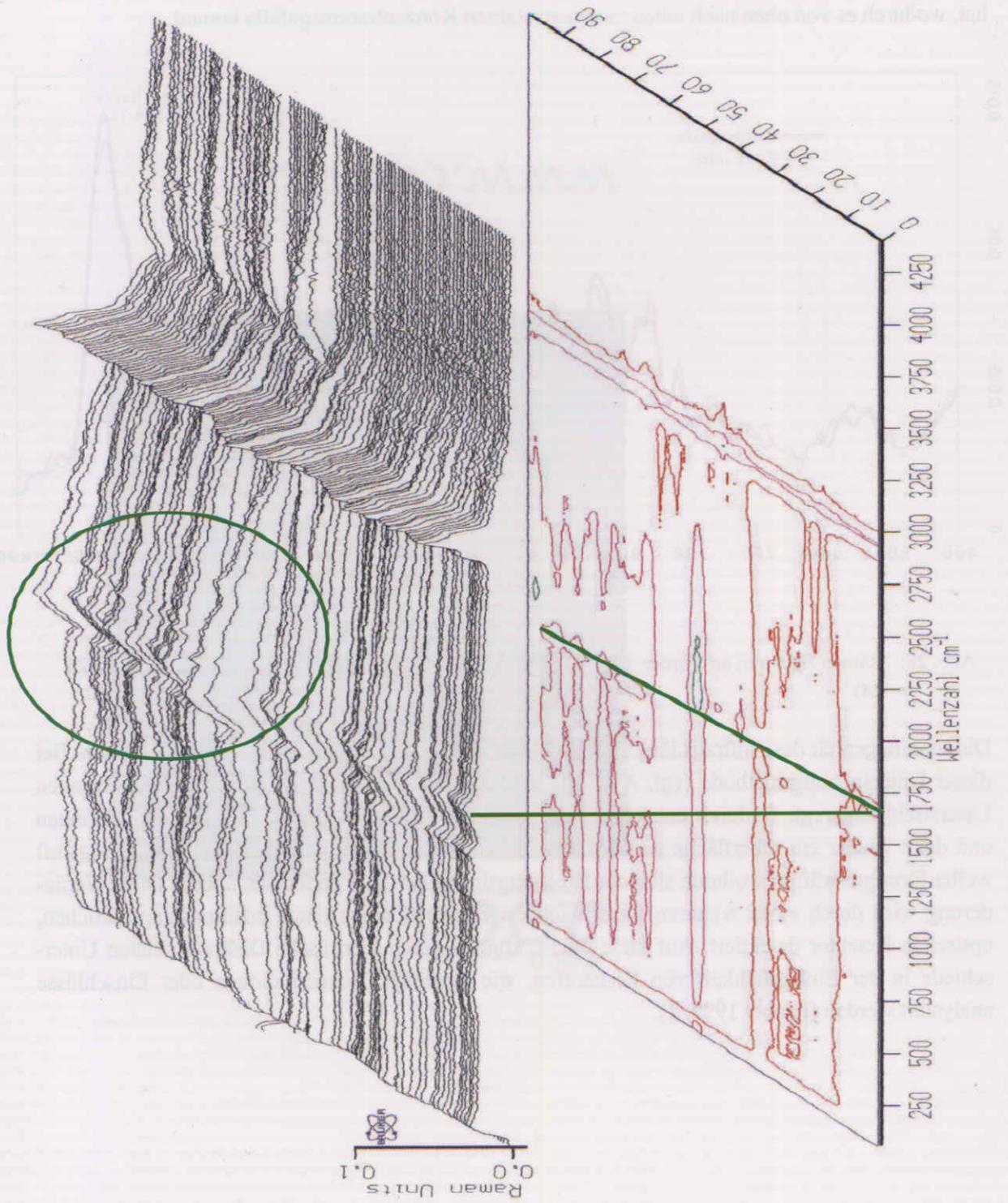


Abb. 27: Raman-Mapping an einem behandeltem Original

Bei einseitig behandelten Pergamenten lassen sich auch über den Vergleich der Vorder- und Rückseite der Probe Aussagen darüber treffen, ob das Pergament behandelt wurde oder nicht. Wie Abbildung 28 zeigt, gibt es Unterschiede in den Amid I-Banden (1672 cm^{-1}) der beiden Oberflächen, die darauf zurückzuführen ist, daß der Harnstoff das Pergament nicht gleichmäßig durchdrungen hat, wodurch es von oben nach unten zu einem starken Konzentrationsgefälle kommt.

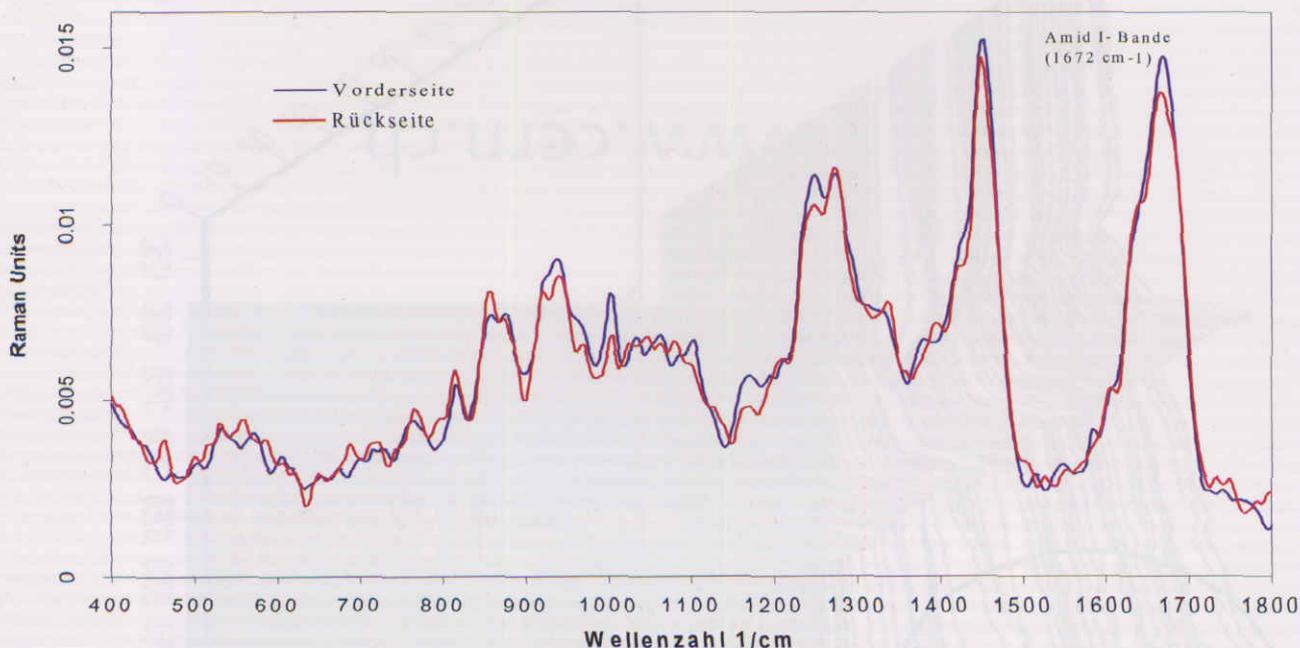


Abb. 28: Raman-Spektren an Vorder- und Rückseite eines einseitig behandelten Ziegenpergaments (Z1 24)

Die Inhomogenität des Auftrags lässt sich auch durch photothermische Ablenkung nachweisen. Bei dieser Untersuchungsmethode (vgl. Abb. 29) wird die Probe durch einen periodisch einsetzenden Laserstrahl angeregt. Dadurch entstehen Wärmewellen, welche die Probe zunächst durchdringen und dann wieder zur Oberfläche zurückwandern. Auf diese Weise wird auch die Umgebungsluft wellenförmig erwärmt, wodurch sich der Brechungsindex der Luft periodisch ändert. Diese Veränderung wird durch einen weiteren Laser nachgewiesen und durch einen positionsempfindlichen, optischen Detektor detektiert. Auf diese Weise können durch thermische Diskontinuitäten Unterschiede in der Einheitlichkeit von Feststoffen, wie Coatings, Delaminationen oder Einschlüsse analysiert werden (Faubel 1999: 1).

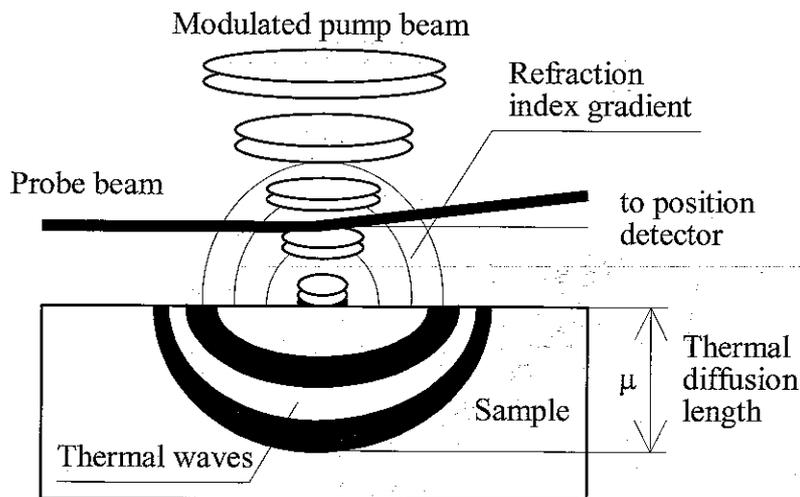


Abb. 29: Physikalisches Prinzip der Photothermischen Oberflächen Prüfmethode

Vorteil dieser Methode, insbesondere mit Hinblick auf die hier durchgeführten Untersuchungen, ist, daß sie im Gegensatz zur Ramanspektroskopie auch ein Tiefenprofil der Probe erstellen, und damit Aufschluss über die Verteilung des Harnstoff innerhalb des Pergaments geben kann.

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die photothermischen Aufnahmen der Probe Z1 0/5 und Z1 24 (Ausschnitt je 3 x 3 mm). Deutlich zu erkennen ist die in Abbildung 30 im Vergleich zu Abbildung 31 sehr unregelmäßige Farbgebung. Da sich die beiden Proben nur durch den Harnstoffauftrag unterscheiden, können die Differenzen auch nur dadurch zustande kommen. Überall in den sehr hellen Bereichen liegt demnach eine erhöhte Harnstoffkonzentration vor.

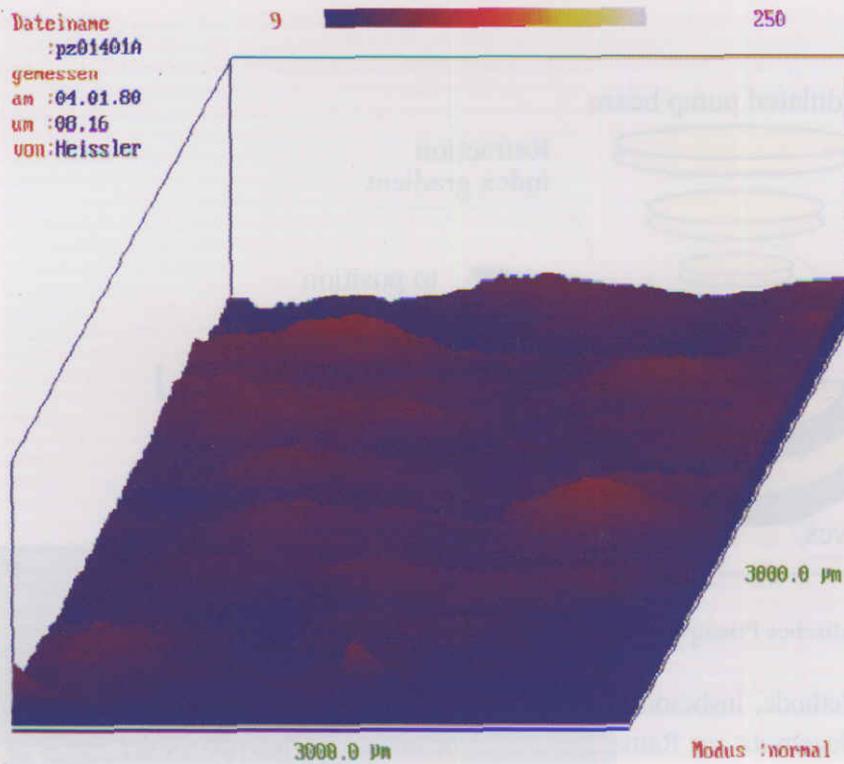


Abb. 30: Photothermische Aufnahme der unbehandelten Probe Z1 0/5

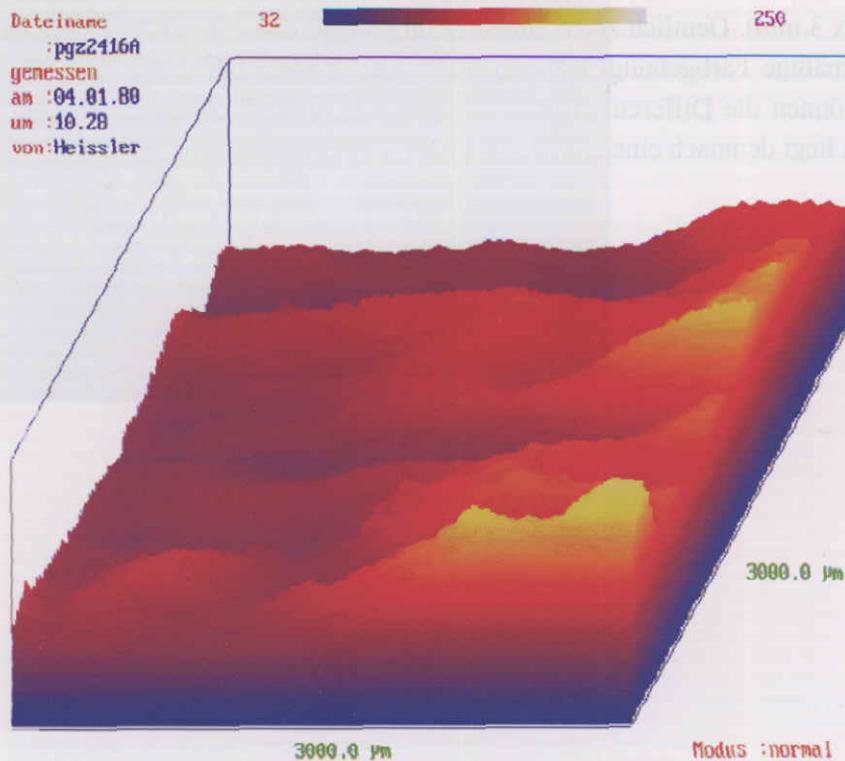


Abb. 31: Photothermische Aufnahme der behandelten Probe Z1 24

Erklären lassen sich die Inhomogenitäten der Harnstoffkonzentrationen an der Oberfläche außer durch den ungleichmäßigen Auftrag selber auch durch ein ungleichmäßiges Auskristallisieren des Harnstoffs beim Abdampfen des Lösungsmittels. Durch Unebenheiten des Pergaments können

Kristallisationskeime entstehen, an denen die weitere Auskristallisierung verstärkt stattfindet. Bei einer Trocknung zwischen Löschkarton ist die inhomogene Auftrocknung noch deutlicher als bei einer Trocknung an der Luft. Lichtmikroskopische Aufnahmen (Abb. 32- 34) machen die Auskristallisierung auf der Oberfläche des Pergaments deutlich:

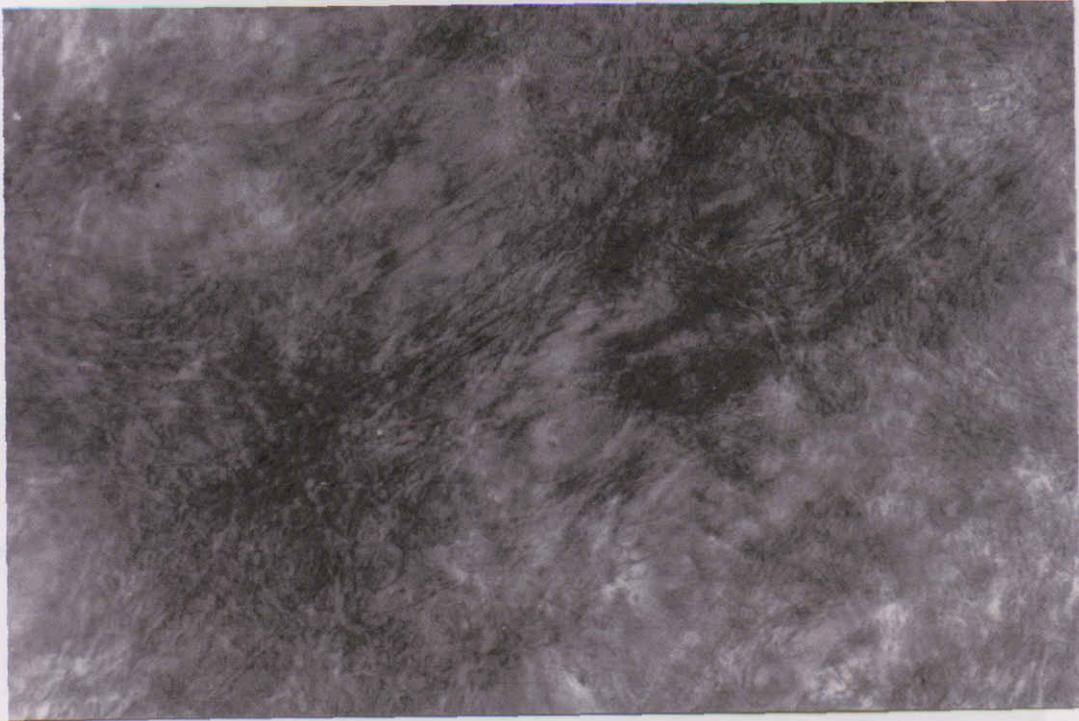


Abb. 32: Ziegenpergament Z1 0/5, unbehandelte Probe im Durchlicht. Bei der unbehandelten Probe sind keine kristallinen Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen.



Abb. 33: Ziegenpergament Z1 24, Harnstoffkristalle auf der Oberfläche.
Die Fokussierung auf die Harnstoffkristalle (Pfeile) verdeutlicht die deren Lage auf der Oberfläche. Die Pergamentoberfläche erscheint in der Aufnahme daher unscharf.

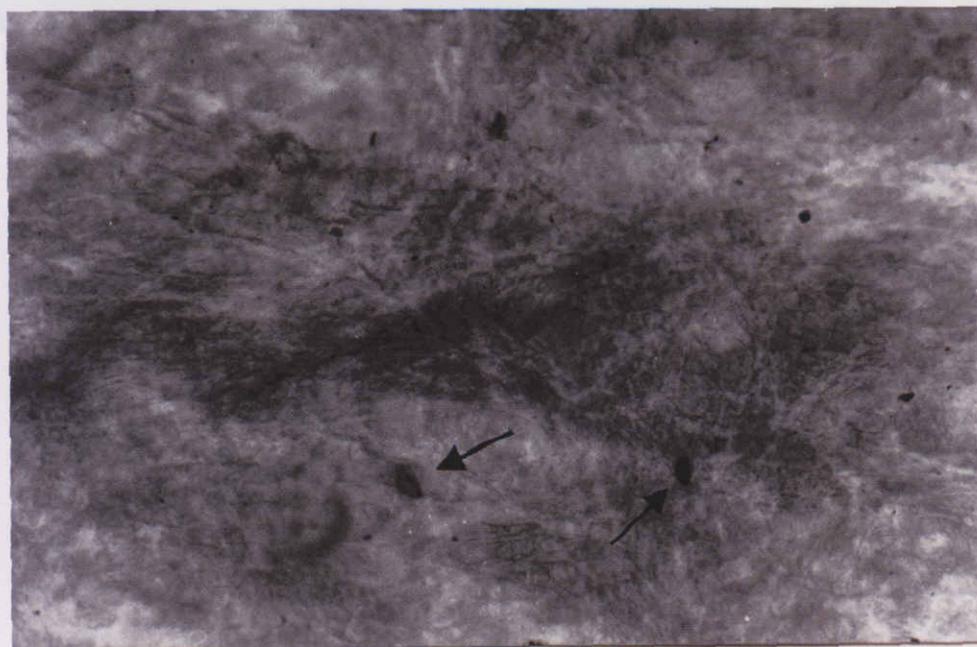


Abb. 34: Ziegenpergament Z1 24, Harnstoffkristalle auf der Oberfläche
Die Fokussierung auf die Pergamentoberfläche lässt die Harnstoffkristalle (Pfeile) unscharf erscheinen und verdeutlicht auf diese Weise die Räumlichkeit der Kristalle und deren Lage auf der Oberfläche.

Zusammenfassend lässt sich mit einiger Vorsicht aufgrund des eingeschränkten Probenmaterials festhalten, daß einseitig aufgetragene Harnstofflösungen nicht in der Lage sind, Pergament vollständig zu durchdringen, was sich in den unterschiedlichen NH- Banden der Vorder- und Rückseiten zeigt. Der größte Teil der Lösung kristallisiert inhomogen an der Oberfläche aus, was dazu führen müsste, daß eine gleichmäßige Behandlung einer größeren Fläche nicht möglich ist. Ob dies bei stärker abgebauten Pergament ähnlich stattfindet, müsste in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Inwieweit strukturelle Schäden durch eine Denaturierung des Kollagen entstanden sind, lässt sich nach dem derzeitigen Untersuchungsstand noch nicht festhalten.

5 Praktischer Teil

Im Rahmen dieser Arbeit fand in Kooperation mit der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz die praktische Durchführung der Restaurierung der Erfurter Bibel, Ms.or.fol. 1210/ 11, einer zweibändigen hebräischen Pergamenthandschrift aus der Mitte des 14. Jahrhunderts im Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz, statt.

Aufgrund des hohen Versicherungswertes und des außerordentlichen Umfangs der Handschrift wurden an die Restaurierung besondere Anforderungen gestellt, insbesondere an die Logistik der Durchführung der Arbeiten. Im folgenden werden das Objekt, das Schadensbild sowie die Planung und Durchführung der Pergamentrestaurierung beschrieben.

Die Arbeit beinhaltet hingegen keine detaillierte Dokumentation einzelner Schadensbilder bzw. Restaurierungsarbeiten, welche die Bibel betreffen. Diese wird in den Protokollen festgehalten, die in der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz aufbewahrt werden. Ebenso bleibt in dieser Arbeit die Dokumentation der Einbandschäden sowie die Restaurierung der Einbände unberücksichtigt, da diese zu einem späteren Zeitpunkt in der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz durchgeführt wird.

5.1 Die Erfurter Bibel- Ms.or.fol. 1210/ 11

Die Erfurter Bibel, Ms.or.fol. 1210/ 11 ist eine zweibändige Pergamenthandschrift, die im Jahre 1348 fertiggestellt wurde. Sie umfasst den vollständigen Text des alten Testaments in hebräischer Schrift sowie die aramäische Übersetzung (Targum). Daneben enthält sie grammatikalische und lexikalische Bemerkungen in den Kopf- und Fußstegen (Masora⁸⁷ Magna oder Große Masora) und zwischen den Spalten und in den Seitenstegen (Masora Parva oder Kleine Masora), sowie Schmuckseiten mit mikrographischen Illustrationen⁸⁸ (Beit- Arie 1999: 1 und Feistel 2000: 1). Abbildung 35 zeigt ein Beispiel mikrographischer Illustration aus Ms.or.fol. 1211.

⁸⁷ „Masora: hebr. „Überlieferung“, die Gesamtheit der textkritischen Bemerkungen zum hebräischen Text des A.T., besonders (seit dem 7. Jahrhundert) die genaue Festlegung des in seinem Konsonantenbestand überlieferten Textes durch Vokalisierung und seine Einteilung in Verse und Kapitel. Nach Sicherung des Textes wurden dann alle früheren Handschriften von den Masoreten (bedeutend Ben Asher und Ben Naphtali) vernichtet“ (dtv Brockhaus Lexikon, Bd.11, F.A. Brockhaus GmbH, Mannheim und Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH&Co.KG, München (1989))

⁸⁸ „Micrography- minute script woven into geometric patterns, abstract forms or the images of people, animals or other objects“ (Richler 1990: 142). Diese Art der Illustration ist ausschließlich in jüdischen Handschriften zu finden (Posner und Ta- Shema 1975: 43 und Richler 1990: 65).



Abb. 35: Beispiel mikrographischer Illustration, Ms.or.fol. 1211, 1A (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preussischer Kulturbesitz)

Es handelt sich bei dieser Handschrift um die größte bekannte hebräische Bibelhandschrift weltweit. Sie umfasst 584 bzw. 484 Blatt je Band mit einem Format von etwa 62,9 x 47,0 cm. Einzigartig ist, daß die Doppelblätter dabei wegen des außergewöhnlichen Formats der Handschrift jeweils aus zwei einzelnen Blättern zusammengesetzt wurden, wobei in der Regel vier Doppelblätter eine Lage bilden. Da für jedes Blatt ein Fell benötigt wurde, kann man bei der Herstellung von einem Bedarf von 1068 Tieren ausgehen (Feistel 2000: 1). Nicht ganz gesichert ist, um welche Tierart es sich bei den Pergamenten handelt. Beit- Arie (1999: 1) vermutet Rind, *cattle*. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß Kalb oder Ziege oder auch beide Tierarten verwendet wurden⁸⁹.

Nach ihrer Fertigstellung im Jahre 1348 kam die Handschrift vermutlich nach Zerschlagung der jüdischen Gemeinden Thüringens im Jahre 1349 in das Augustiner Kloster zu Erfurt, da sich die Handschrift im Jahre 1706 nachweislich in der Bibliothek des Evangelischen Ministeriums, die in den Räumlichkeiten des Klosters untergebracht war, befunden hat. Im Jahre 1880 kam sie dann zusammen mit 14 weiteren Handschriften gegen eine Entschädigung in den Besitz der Königlichen Bibliothek zu Berlin (Feistel 2000: 3).

Zur Handschrift lässt sich nach letzten Untersuchungen von Beit- Arie festhalten, daß sie zum großen Teil von einem Schreiber Namens Baruch, Sohn des Zerach, geschrieben wurde, wobei der Name nicht im Kolophon, sondern an mehreren Stellen der Masora erwähnt wird. Allerdings unterscheidet sich der Schriftduktus der letzten 75 Seiten vom größten Teil der Handschrift, so daß davon ausgegangen werden kann, daß der Schreiber sein Werk nicht vollenden konnte. Ähnlichkeiten

zwischen der Schrift der Masora und dem Haupttext dieser 75 Seiten lassen darauf schließen, daß der Masoret die Handschrift vollendet hat. Sein Name, Samson, findet sowohl im Kolophon als auch an mehreren Stellen der Masora Erwähnung. Er nennt auch seine Herkunft, doch konnte der Übersetzung aus dem Hebräischen noch keine deutsche Stadt zugeordnet werden. Beit-Arie vermutet eher eine französische Stadt (Beit-Arie 1999: 3). Aus dem Kolophon gehen ferner die Dauer der Arbeit des Masoreten hervor, die er mit neun Monaten angibt, das Jahr 1348 als Jahr der Fertigstellung, sowie die Auftraggeber, die er als Erben des Rabbi Shalom bezeichnet. Beit-Arie schließt aus diesen Angaben, daß der Auftraggeber, ein sehr wohlhabender Rabbi, vermutlich aus Thüringen, möglicherweise aus Erfurt, vor Vollendung der Handschrift verstorben ist, so daß die Erben im Kolophon als Auftraggeber erwähnt werden.

Die heutigen Einbände beider Teile stammen aus dem Jahre 1590, wie aus einer Blindprägung auf den Vorderdeckeln hervorgeht und sind damit also gut 150 Jahre jünger als die Handschrift. Der Buchblock läßt keine Anzeichen eines früheren Einbandes erkennen. Allerdings weisen die Lagen neben den geschlitzten Heftstellen jeweils vier Heftlöcher auf, die auf eine lagenweise Interimsheftung rückschließen lassen. Geheftet sind die Bände auf fünf geschlitzte Schweinslederriemen.

Die Kapitalbünde wurden nach dem Heften gewickelt. Es handelt sich dabei um einfach gewickelte Grundkapitale, die mit einem blauen Zwirn nachträglich umstochen wurden (vgl. Abb. 36).



Abb. 36: Kapital/ Kopf Ms.or.fol. 1211 (vor der Restaurierung) (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

⁸⁹ Optische Untersuchungen in der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz ergaben keine ganz eindeutige Identifizierung der Felle. Aufgrund der Größe kämen wohl am ehesten ausgewachsene Ziegen oder Kalb in Frage.

Bei den Einbänden handelt es sich um eine Art Kassetteneinband mit Holzdeckeln, bei dem der Schnitt im geschlossenen Zustand vollständig verdeckt wird (vgl. Abb. 37). Verziert sind Vorder- und Hinterdeckel jeweils in Blinddruck- und Lederschnitttechnik, sowie mit vier Eckbeschlägen und einem Mittelbeschlag. Die Seitenränder und die Kanten der Kassettenteile sind mit Eisenleisten beschlagen. Der Rücken ist mit hellem, wahrscheinlich alaungegerbtem Schweinsleder überzogen, das nur kurz auf die Deckel greift. Diese wiederum sind zunächst mit einem groben Jutegewebe überzogen, auf das ein braun gebeiztes Leder (Rind?) geklebt wurde (vgl. Abb. 37).



Abb. 37: Einband Rückseite Ms.or.fol. 1211 (vor der Restaurierung) (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Von besonderem Interesse sind die acht Doppelblätter, die als Vorsatz für beide Bände dienen. Sie enthalten den vollständigen Text der Genesis und sind sowohl in der Anlage des Textes als auch der Mikrographien des Titelblattes dem vollständigen Text sehr ähnlich. Es wird davon ausgegangen, daß es sich bei diesen Seiten um Probeseiten handelt, die dann vom Auftraggeber verworfen wurden und schließlich als nicht aufgeklebtes Vorsatz Verwendung fanden (Feistel 2000: 1). Bei einer früheren Paginierung der Blätter wurden diese Seiten fälschlicherweise mitgezählt. Bei der Neupaginierung vor Beginn der Restaurierung werden sie ausgelassen, so daß zwischen der alten Blattzahl (oben links) und der neuen Blattzahl (unten links) immer eine Differenz von zwei besteht, wobei die meisten Seitenzahlen der alten Paginierung aufgrund des Schadens am Kopf des Buches heute nicht mehr lesbar sind. Die acht Doppelblätter werden nach der Restaurierung nicht wieder mitgebunden.⁹⁰

⁹⁰ Dr. H. Feistel, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz, *Persönliche Mitteilung*, Februar 2000

5.2 Schadensbild und heutiger Zustand der Handschrift

Im zweiten Weltkrieg wurde die Handschrift aufgrund ihrer Größe und ihres Gewichtes nicht ausgelagert, sondern in den Kellerräumen des Wirtschaftsministeriums untergebracht. Dieses befand sich auf der der Preußischen Staatsbibliothek gegenüberliegenden Straßenseite. Bei den Bombenangriffen im Februar 1945 wurde auch das Wirtschaftsministerium getroffen, wobei die Kellerräume ausbrannten. Die in einem Tresor untergebrachte Handschrift erlitt dabei einen starken Brand- und Löschwasserschaden, wodurch sie zu großen Teilen verblockt ist. Seitdem ist sie nicht mehr benutzbar und für wissenschaftliche Forschungen unzugänglich (Feistel 2000: 3).

Der Schaden zeigt sich insbesondere bei Ms.or.fol. 1211 in einer starken Aufquellung, Verhornung und Verbräunung des Pergamentes im Bereich des Kopfschnittes, so daß sich die Dicke im stark beschädigten oberen Teil des Buches im Vergleich zur Dicke des unbeschädigten Fußes mehr als verdoppelt hat (vgl. Abb. 38). Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich das Schadensbild der Handschrift Ms.or.fol. 1211, also dem zweiten Teil der Handschrift, dokumentiert. Alle Arbeiten fanden in diesem Zeitraum auch ausschließlich an diesem Teil der Handschrift statt.

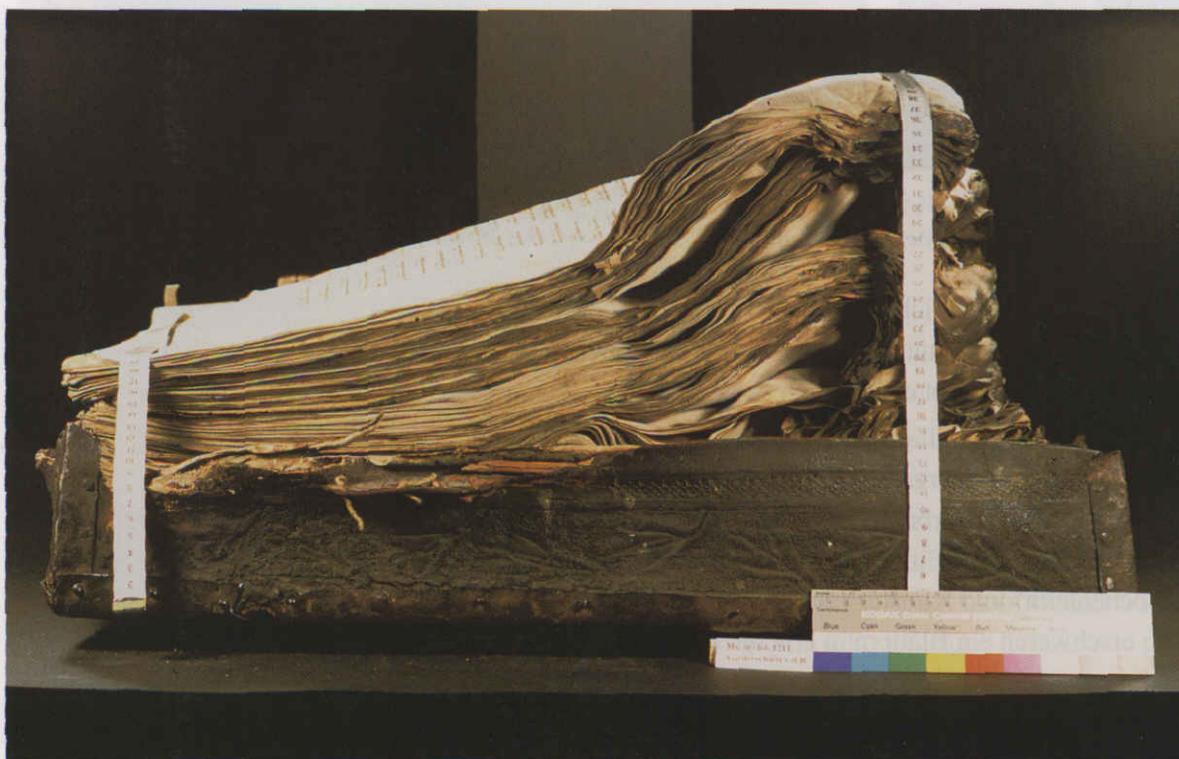


Abb. 38: Schadensbild Ms.or.fol. 1211: Aufquellung am Kopf im Vergleich zum unbeschädigten Fuß der Handschrift (vor der Restaurierung) (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Durch die Einwirkung von Hitze und Wasser sind große Teile der Handschrift im Kopfbereich derart verklebt, daß sie sich nur an wenigen Stellen aufschlagen lässt (vgl. Abb. 39).

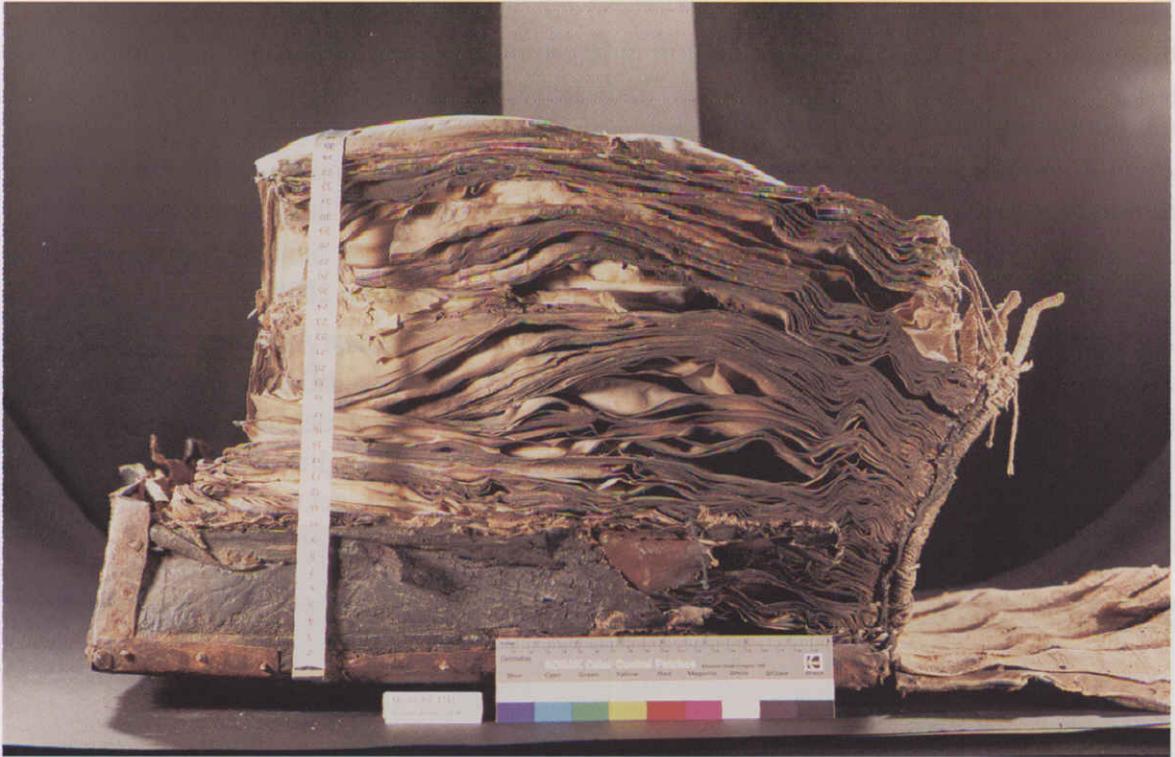


Abb. 39: Kopf Ms. or. fol. 1211 (vor der Restaurierung) (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Es lassen sich lediglich die ersten fünf Lagen voneinander trennen, wobei die einzelnen Blätter dieser Lagen selber untereinander verklebt sind. Gleiches gilt für die letzten neun Lagen desselben Bandes. Daneben gibt es lediglich zwei weitere Stellen, an denen der Buchblock aufzuschlagen ist. Ferner kam es vor allem im Kopfbereich durch die extreme Hitzeeinwirkung zu einer teilweisen Schrumpfung der Pergamentblätter in Höhe und Breite, wodurch leichte bis schwerwiegende Verspannungen und Verbräunungen entstanden sind. Weitere Verspannungen werden durch das Zusammenkleben der Einzelblätter zu Doppelblättern mit einem Gemisch aus Heißleim (tierischer Knochenleim) und Kleister (vermutlich Weizenstärke) im Falzbereich erzeugt. Diese Verspannungen erschweren ein Blättern in erheblichem Maße (vgl. Abb. 40).

Eine weitere Folge des Brand- und Löschwasserschadens besteht in einem teilweisen hydrolytischen Abbau des Pergaments. An vielen Stellen hat eine Gelatinierung stattgefunden, so daß verschieden große Fehlstellen entstanden sind (vgl. Abb. 40).



Abb. 40: Doppelblatt 1A/ 8B vor der Restaurierung; deutlich erkennbar sind die starken Verspannungen im Falzbereich und am Kopf sowie die durch Gelatinierung entstandenen Fehlstellen (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Neben diesen ganz offensichtlichen Schäden, die in erster Linie auf die Hitze- und Löschwasserwirkung zurückzuführen sind, gibt es an mehreren Stellen der Handschrift leichte bis schwere Tintenfraßschäden, bis hin zu Ausbrüchen. Ob die Einwirkung von Löschwasser sich dabei ungünstig ausgewirkt hat, ist nicht festzustellen. Bei der Tinte handelt es sich um ein Gemisch von Eisengallustinte und Rußtinte.⁹¹

5.3 Restaurierung der Handschrift Ms.or.fol. 1211⁹²

Bei den im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Arbeitsschritten handelt es sich um

1. die Erarbeitung eines Dokumentationsformulars,
2. das Herauslösen der Lagen aus dem Buchblock,
3. das Trennen der im Kopfbereich verklebten Seiten,
4. das Trennen der Doppelblätter in einzelne Blätter,

⁹¹ In der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin-Preußischer Kulturbesitz wurde vor Beginn der Restaurierung und bevor tintenfraßgeschädigte Blätter erkannt wurden, ein Eisentest (nach Probenahme mit Merck-Teststreifen Merckoquant 10004) durchgeführt, der ein positives Ergebnis erbrachte. Für gewissen Rußgehalt sprechen die hohe Wasserempfindlichkeit und die tiefe Schwärze der Tinte.

⁹² Die Restaurierung der Handschrift Ms.or.fol. 1211 fand unter der Leitung von Herrn Ernst Bartelt, Werkstattleiter der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin-Preußischer Kulturbesitz und enger Mitarbeit der Restauratorin Frau Angelika Fechner statt.

5. die Entfernung des Klebstoffes im Falzbereich zur Reduzierung der Verspannungen, die Trockenreinigung sowie das Glätten der verspannten Pergamente.

5.3.1 Dokumentation

Aufgrund der enormen Anzahl zu restaurierender Blätter war es Ziel, in möglichst knapper und ökonomischer Weise die Dokumentation des Zustandes und der Behandlung jedes einzelnen Blattes zu gewährleisten. Dazu wurde ein Formular entwickelt, das sich an die in der Werkstatt übliche Form anlehnt.⁹³ Die Protokollformulare sind dabei lagenmäßig aufgestellt worden. Auf fünf Seiten werden für jeweils eine Lage, also acht Blatt, der Zustand sowie alle Arbeitsschritte, meist in *multiple choice*-Form, dokumentiert. Erfasst werden folgende Daten, deren Reihenfolge sich aus dem Ablauf der Arbeitsschritte ergibt:

1. Signatur
2. Lagennummer
3. Blattnummern
4. ausführende/ r Restaurator/ in
5. Auseinandernehmen des Buchblocks/ Lösen der Lagen aus dem Buchblock
6. Trennen der Blätter innerhalb der Lage
7. Trennen der Doppelblätter/ Lösen der Falzverklebung
8. Abnahme des Klebstoffes im Falzbereich
9. Lagenaufstellung
10. Blatt- und Satzspiegelabmessungen
11. Angabe über Detailphotos
12. Schadensbeschreibung und Schadenskategorisierung
13. Reinigen
14. Glättprozess

Aufgrund der vollständigen Verklebung der einzelnen Blätter kann die Dokumentation des Zustandes und des Schadens erst erfolgen, nachdem die Doppelblätter aus dem Buchblock herausgelöst worden sind. Dabei werden zunächst alle Doppelblätter von der A- und B- Seite⁹⁴ fotografiert, dann, nach dem Trennen der Falzverklebung, noch einmal A und B- Seite jedes einzelnen Blattes⁹⁵. In Fällen, bei denen Schäden im Schriftbereich entstanden sind, werden zusätzlich Detailaufnahmen gemacht, deren Stellen im Protokoll angegeben werden. Gleiches gilt für schwere Tintenfraßschäden. Um eine Einheitlichkeit für alle Aufnahmen bis zum Ende des Projektes zu gewährleisten, wurde eine Anweisung zum Photographieren (Blende, Film, Abstand, Objektiv, Beschriftung etc.) verfasst.

⁹³ Ein Protokollformular liegt der Arbeit im Anhang auf den Seiten xiv- xx bei.

⁹⁴ Im Gegensatz zu abendländischen Handschriften werden die Seiten orientalischer Handschriften, zu diesen wird Ms.or.fol. 1211 gezählt, nicht mit Recto und Verso, sondern mit A und B bezeichnet. (Dr. H. Feistel, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz, *Persönliche Mitteilung*, Februar 2000)

⁹⁵ Die Doppelblätter erhalten beim Photographieren die Bezeichnung „v.d.R.“, vor der Restaurierung, die Einzelblätter die Bezeichnung „w.d.R.“, während der Restaurierung.

5.3.2 Auseinandernehmen des Buchblocks/ Trennen der Blätter innerhalb der Lage

Um das Auseinandernehmen des Buchblocks zu vereinfachen, wurden zunächst der Einband, die Heftbünde sowie die Kapitalbünde vom Buchblock abgetrennt. Im Anschluss daran konnte der Buchblock in drei kleinere Teile zerlegt werden, wodurch die weitere Handhabung erheblich erleichtert wurde.⁹⁶

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, konnten die Lagen 1- 5 problemlos trocken aus dem Buchblock herausgetrennt werden. Für das Trennen der im Kopfbereich verklebten Blätter wurden dann zwei Methoden angewendet. Bei nicht sehr stark zusammenklebenden Blättern reichte der Auftrag von demineralisiertem Wasser (pH 5,7) oder einem Gemisch von demineralisiertem Wasser und Ethanol im Verhältnis 3:7 mit einem Wattestäbchen aus, das Pergament zu weichen und die Verklebung mechanisch durch Auseinanderziehen oder Einführen eines flachen, stumpfen Spatels zu trennen. Das Gemisch von Wasser und Ethanol wurde bei diesem direkten Auftrag von Feuchtigkeit wegen der Wasserempfindlichkeit der Tinten verwendet. Dabei ist auf den richtigen Zeitpunkt des Trennens zu achten. Eine zu starke Quellung führt zu einer hohen Reißempfindlichkeit des Pergaments, da es im Kopfbereich häufig stark abgebaut und dadurch sehr dünn ist. Nachteilig an dieser Methode ist, daß nur lokal gefeuchtet werden kann und dadurch beim Trennen die Gefahr einer Überdehnung des Pergaments besteht.

Einfacher und schonender ist die Verwendung eines GORE-TEX® - Sandwiches (Singer et al. 1991: 102 ff.), wobei aufgrund der starken Verspannungen ein spezieller Aufbau erforderlich ist, der aus der folgenden Skizze und der Abbildung 42 hervorgeht:

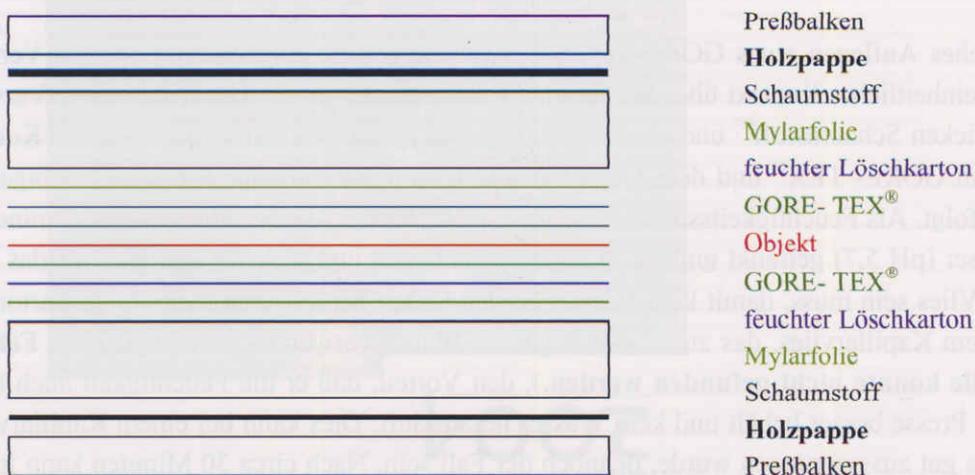


Abb. 41: Schematischer Aufbau eines GORE-TEX®- Sandwiches zur Trennung stark verspannter, verklebter Pergamentblätter

⁹⁶ Beide Teile der Handschrift wiegen ca. 50 kg. Durch dieses Gewicht sind die beiden Bände sehr schwierig handzuhabend.

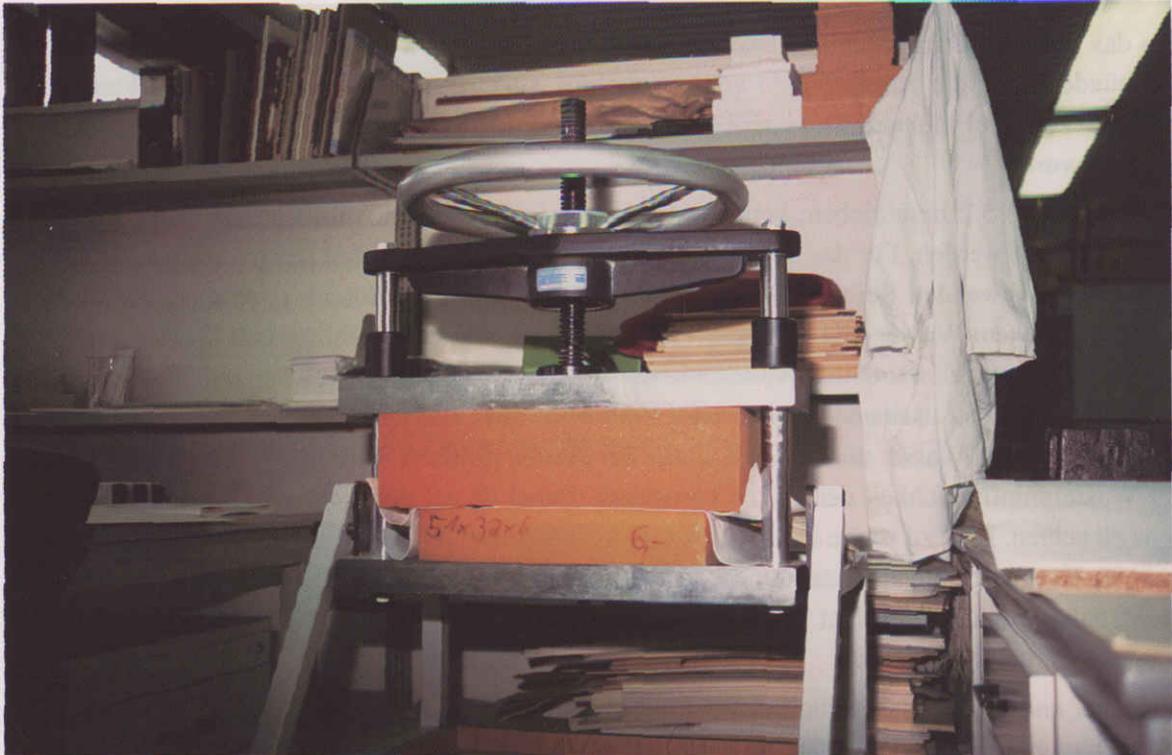


Abb. 42: GORE-TEX®- Sandwich unter Verwendung von Schaumstoff zum Trennen stark verspannter und verklebter Pergamentblätter

Durch einfaches Auflegen eines GORE-TEX®- Sandwichs konnte aufgrund der starken Verwerfungen kein einheitlicher Kontakt über die gesamte Fläche erzielt werden. Die kombinierte Verwendung eines dicken Schaumstoff⁹⁷ und einem sehr geringen Pressdruck kann einen solchen Kontakt zwischen dem GORE-TEX® und dem Objekt gewährleisten, so daß eine sehr gleichmäßige Befeuchtung erfolgt. Als Feuchtigkeitsspeicher wird ein Löschkarton⁹⁸ verwendet, der mit demineralisiertem Wasser (pH 5,7) getränkt und leicht abgegauscht wird und welcher schmaler als das GORE-TEX®- Vlies sein muss, damit kein Wasser zu den Seiten heraustreten kann. Löschkarton hat gegenüber dem Kapillarlvlies, das zum Glätten ganzer Blätter verwendet wird (vgl. Kap. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), den Vorteil, daß er die Feuchtigkeit auch beim Druck in der Presse besser behält und kein Wasser herausläuft. Dies kann bei einem Kapillarlvlies, auch wenn es gut ausgewrungen wurde, dennoch der Fall sein. Nach circa 30 Minuten kann in der Regel der jeweils äußere Bogen einer Lage abgenommen werden und sich die Befeuchtung des nächsten Bogens anschließen. Diese Methode muss sehr vorsichtig angewendet werden, da das Pergament zu Beginn der Behandlung noch fragil ist und bei zu hohem Pressdruck brechen könnte. Ein Nachteil dieser Methode ist die große Empfindlichkeit des Materials GORE-TEX® gegen Knicke, die gerade hier relativ leicht entstehen, so daß Wasser ungehindert durch die Membran dringen kann. Das sehr teure Material muss daher häufiger ausgewechselt oder doppelt angewendet werden. Durch doppelte Anwendung sinkt die Gefahr, daß Wasser durch beschädigte Stellen dringt, da es durch zwei Membranen hindurch muss. Außerdem kann diese Behandlung nur bei Lagen ange-

⁹⁷ Hierfür eignet sich jeder handelsübliche feste Schaumstoff. Die Stärke sollte mindestens 8 cm betragen.

⁹⁸ Löschkarton, weiß, 1mm, Firma Walter Klug & Co., Immenstadt, Art.Nr.: 04001

wendet werden, die bereits aus dem Buchblock herausgetrennt worden sind, weil die Befeuchtung von oben und unten gleichzeitig erfolgen und so der jeweils äußere Doppelbogen abgenommen werden kann. Bei der Arbeit im Buchblock lässt sich nach dieser Methode nur das jeweils obere Blatt befeuchten und ablösen. Dieses bleibt aber so lange im Lagenverbund, bis das letzte Blatt der Lage gelöst ist. Daher müsste das jeweils obere Blatt nach dem Trennen umgeschlagen werden und es könnte mit dem nächsten von oben weitergemacht werden. Dazu ist die Presse aber nicht breit genug ist. Das Heraustrennen der Lagen kann daher lediglich nach der oben beschriebenen ersten Arbeitsweise erfolgen.⁹⁹

Die Blätter erscheinen im stark geschädigten oberen Bereich häufig dunkelbraun bis schwarz, solange sie noch im Buchblock sind. Dadurch sind manche Bereiche der im Kopfsteg geschriebenen Masora Parva oft nicht mehr lesbar. Durch das Heraustrennen allein erfolgt bereits eine deutliche Aufhellung und der Kontrast zur Schrift wird wieder deutlicher. Der Vergleich zwischen den Abbildungen 43 und 44 verdeutlicht den Unterschied vor und nach dem Heraustrennen eines Blattes aus dem Buchblock.

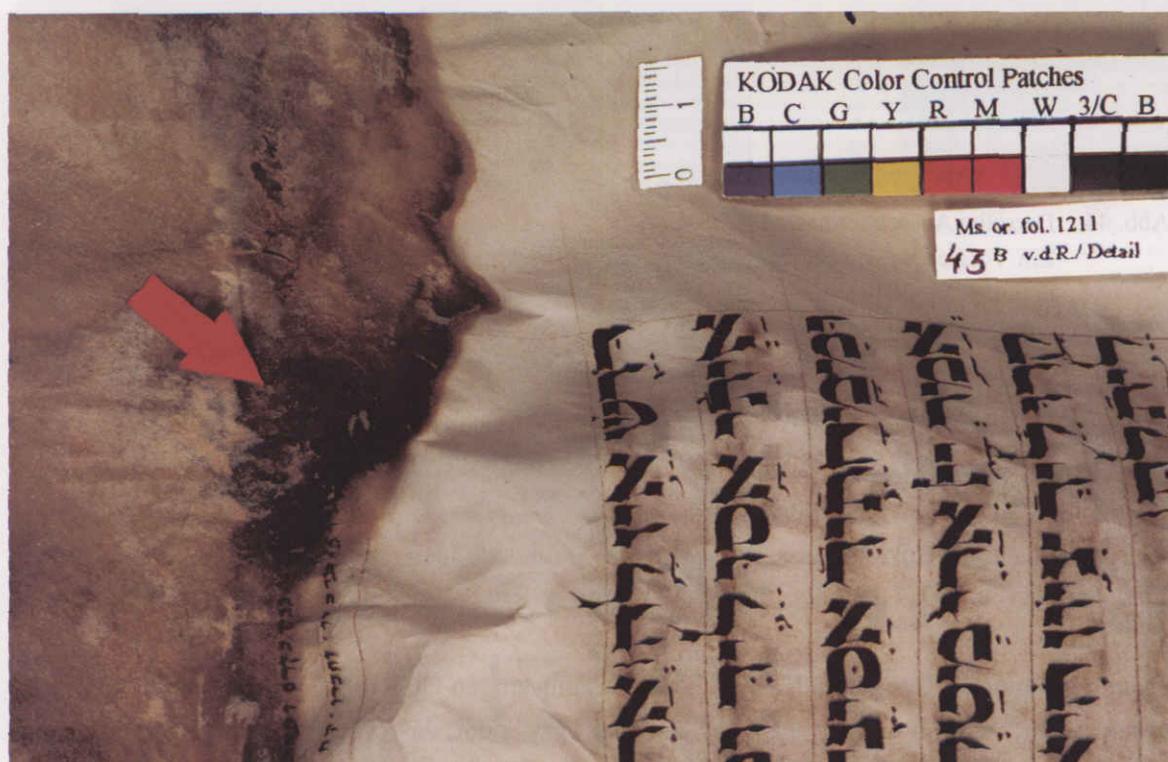


Abb. 43: Ausschnitt aus der Masora Parva, Blatt 43 A, vor der Restaurierung

Ein Vergleich mit Abbildung 44 verdeutlicht die Verbesserung der Lesbarkeit in den stark verbräunten Bereichen durch Lösen der Verklebungen (roter Pfeil). (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

⁹⁹ Eine weitere Methode zum Trennen verblockter Pergamente wird von Meinert beschrieben. Dabei werden die Blätter durch Gefriertrocknung getrennt. Allerdings lag zum Zeitpunkt dieser Arbeit die genaue Beschreibung des Verfahrens noch nicht vor, so daß die Methode nicht angewendet werden konnte (Meinert, C., *Die Restaurierung des zu einem Block verklebten Cosmas- Codex*, Diplomarbeit FH Köln (1999), vorgestellt auf der IADA- Tagung in Kopenhagen 1999. Die Arbeit ist derzeit noch nicht einzusehen).



Abb. 44: Derselbe Ausschnitt nach der Restaurierung.

Ein Vergleich mit Abbildung 44 verdeutlicht die Verbesserung der Lesbarkeit in den stark verbräunten Bereichen durch Lösen der Verklebungen (roter Pfeil). (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preussischer Kulturbesitz)

5.3.3 Trennen der Doppelblätter/ Lösen der Falzverklebung/ Abnahme des Klebstoffes

Wie in Kap. 5.2 beschrieben, sind durch das Zusammenkleben zweier Einzelblätter mit tierischem Knochenleim zu einem Doppelblatt große Verspannungen aufgetreten, die sich ohne das Trennen dieser Blätter nicht reduzieren lassen. Aus diesem Grunde ist das Auseinandernehmen der Doppelblätter erforderlich. Das Trennen und Abnehmen des Klebstoffes erfolgt dabei in zwei Arbeitsschritten.

Zunächst können die Doppelblätter mit Hilfe eines einseitigen GORE-TEX®-Sandwiches getrennt werden. Dazu wird ein GORE-TEX®-Sandwich verwendet, das etwa fünf Zentimeter breiter ist als die Falzverklebung und an Kopf und Fuß über das Blattende herausragt. Da aufgrund der Verspannungen der Kontakt des GORE-TEX® zunächst nicht an jeder Stelle gewährleistet ist, wird

das Sandwich mit Gewichten¹⁰⁰ beschwert. Wegen der Gewichte dient auch in diesem Falle wiederum Löschkarton als Feuchtigkeitsspeicher (vgl. Kap. 5.3.2, S. 78). Nach kurzer Zeit wird eine Weichung des Pergaments und eine Quellung des Klebstoffes erreicht, wodurch sich die Verspannung reduziert, so daß ein Niederlegen des Blattes erfolgen kann, indem es manuell leicht gestreckt wird und die Gewichte neu aufgelegt werden. Auf diese Weise können schließlich der Kontakt über die gesamte Blatthöhe hergestellt und nach ca. 45- 60 Minuten die Blätter problemlos und verlustfrei voneinander getrennt werden.

Die Abnahme des Klebstoffes erfolgt in ganz ähnlicher Weise, jedoch werden auf das GORE-TEX®- Sandwich Wärmekissen¹⁰¹ gelegt. Die Erwärmung der Gelkissen erfolgt im Wasserbad. Auf diese Weise läßt sich der tierische Knochenleim sehr gut quellen. Dieser Arbeitsschritt ist jedoch mit großer Vorsicht durchzuführen, da warme Feuchtbehandlungen zu irreversiblen Schrumpfungen von Pergament führen können (Giuffrida 1983: 32 und Quandt und Newman 1994: 9). Aus diesem Grund darf das Wärmekissen auf keinen Fall auf den bereits geschädigten Bereich am Kopf der Blätter übergreifen, da dort von einer stark erniedrigten Schrumpfungstemperatur ausgegangen werden muss.¹⁰² In diesem Bereich ist die Verklebung ohnehin durch den Wasserschaden bereits nahezu aufgelöst, so daß sich das Problem der Klebstoffentfernung dort nicht stellt. Ferner sollte die auf der Oberfläche des intakten Pergaments erreichte Temperatur 30° C nicht überschreiten, um so jede Gefahr einer irreversiblen Schädigung zu vermeiden. Dies wird erreicht, wenn das Wärmekissen etwa eine Temperatur von 60° C hat und kann leicht durch Einschieben eines Thermometers überprüft werden. Nach kurzer Zeit (5- 10 min) läßt sich so der Klebstoff mechanisch nahezu rückstandsfrei abtragen. Ohne die Wärmeeinwirkung ist ein derart zufriedenstellendes Ergebnis nicht zu erreichen. Die rückstandsfreie Entfernung des Klebstoffes ist jedoch Voraussetzung für einen dauerhaften Glättprozess, da jeder Klebstoffrest für anhaltende Verspannungen sorgt.

Beim Trennen der Blätter ist unbedingt darauf zu achten, welcher der beiden Fälze außen bzw. innen angeordnet ist, da diese Art der Doppelblattbildung einzigartig für bisher bekannte hebräische Handschriften ist und von besonderem wissenschaftlichem Interesse.¹⁰³ Die Anordnung ist im Lagenprotokoll festzuhalten. Beim Wiedereinbinden der Blätter ist vorgesehen, die Pergamente lediglich zusammenzustecken und keine neue Falzverklebung mehr durchzuführen, da dann wieder von neuen Spannungen im Pergament auszugehen wäre. Abbildung 45 zeigt ein Einzelblatt nach Entfernung des Klebstoffes im Falzbereich. Im Vergleich zu Abbildung 40 (S. 81), das ein Doppelblatt vor der Restaurierung zeigt, ist bereits die Reduzierung der Verspannungen zu erkennen:

¹⁰⁰ Für den gesamten Glättprozess werden drei verschiedenen schwere, mit Acrylfarbe lackierte Eisengewichte verwendet, auf deren Unterseite ein Filz geklebt wurde. Dabei handelt es sich um Merinowollfilz, weiß, spez. Gew. 0,36 F2, 4 und 8 mm, der Firma König- Filz- Filzwarenfabrik und Schaumstoffverarbeitung, Berlin. Die Gewichte besitzen folgende Maße und Gewichte:

1. 18x4x4 cm 2 kg
2. 25x4x4 cm, 2,9 kg
3. ca. 9x9x9 cm, 3,1 kg

Vor der Restaurierung wurden unterschiedlich schwere und verschieden geformte Gewichte getestet. Dabei haben sich die oben Aufgeführten als am besten geeignet erwiesen, da Form und Gewicht eine einfache Handhabung erlauben und für den Spannprozess ausreichend Druck erzielt werden kann.

¹⁰¹ Hierbei handelt es sich um handelsübliche Wärmekissen/ Gelpackungen, die in verschiedenen Größen in allen Apotheken und Sanitätshäusern erhältlich sind.

¹⁰² In der Restaurierungswerkstatt der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz stand dem Autoren kein Gerät zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur zur Verfügung, so daß keine genauen Werte ermittelt werden konnten.

¹⁰³ Dr. H. Feistel, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz, *Persönliche Mitteilung*, Februar 2000



Abb. 45: Einzelblatt 1A während der Restaurierung (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

5.3.4 Reinigen

In der Regel reicht ein vorsichtiges Abbürsten der Blätter mit einem weichen Pinsel aus. Eine intensivere Oberflächenreinigung ist nur in seltenen Fällen erforderlich, da lediglich die Anfangsseiten stärkere Verschmutzungen aufweisen. In diesen Fällen wird die Trockenreinigung mit einem zerriebenen Radiergummi¹⁰⁴ vorgenommen, wie sie auch in der Literatur empfohlen wird (Banik 1996: 84). Schriftbereiche werden bei der Trockenreinigung aufgrund ihrer Abriebempfindlichkeit ausgelassen.

¹⁰⁴ Staedtler Mars Plastic, Typ.- Nr. 52650, Hersteller Staedtler, Nürnberg

5.3.5 Glättprozess

Das Glätten der Blätter findet ebenfalls in zwei Arbeitsschritten statt. Zunächst wird der stark beschädigte obere Blattbereich mit einem einseitigen GORE-TEX®-Sandwich entspannt, wobei auch hier Gewichte aufgelegt werden (vgl. Abb. 46). Als Feuchtigkeitsspeicher dient wiederum Löschkarton (vgl. Kap. 5.3.2, S. 78). Nach ca. 45 Minuten kann der gesamte obere Bereich mit Gewichten plangelegt werden. Die filzbeschichteten Gewichte werden dazu ohne Zwischenmaterial auf die planzulegenden Stellen gesetzt.



Abb. 46: Entspannen der stark beschädigten Kopfbereiche (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Nach Trocknung des oberen Bereiches wird das gesamte Pergament entspannt. Je nach Empfindlichkeit der einzelnen Blätter dienen hierzu entweder die Befeuchtung in einer Klimakammer¹⁰⁵ bei ca. 85-90% r.F. für besonders empfindliche Seiten, oder in einem doppelseitigen GORE-TEX®-Sandwich für weniger empfindliche Seiten.

Als empfindlich gelten insbesondere die Schmuckseiten der Handschrift, die neben dem normalen Text und den Mikrographien extrem große Schriftbereiche mit einem sehr starken Tintenauftrag aufweisen (vgl. Abb. 45/ S.88). Als Feuchtigkeitsreservoir dient ein Kapillarvlies¹⁰⁶, auf welches ein GORE-TEX® gelegt wird. Das Objekt liegt mit der empfindlichen Seite nach oben. Die Be-

¹⁰⁵ Die hier verwendete Klimakammer ist in ihrer Konstruktion angelehnt an den Zedernholzkasten, der von Dierks- Staiger (1995:), beschrieben wird.

¹⁰⁶ Kapillarvlies, acrylatgebundenes, wirrлагiges Polyestervlies, Verhältnis Polyesterfaser zu Acrylbinder: 85:15, 160 g/m², ca. 5mm dick; zu beziehen über Gabi Kleindorfer- Geräte, Material und Werkzeuge für Restauratoren-, Vilsheim, Best.-Nr.: 37 990. Dieses Material ist mit einer gewissen Vorsicht zu verwenden, da sich offensichtlich ein Detergens im Vliesverbund befindet. Vor Verwendung ist das Material daher sehr gründlich in warmem Wasser auszuspülen.

feuchtung in der Kammer kann bis zu sechs Stunden andauern, hat aber dadurch den Vorteil der sehr guten Kontrolle des Befeuchtungsvorganges.

Bei den meisten Blättern wird eine Befeuchtung im doppelten GORE-TEX®- Sandwich, das mit einem Filz leicht beschwert ist, durchgeführt. Als Feuchtigkeitsreservoir dient auch hier ein mit demineralisiertem Wasser getränktes und gut ausgewrungenes Kapillarlvlies. Die Befeuchtung dauert je nach Blattdicke 45- 60 min, wobei der Prozess jederzeit durch Abnahme des Filzes verlangsamt werden kann.

Nach der Befeuchtung wird das eigentliche Glätten, bzw. Spannen der Blätter mit Hilfe von Gewichten vorgenommen. Diese Methode ist dem Prinzip nach schon seit langem bekannt (Plenderleith 1956: 85 und Wächter 1958: 17) und hat sich für die hier anfallenden Schwierigkeiten als die praktikabelste Möglichkeit herausgestellt. Bei dieser Methode wird das gefeuchtete Blatt auf ein glattes, kunststoffbeschichtetes Pressbrett gelegt und von zwei RestauratorInnen durch vorsichtiges Ziehen und Dehnen langsam in seine ursprüngliche Form gebracht. Nach und nach werden Gewichte (vgl. Fußnote 100, S. 81) auf die Ränder des Blattes gestellt, wobei immer wieder leicht nachgezogen werden muss, bis keine Verwerfungen mehr vorhanden sind. Dabei kann auch langsam mit einem Gewicht über das Blatt gefahren werden. Der Schriftbereich, der durch die Befeuchtung Empfindlichkeiten gegen Berührung aufweisen kann, muss dabei unbedingt mit einem dünnen Vlies¹⁰⁷ abgedeckt werden. Wichtig ist, daß die Gewichte bis ganz an den Rand des Blattes gehen und lückenlos aneinander gereiht werden, da in den Zwischenräumen während des Trocknungsprozesses ansonsten neue Falten entstehen können (vgl. Abb. 47).



¹⁰⁷ Microjet- Vliesstoff, Polyestervlies, 25 g/ m², dimensionsstabil, glatte, wasserdurchlässige Oberfläche; zu beziehen über Gabi Kleindörfer, Vilsheim, Best. Nr. : 37325

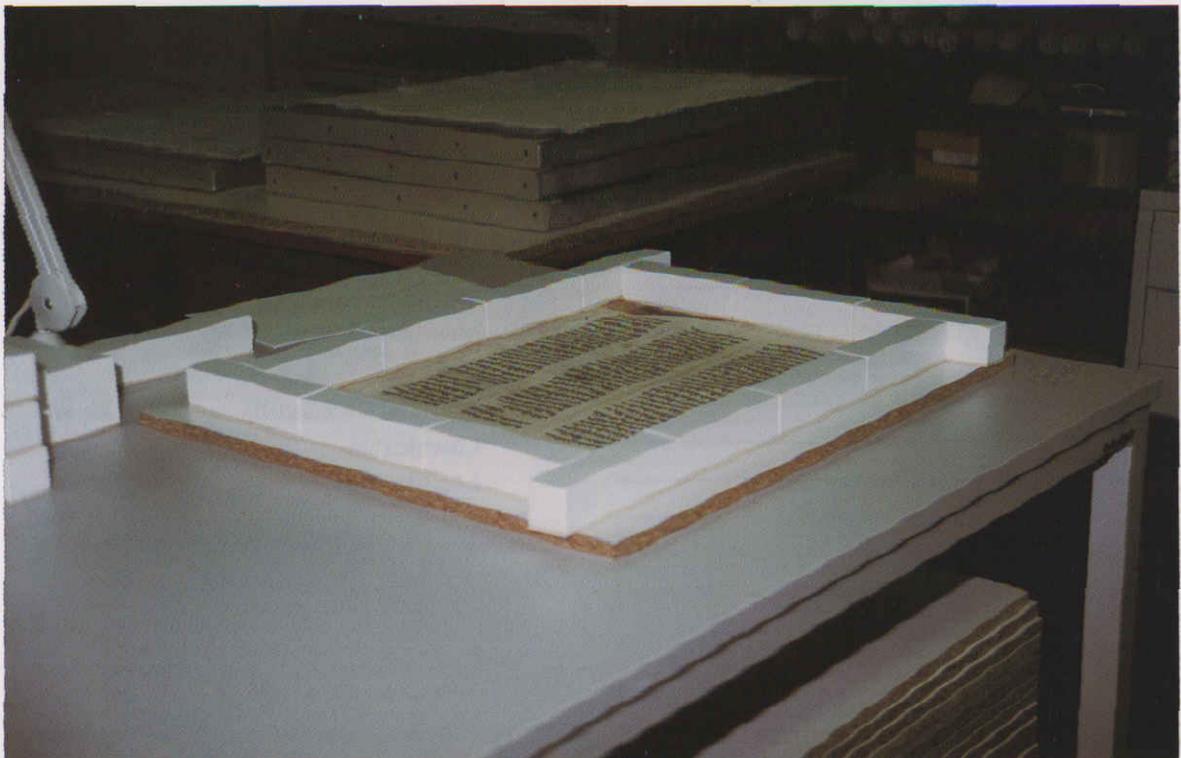


Abb. 47: Spannen der Pergamentblätter mit Gewichten (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

In Ausnahmefällen kann es erforderlich sein, ein Brett, unter dem ein Löschkarton liegt, in den mittleren Bereich des Blattes zu legen und zu beschweren, um so Verwerfungen an den äußeren Rand zu drücken. So beschwert verbleibt das Blatt bis zur nahezu vollständigen Trocknung. Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Verfahren wie Spannen im Spannrahmen oder mit Bulldogklammern ist die sehr gute Kontrollierbarkeit des Prozesses. Viele der Blätter weisen Risse, Nähte und herstellungsbedingte dünne Stellen auf, die beim Spannen im Rahmen leicht reißen können. Auch durch Tintenfraß geschädigte Stellen sind beim Spannen mit großer Vorsicht zu behandeln. Es zeigte sich, daß alle problematischen Stellen auf diese Weise gut zu glätten sind, ohne dabei Gefahr zu laufen, Beschädigungen hervorzurufen. Ferner ist es natürlich von großer Bedeutung, den ursprünglichen Satzspiegel nicht zu verändern. Da dieser vor der Restaurierung für alle Blätter genau vermessen wurde, konnte nach der Restaurierung festgestellt werden, daß sich keine Veränderungen ergeben haben.

Erst nach ca. 1-1½ Stunden werden die Blätter, sie fühlen sich dann nahezu trocken an, in die Presse gegeben. Dazu wird das Blatt, wie aus Abb. 48 hervorgeht, zwischen zwei Bretter gelegt:

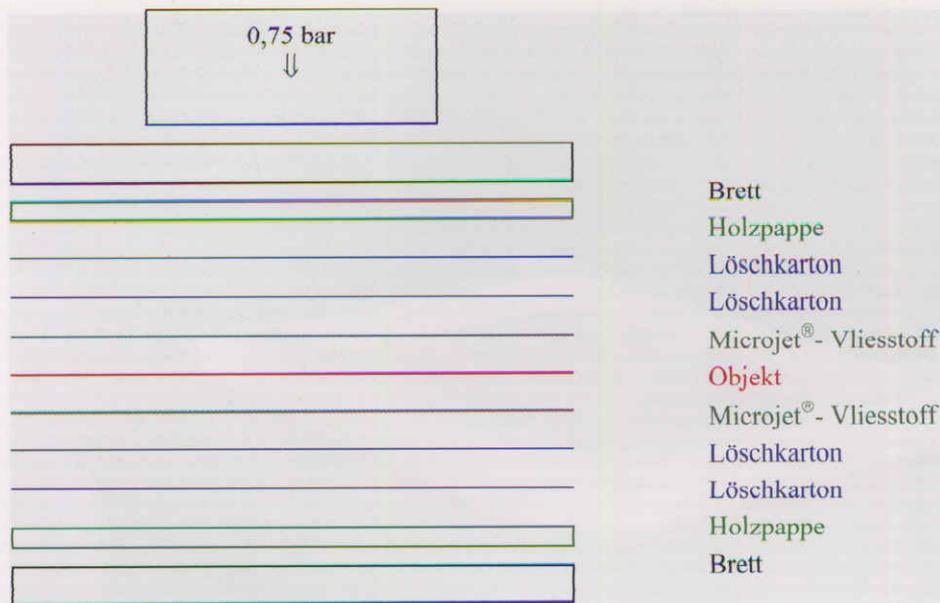


Abb. 48: Aufbau zum Einpressen geglätteter Pergamentblätter

Bei der Presse handelt es sich um eine pneumatische Presse, deren Druck bis auf 0,75 bar herunterreguliert werden kann¹⁰⁸. Durch das Zusammenspiel von Druck und Pressmaterialien besteht beim Einpressen keine Gefahr der Transparenzerzeugung. Wichtige Strukturen des Blattes, wie die Linierung mit der Ahle durch den Schreiber oder die aufgeraute Struktur der Oberfläche, bleiben erhalten (vgl. Abb. 49 und 50).

¹⁰⁸ Umgerechnet auf die Pressenfläche von 70x100 cm entspricht dies einem Gewicht von 150,75 kg.



Abb. 49: Blatt 21 A vor dem Spann- und Trocknungsprozess



Abb. 50: Blatt 21 A nach dem Spann- und Trocknungsprozess

Abbildung 50 zeigt (nahezu) den gleichen Ausschnitt wie Abb. 49. Die Pfeile verdeutlichen, daß die Oberflächenstruktur der restaurierten Blätter sehr gut erhalten bleibt. (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Die Blätter können über Nacht in der Presse verbleiben. Zu Beginn des nächsten Arbeitstages werden sie herausgenommen und umgeschichtet. Dabei werden alle Materialien ausgewechselt, um den Trockenprozess zu beschleunigen und der Stapel wird mit ca. 125 kg beschwert. Ein solches Gewicht ist erforderlich, um Verwerfungen durch von den Rändern her eindringende Feuchtigkeit zu verhindern. In der folgenden Woche werden alle Materialien täglich ausgetauscht und der Aufbau noch einmal geändert (vgl. Abb. 52). Das Gewicht wird dabei kontinuierlich verringert, bis ganz auf Gewichte verzichtet werden kann. Dieser Prozess zieht sich über einen Zeitraum von circa sechs bis acht Wochen hin, wobei der Materialwechsel nach Ablauf der ersten Woche nur noch einmal wöchentlich erfolgt. Nach Abschluß dieses langwierigen Trockenprozesses bleiben die Blätter auch unbeschwert plan liegen. Die Abbildungen 51 und 52 verdeutlichen den Aufbau zur Trocknung im Stapel:

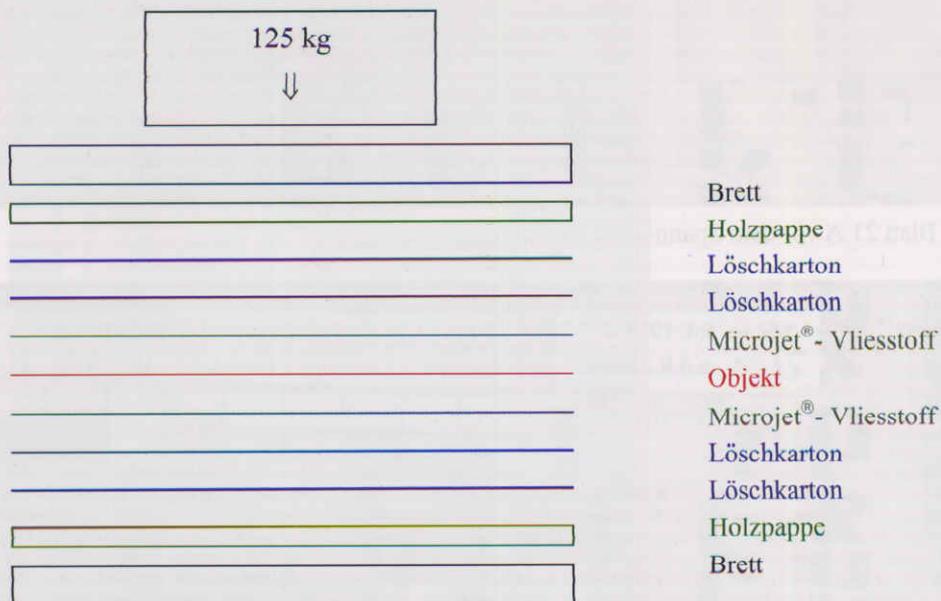


Abb. 51: Trocknung im Stapel erster Tag

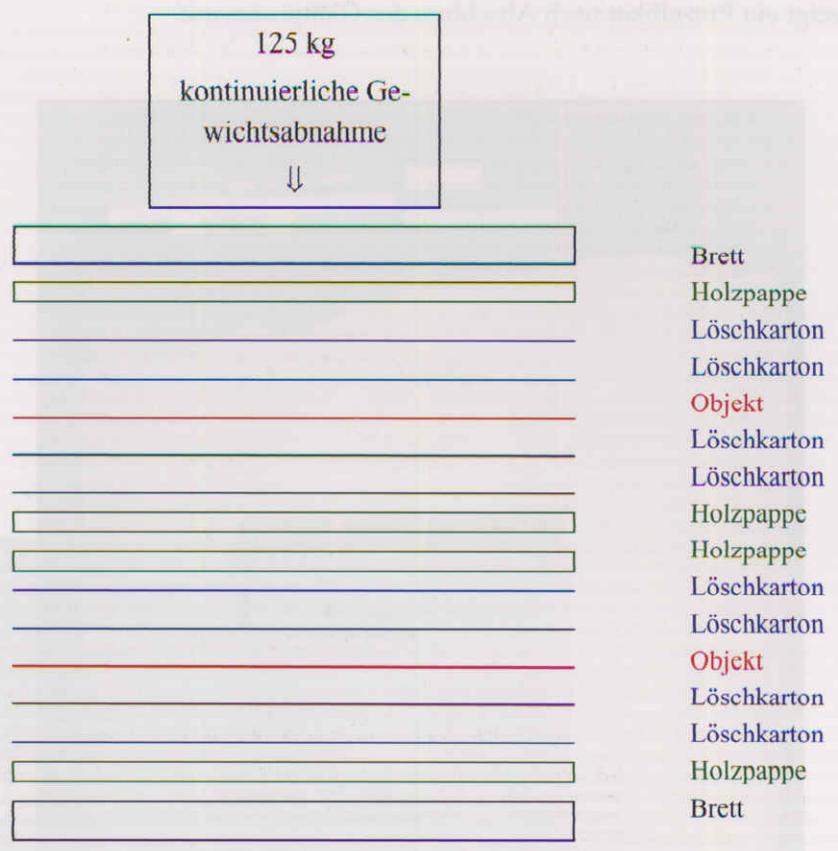


Abb. 52: Abschließende Trocknung im Stapel

Abb. 52: Abschließende Trocknung im Stapel

Bei richtigem Arbeitstakt können jeweils sechs Blätter parallel bearbeitet werden. Dazu wird der Tagelohlauf so eingestellt, dass am Abend sechs Blätter im Kopfbereich entspannt sind, bei denen dann am nächsten Tag mit der vollständigen Glättung begonnen werden kann. Auf diese Weise können zwei Restmengen eines sechs Blätter in vier bis fünf Stunden glätten. Voraussetzung dafür sind allerdings die räumlichen Möglichkeiten. Der Platz- und Materialbedarf ist aufgrund der großen Formate der Blätter sehr hoch. Abbildung 52 zeigt einen Blick auf den Arbeitsplatz der zum parallelen Glätten mehrere Blätter eingesetzt wurde.

Abbildung 53 zeigt ein Einzelblatt nach Abschluss des Glättprozesses:



Abb. 53: Blatt 1A nach der Restaurierung (Reproduktion mit Genehmigung der Orientabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz)

Bei zügigem Arbeitsrhythmus können jeweils sechs Blatt parallel bearbeitet werden. Dazu wird der Tagesablauf so eingeteilt, dass am Abend sechs Blatt im Kopfbereich entspannt sind, bei denen dann am nächsten Tag mit der vollständigen Glättung begonnen werden kann. Auf diese Weise können zwei RestauratorInnen circa sechs Blatt in vier bis fünf Stunden glätten. Voraussetzung dafür sind allerdings die räumlichen Möglichkeiten. Der Platz- und Materialbedarf ist aufgrund der großen Formate der Blätter sehr hoch. Abbildung 54 zeigt einen Blick auf den Arbeitsplatz, der zum parallelen Glätten mehrerer Blätter eingerichtet wurde:



Abb. 54: Zum Glätten mehrerer Pergamente eingerichteter Arbeitsplatz

5.3.6 Bewertung der Arbeitsschritte

Insgesamt können die durchgeführten Arbeiten an der Handschrift als durchaus zufriedenstellend betrachtet werden. Das Trennen der Verklebungen verläuft ohne Substanzverluste und mögliche zusätzliche Verbräunungen durch den Einfluss von Wasser/ Feuchtigkeit treten nicht auf. Durch die kontrollierte Feuchtigkeitzufuhr mittels GORE-TEX®-Sandwiches können auch stark verblockte Bereiche ausreichend und gleichmäßig gefeuchtet und voneinander getrennt werden, so daß auf Zusätze wie z.B. Harnstoff oder andere weichende Substanzen verzichtet werden kann. Alle Arbeitsschritte sind jederzeit gut zu kontrollieren und gegebenenfalls zu unterbrechen. Auch empfindliche Schriftbereiche nehmen auf diese Weise während der Behandlung keinen Schaden. Nach Abschluß der Restaurierung liegen die Pergamente zufriedenstellend plan, wobei sie ihren ursprünglichen Charakter behalten haben.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend können aus der Literatur und den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bzw. der durchgeführten Restaurierung folgende Ergebnisse festgehalten werden:

Prinzipiell besitzt Harnstoff die Fähigkeit, strukturelle Veränderungen an Kollagen zu verursachen, indem er Wasserstoffbrücken, welche die Tertiärstruktur des Kollagens stabilisieren, und hydrophobe Bindungen aufbricht und selber über frei werdende Valenzelektronen Wasserstoffbrücken innerhalb der Kollagenstruktur ausbildet. In Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Behandlungsdauer besitzt er letztlich auch die Fähigkeit, Kollagen durch Aufbrechen kovalenter Bindungen vollständig zu denaturieren, was sich in einem deutlichen Absinken der Schrumpfungstemperatur nachweisen lässt. Ein solcher Abbau könnte bis zur Gelatinierung des Pergaments führen.

Bei moderaten Behandlungsbedingungen allerdings, worunter Lösungstemperaturen von nicht über 20°C und Konzentrationen von nicht mehr als 10% (g/g) zu verstehen sind, können solche Denaturierungserscheinungen weder kurz nach einer Behandlung noch nach einer künstlichen Alterung festgestellt werden. Die Schrumpfungstemperatur, als Indikator für die chemische Stabilität des Kollagen, nimmt in beiden Fällen nicht signifikant ab. Dies trifft auch für Behandlungen im Bad bei einer Dauer von 30 Minuten zu, die in der restauratorischen Praxis in der Regel bereits nicht mehr zum Einsatz kommen würden. Mit einer strukturellen Schädigung ist demnach beim moderaten Einsatz von Harnstoff in der Pergamentrestaurierung nach Abschluß der hier durchgeführten Untersuchungen nicht zu rechnen. Eine chemische Veränderung des Pergaments in Form einer Umwandlung in ein synthetisches Produkt findet ebenfalls nicht statt.

Die Untersuchungen berücksichtigen allerdings nicht den Einfluss von Harnstoff auf bereits stark abgebautes Pergament, da die verwendete Apparatur nicht zur Bestimmung niedriger der Schrumpfungstemperaturen geeignet ist. Ferner bildet die Messung der Schrumpfungstemperatur im Rahmen dieser Arbeit die einzige Untersuchungsmethode, Veränderungen an der Struktur behandelter Pergamente festzustellen. Um eine denaturierende Wirkung des Harnstoffs auf Pergament wirklich endgültig ausschließen zu können, sollten noch Untersuchungen mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) durchgeführt werden, um den Einfluss von Wasser während der Messung auszuschalten. Auch müsste die künstliche Alterung noch über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, da die moderaten Alterungsbedingungen möglicherweise erst zu einem späteren Zeitpunkt zu deutlichen Veränderungen an der Kollagenstruktur führen.

Die durchgeführten ramanpektroskopischen und Photothermischen Analysen konnten keinen Aufschluss über eine eventuelle Schädigung oder eine chemische Veränderung der Proteinstruktur geben. Dazu ließen sich die Spektren nicht hinreichend auswerten. Allerdings konnten durch die Aufnahmen deutliche Inhomogenitäten im Auftrag nachgewiesen werden, die darauf rückschließen lassen, daß ein gleichmäßiger Auftrag aufgrund rasch stattfindender Kristallisationserscheinungen nicht möglich ist und ein gleichmäßiges Weichen von Pergament demnach ebenfalls nicht erreicht werden kann. Ebenso zeigten die Aufnahmen, daß eine mit einem Pinsel oder einem Wattbausch aufgetragene Harnstofflösung nicht in der Lage ist, das Pergament vollständig zu durchdringen, womit ein Weichen von Pergament über die gesamte Dicke des Materials nicht durch den Harnstoff erreicht werden kann. Beobachtete Erfolge lassen sich wahrscheinlich eher auf die während der Behandlung eingebrachte Feuchtigkeit zurückführen. Möglicherweise würde aber ein Zusatz von

Ethanol, der hier nicht untersucht wurde aber in der Literatur häufig angegeben wird, das Penetrationsvermögen der Harnstofflösung verbessern.

Damit ist der Nutzen einer wässrigen Harnstoffbehandlung sehr deutlich in Frage gestellt. Auch die Restaurierung der stark hitzegeschädigten Pergamenthandschrift Ms.or.fol. 1211 zeigte, daß ohne Harnstoffeinsatz gute Behandlungserfolge erzielt werden konnten.

Der Einsatz von niedrigkonzentrierten Harnstofflösungen in der Pergamentrestaurierung erscheint nach Abschluß dieser Arbeit zwar nicht gefährlich, aber unnötig.

7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

Anon.

Neue Methoden der Pergamentrestaurierung, Der Archivar **13** (1960): 131

Ballagó, L.

The Restoration/ Conservation of an Outsize 11th Century Parchment Gradual, Papers of the Conference on Book and Paper Conservation Held in Budapest 1990, Budapest (1992): 306-308

Banik, G.

Parchment, Handout ICCROM Paper Conservation Course- Vol. 2; Krist, G., Banik, G. (Hrsg.), Rom, (1995/1): 151- 174

Banik, G.

Lab Notes, Handout ICCROM Paper Conservation Course- Vol. 7; Krist, G., Banik, G. (Hrsg.), Rom, (1995/2)

Banik, G.

Parchment, Conservazione dei materiali librari archivisti e grafici, **1**, Umberto Allemandi & C.-Torino (1996): 79-91

Bansa, H.

Polyglykol für Pergament- Einige Beobachtungen, Maltechnik- Restauro **88** (1982): 274-277

Beit- Arie, M.

The Erfurt Bible: Ms. Berlin, Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz, or.fol. 1210-11, unveröffentlichtes Arbeitsblatt (1999)

Beljakova, L.A., Kozulina, O.V.

Book Preservation in USSR Libraries, UNESCO Bulletin for Libraries **15** (1961):198- 202

Belaya, I.K.

Softening and Restoration of Parchment in Manuscripts and Bookbinding, Restaurator **1** (1969-70/ 1): 20-48

Belaya, I.K.

Instructions for the Softening of Parchment Manuscripts and Bookbindings, Restaurator **1** (1969-70/ 2): 49-51

Borkenhagen, E.

Zur Restaurierung von Pergamenturkunden, Archivalische Zeitschrift **49** (1954): 169-171

Borrusky, R., Nutting, G.C.

Microscopic Method for Determining Shrinkage Temperature of Collagen and Leather, Journal of the American Leather Chemists Association **44** (1949): 28- 65

Bruning, W., Holtzer, A.

The Effect of Urea on Hydrophobic Bonds: The Critical Micelle Concentration of n- Dodecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions of Urea, The Journal of the American Chemical Society **83** (1961): 4865-4866

Burk, N.F., Greenberg, D.M

The Physical Chemistry of the Proteins in Non- Aqueous and Mixed Solvents, The Journal of Biological Chemistry **87** (1930): 197- 237

Chahine, C., Rottier, C.

Study of the Stability of Leather Treated with Polyethylene Glycol, in: ICOM Committee for Conservation- Working Group Conservation of Leathercrafts and Related Objects, Interim Meeting Amsterdam (1995): 77- 85

Chahine, C., Rottier, C.

Influence du Vieillessement Artificiel sur le Cuir et le Parchemin Traités au Polyéthylène Glykol, in: *Les Documents Graphiques Et Photographiques- Analyse Et Conservation*, Direction Des Archives De France (Hrsg.), Paris (1999): 75- 105

Chahine, C., Rottier, C.

Studies of Changes in the Denaturation of Leather and Parchment Collagen by Differential Scanning Calorimetry, in: *Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999*, School of Conservation (1999): 151-158

Clarkson, C.

A Conditioning Chamber for Parchment and Other Materials, The Paper Conservator **16** (1992): 27-30

Craig, R.

A Note on the Conservation of Some Parchment Documents Damaged by Fire, Business Archives- The Journal of the Business Archives Council **33** (1970): 18-19

Dreibholz, U.

Der Fund von Sanaa. Frühislamische Handschriften auf Pergament, in: Rück, P. (Hrsg.): *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 299- 314

Dobrusina, S., Visotskita, V.K.

Chemical Treatment Effects on Parchment Properties in the Course of Ageing, Restaurator **15** (1994): 208- 219

Dobrusina, S., Tsytkin, D., Kilikova, N., Velikova, T.

An Irish Gospel from the Eighth Century- Investigation and Conservation, Restaurator **20** (1999): 245-259

Dreibholz, U.

Handschriften in Sanaa, Restauro **108** (1999): 376

Eckardt, H.

Restaurierungsbericht über eine Handschrift (Codex) aus dem Halberstädter Dom, Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien **78** (1965): 34-40 u. 156-162

Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.)

Harnstoff, in: *Römpp Chemie Lexikon*, 9.Aufl., Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.), (1989): 1730-1734

- Faubel, W., Klewe- Nebenius, H., Misaelidis, P., Pichler, B., Vendl, A.
Non- destruchtive Surface Control Atmospherically Corroded Copper and Bronze Objects“, Italian Society for Non- destructive Testing Monitoring Diagnostics (AIPnD) Arte 99 Vol 1 (1999): 233-246
- Feindt, W.
Gesicherte und umstrittene Methoden der Archivalienrestaurierung. II. Empfehlungen für die Behandlung von Schäden an Pergament und Siegeln, Der Archivar **29** (1976): 283-298
- Feistel, H.O.
Bibel Erfurt 1, unveröffentlichtes Arbeitsblatt, Januar 2000
- Finch, A., Garndner, P.J., Ledward, D.A., Menashi, S.
The Thermal Denaturation of Collagen Fibres Swollen in Aqueous Solutions of Urea, Hexamethylenetetramine, p- benzoquinone and tetra- alkylammonium salts, Biochimica et Biophysica Acta **365** (1974): 400-404
- Fischer, G.
Technische Ratschläge, Archivalische Zeitschrift **39** München (1930): 176-198
- Fox, M.A., Whitesell, J.K.
Organische Chemie- Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford (1995)
- Fuchs, R.
Des Widerspenstigen Zähmung, in: Rück, P. (Hrsg.):
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 263- 277
- Gangolli, S. (Editor)
Urea, in: The Dictionary of Substances, Gangolli, S. (Hrsg.), London (1999)
- Giovannini, A.
Die Restaurierung von zwei mit Pergament überzogenen Möbeln von Carlo Bugatti, in: IADA Preprints- 9th IADA- Kongress August 1999 in Kopenhagen; Kopenhagen (1999): 61- 65
- Giuffrida, B.
The Repair of Parchment and Vellum, The New Bookbinder **3** (1983): 21- 41
- Gordon, J.A., Jencks, W.P
The Relationship of Structure to the Effectivness of Denaturing Agents for Proteins, Biochemistry **2** (1969):47-57
- Gustavson, K.H.
Depilatory Action of Urea, Journal of the Society of Leather Trade Chemists **33** (1949)
- Gustavson, K.H.
The Chemistry and Reactivity of Collagen, Academic Press Inc., New York (1956)
- Gustavson, K.H.
The Temperature Dependence of the Breaking of Hydrogen Bonds of Collagen by Urea and Some of Its Implications, Journal of the American Leather Chemists Association **55** (1960): 564-584

- Haines, B.M.
Shrinkage Temperature in Collagen Fibres, *Leather Conservation News* **3** (1987): 1-9
- Haines, B.M.
Parchment- the Physical and Chemical Characteristics of Parchment and the Materials Used in its Conservation, The Leather Conservation Centre, Northampton, (1999)
- Herfeld, H.
Harzgerbungen, in: Coriagen^{®109} in der Lederindustrie- Vorträge und Diskussionen im Hause Benckiser GmbH, Ludwigshafen 1960, Benckiser, J.A., Grünstadt (1961)
- Herfeld, H.
Bestimmung der Schrumpftemperatur, in: *Bibliothek des Leders*, Bd 10, Umschau Verlag Frankfurt/ a.M. (1987)
- Hofenk de Graaff, J., Karreman, M.F.S., Hallebeek, P.B.
Onderzoek naar de Samenstelling van een witte kristallijne Uitslag op het Delftse Stadscharter van 1246, CL- rapport 94/ 164, unveröffentlicher Untersuchungsbericht, Amsterdam (1994)
- Jakubke, H.-D., Karcher, R. (Koordinatoren)
Lexikon der Chemie- Band 2, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, (1999)
- Katz, J. R., Weidinger, A.
Ueber den Einfluß von lyotropen Substanzen auf die Schrumpfungstemperatur des Kollagens, *Collegium- Zeitschrift des IVLIC* **75** (1933): 85- 88
- Kauzmann, W., Simpson, R.B., Schellmann, J., Frensdorff, H.K., Watson, M.T.
The Kinetics of Protein Denaturation, Part I.-V., *Journal of the American Chemical Society* **75** (1953): 5139-5152
- Kauzmann, W.
Some Factors in the Interpretation of Protein Denaturation, *Advances in Protein Chemistry* **14** (1959): 1-63
- Kerschner, R.
Treatment of a Plains Indian Shield and Other Problems in a Small Private Museum, in: *Recent Advances in Leather Conservation- Proceedings of a Refresher Course Sponsered by FAIC*, June 1984, Fogle, S.; Washington D.C. (1985): 86-89
- Kühn, K.
The Collagen Family- Variation in the Molecular and Supermolekular Structure, *Rheumatology- an Annual Review* **10** Krieg, T. (Hrsg.), Basel (1986): 29-69
- Lehninger, A.L., Nelson, D.L., Cox, M.M.
Prinzipien der Biochemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford (1997)
- Limbourg, P.
Pflüger's Archiv **43** (1887): 303 ff.

¹⁰⁹ Eingetragenes Warenzeichen der Firma Johann A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen/ a. Rh.

- Limbouurg, P.
Zeitschrift für physiologische Chemie **13** (1889): 450 ff.
- Mizuno, K.; Hayashi, T.
Peculiar Effect of Urea on the Interaction of Type I Collagen with Heparin on Chromatography, *Journal of Biochemistry* **116** (1994): 1257-1263
- Mortimer, C.E.
Chemie- Das Basiswissen der Chemie, 5. Aufl., Thieme Verlag Stuttgart/ New- York (1987)
- Naumer, H., Heller, W. (Hrsg.)
Untersuchungsmethoden in der Chemie, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart- New York (1997)
- Neumann, R.E., Logan, M.A.
The Determination of Hydroxyproline, *The Journal of Biological Chemistry* **184** (1950): 299-306
- Neumark, T., Toth, G., Marot, I.
Alterations of Collagen Structure After Urea Treatment, *Acta Histochemica- Zeitschrift für histologische Topochemie* **28** (1967): 1-7
- Page, A.
Pergamentrestaurierung. Restaurierung einer gefriergetrockneten Urkunde, Diplomarbeit, Akademie der Bildenden Künste Wien- Meisterschule für Restaurierung und Konservierung; Wien (1988)
- Plenderleith, H.J.
The Conservation of Antiquities and Works of Art- Treatment, Repair and Restoration, London (1969)
- Posner, R., Ta-Shema, I.
The Hebrew Book- An Historical Survey, Keter Publishing House Jerusalem Ltd., Jerusalem (1975)
- Quandt, A.
Parchment Conservation Course, Smithsonian Institution, Conservation Analytical Laboratory (1993)
- Quandt, A., Newman, W. (Compiler)
„Parchment“, in: *Paper Conservation Catalogue* **18** AIC, Washington D.C. (1994)
- Raman, C.V., Krishnan, K.S.
A New Type of Secondary Radiation, *Nature* **121** (1928): 501 ff.
- Reed, R.
Ancient Skins, Parchments and Leathers, 1. Aufl., Seminar Press, London/ New York (1972)
- Reed, R.
The Nature of Making Parchment, 1. Aufl., The Elmate Press, Leeds (1975)

- Řehák, P., Orlita, A., Tkáč, J., Hanzlová, J.
Účinek močoviny na kolagen pergamentu (The Influence of Urea on Collagen From Parchment),
 In proceedings: Sborník přednášek ze VII. seminář restaurátorů a historiků Kružberk u Opavy,
 1-3.11-1988, Kožářství (1989), pp. 191-206, *Tschechisch (englische Kurzübersetzung von Jozef Hanuz, Bratislava und vollständige deutsche Übersetzung von Aram Ter- Akopow, Berlin)*
- Richler, B.
Hebrew Manuscripts: A Treasured Legacy, Ofeq Institute Inc., Cleveland/ Jerusalem (1990)
- Ritterpusch, L.
Pergamentrestaurierung im Staatsarchiv Marburg, Mitteilungen der IADA 5/4 (1975): 155-158
- Schröter, W., Lautenschläger, K.-H., Bibrack, H.
Chemie- Fakten und Gesetze, 16. Auflage, Fachbuchverlag GmbH Leipzig (1992)
- Singer, H., Dobrusskin, S., Banik, G.
Behandlung wasserempfindlicher Objekte mit GORE- TEX®, Restauro 97 (1991): 102- 111
- Spiro, K.
Ueber die Beeinflussung der Eiweisscoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen,
 Hoppe- Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 30 (1900): 182- 192
- Stankiewicz, J.
The Conservation of Hebrew Manuscript No.8°2238 in the Jewish National and University Library, Jerusalem: an Evaluation of the Method, Restaurator 17 (1996): 64- 74
- Stark, G.R., Stein, W.H., Moore, S.
Reactions of the Cyanate Present in Aqueous Urea With Amino Acids and Proteins, Journal of Biological Chemistry 235 (1960): 3177-3181
- Stather, F.
Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 4. Auflage, Akademie Verlag Berlin (1967)
- Streitwieser, A., Heathcock, C.H., Kosower, E.M.
Organische Chemie, 2.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994)
- Stroth, L.
Thermodynamische und spektroskopische Messungen zur Wechselwirkung zwischen Harnstoff und einigen Oligopeptiden in wäßriger Lösung, Dissertation, RWTH Aachen (1980)
- Stryer, L.
Biochemie, 2. Auflage, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig/ Wiesbaden (1983)
- Timár Balázs, A.
Structure and Deterioration of Proteins- Leather, Parchment and Protein Binding Media, Review on Paper Chemistry, Handout of the ICCROM Paper Conservation Course Horn 1995, Vol. 2, Krist, G., Banik, G. (Hrsg.), Rom (1995): 47- 79
- Thamm, W.
Das Restaurieren von Papier, Leder, Pergament und Papyrus, in: Kocher, A.; „Mittelalterliche Handschriften aus dem Staatsarchiv Solothurn“; Veröffentlichungen des Solothurner Staatsarchives, Heft 7, Solothurn (1974): 165-183

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Leder, Band 16, 4. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1978): 142 ff.

Vest, M., Larsen, R.

Studies of Changes in the Shrinkage Activities of Leathers and Parchment by Micro Hot Table Method (MHT), in „Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage“ - Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts; Preprints; European Commission. Directorate- General XII. Environment and Climate Programme (Editor); Kopenhagen (1999): 143-150

Viñas, V.

The Use of Polyethylene Glycol in the Restoration of Parchment, in: Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts- Proceedings of the Cambridge 1980 International Conference on Conservation, Petherbridge, G. (Editor), London- Boston (1987): 195-197

Wächter, O.

Über das Spannen und Glätten alter Pergamente, Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien, 71, (1958): 17-19

Wächter, O.

The Restoration of the Vienna Dioscorides, Studies in Conservation 7 (1962): 22-26

Wächter, O.

Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken, 1. Auflage, Hermann Böhlhaus Nachf. GmbH, Graz (1975)

Wächter, O.

Das Pergament als Bildträger- der konservatorische Aspekt, in: Rück, P. (Hrsg.): *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 279- 298

Wächter, W.

Buchrestaurierung, 3. Auflage, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1987)

Willmes, A.

Taschenbuch Chemische Substanzen, 1. Aufl., Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1993)

Yusupova, M. V.

Conservation and Restoration of Manuscripts and Bindings on Parchment, Restaurator 4 (1980): 57-69

Zaides, A. L.

Struktura kollagena i ee izmeneniya pri razlichnykh obrabotkakh, Avtoreferat doktorskoi disertatsii, Moskau (1958)

7.2 Abbildungsverzeichnis/ -nachweis

Abb. 1: Struktur einer Aminosäure (aus Lehninger 1994: 124)	3
Abb. 2: Beispiel einer Peptidbindung (aus Haines 1999: 11)	3
Abb. 3: Wasserstoffbrücke zwischen zwei benachbarten Helices (aus Haines 1999: 13)	4
Abb. 4: Salzbrücken zwischen zwei benachbarten Molekülen (aus Haines 1999: 14)	4
Abb. 5: Enthaarte Häute nach dem Bad in gelöschtem Kalk	7
Abb. 6: Spannen der Haut im Spannrahmen	8
Abb. 7: Schaben der gespannten Haut	8
Abb. 8: Abschließendes Schleifen des Pergamentes von Hand	9
Abb. 9: Harnstoffumsetzung mit Ammoniak (aus Willmes 1993: 306)	19
Abb. 10: Biuret- Reaktion (aus: Willmes 1993: 306)	20
Abb. 11: Detail der Hdschr. 143 recto (Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz) 12 Jahre nach einer Behandlung mit einer 3%igen Harnstofflösung. Der Auftrag erfolgte rückseitig mit einem Wattebausch.	29
Abb. 12: Detail der Hdschr. 143 verso (Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin- Preußischer Kulturbesitz) 12 Jahre nach einer Behandlung mit einer 3%igen Harnstofflösung. Der Auftrag erfolgte rückseitig mit einem Wattebausch.	29
Abb. 13: Harnstoff in verschiedenen Modifikationen (aus: Gustavson 1960: 570)	37
Abb. 14: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücke- Bildung zwischen Harnstoff und einem Polypeptid (aus: Gustavson 1956: 19)	37
Abb. 15: Hydroxymethyl- und Di- Hydroxymethylharnstoff (aus: Herfeld 1961: 22)	39
Abb. 16: Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur	43
Abb. 17: Probe auf dem Heiztisch	44
Abb. 18: Kühlung des Heiztisches	44
Abb. 19: Temperaturverlauf bei verschiedenen Regelschiebereinstellungen	45
Abb. 20: Phasen der Schrumpfung bei einem modernem Ziegenpergament (Z1 0 ₁):	49
Abb. 21: Die Proben Z1 12 und K1 12 im Vergleich zur unbehandelten Referenz	53
Abb. 22: Schrumpfungstemperaturbestimmung in verschieden konzentrierten Harnstofflösungen	55
Abb. 23: Ramanspektrum von Phosphortrichlorid (flüssig) in Stokes und Anti- Stokes-Bereich (aus Naumer und Heller 1997: 219)	59
Abb. 24: Ramanspektrum des unbehandelten Ziegenpergaments Z1 0/6, Narbenseite	61
Abb. 25: Ramanspektrum des behandelten Ziegenpergaments Z1 24, Narbenseite	61
Abb. 26: Verlauf der Messungen für ein Raman- Mapping an einem behandeltem Original	62
Abb. 27: Raman- Mapping an einem behandeltem Original	63
Abb. 28: Raman-Spektren an Vorder- und Rückseite eines einseitig behandelten Ziegenpergaments (Z1 24)	64
Abb. 29: Physikalisches Prinzip der Photothermischen Oberflächen Prüfmethode	65

Abb. 30: Photothermische Aufnahme der unbehandelten Probe Z1 0/5	66
Abb. 31: Photothermische Aufnahme der behandelten Probe Z1 24	66
Abb. 32: Ziegenpergament Z1 0/5, unbehandelte Probe im Durchlicht. Bei der unbehandelten Probe sind keine kristallinen Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen.	67
Abb. 33: Ziegenpergament Z1 24, Harnstoffkristalle auf der Oberfläche.	68
Abb. 34: Ziegenpergament Z1 24, Harnstoffkristalle auf der Oberfläche	68
Abb. 35: Beispiel mikrographischer Illustration, Ms.or.fol. 1211, 1A	70
Abb. 36: Kapital/ Kopf Ms.or.fol. 1211 (vor der Restaurierung)	71
Abb. 37: Einband Rückseite Ms.or.fol. 1211 (vor der Restaurierung)	72
Abb. 38: Schadensbild Ms.or.fol. 1211: Aufquellung am Kopf im Vergleich zum unbeschädigten Fuß der Handschrift (vor der Restaurierung)	73
Abb. 39: Kopf Ms.or.fol. 1211 (vor der Restaurierung)	74
Abb. 40: Doppelblatt1A/ 8B vor der Restaurierung; deutlich erkennbar sind die starken Verspannungen im Falzbereich und am Kopf sowie die durch Gelatinierung entstandenen Fehlstellen	75
Abb. 41: Schematischer Aufbau eines GORE-TEX®- Sandwiches zur Trennung stark verspannter, verklebter Pergamentblätter	77
Abb. 42: GORE-TEX®- Sandwich unter Verwendung von Schaumstoff zum Trennen stark verspannter und verklebter Pergamentblätter	78
Abb. 43: Ausschnitt aus der Masora Parva, Blatt 43 A, vor der Restaurierung	79
Abb. 44: Derselbe Ausschnitt nach der Restaurierung.	80
Abb. 45: Einzelblatt 1A während der Restaurierung	82
Abb. 46: Entspannen der stark beschädigten Kopfbereiche	83
Abb. 47: Spannen der Pergamentblätter mit Gewichten	85
Abb. 48: Aufbau zum Einpressen geglätteter Pergamentblätter	86
Abb. 49: Blatt 21 A vor dem Spann- und Trocknungsprozess	87
Abb. 50: Blatt 21 A nach dem Spann- und Trocknungsprozess	87
Abb. 51: Trocknung im Stapel erster Tag	88
Abb. 52: Abschließende Trocknung im Stapel	89
Abb. 53: Blatt 1A nach der Restaurierung	90
Abb. 54: Zum Glätten mehrerer Pergamente eingerichteter Arbeitsplatz	91

Alle Abbildungen stammen, sofern nicht anders angegeben, vom Autor.

Die Reproduktionsrechte für die in den Abbildungen dargestellten Objekte bei den hier angeführten verwahrenden Institutionen.

7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Abhängigkeit der thermischen Stabilität vom Aminosäure- Gehalt (aus Stryer 1983: 149). T_s bezeichnet dabei die Schrumpfungstemperatur, T_m die Schmelztemperatur, welche diejenige Temperatur bezeichnet, bei der die Hälfte der Helixordnung zerstört ist.....	5
Tab. 2:	Vergleich der Zusammensetzung der Haut vor und nach dem Pergamentherstellungsprozeß (aus Haines 1999: 22 ff.).....	10
Tab. 3:	Harnstoff- technische Daten.....	20
Tab. 4:	Einfluß von Harnstoff auf die Schrumpfungstemperatur von Pergament.....	25
Tab. 5:	Effekt einer 14tägigen Harnstoffbadbehandlung auf die Schrumpfungstemperatur (T_s) von Hautkollagen (Rohhaut) bei 20°C (aus Gustavson 1960: 566)	34
Tab. 6:	Effekt einer 72 h Harnstoffbadbehandlung auf die Schrumpfungstemperatur (T_s) von Hautkollagen (Rohhaut) bei 37°C (aus Gustavson 1960: 569)	34
Tab. 7:	Effekt einer Harnstoffbehandlung bei 20°C auf die Reaktivität von Kollagen (Gustavson 1960: 566, 568).....	36
Tab. 8:	Effekt einer Harnstoffbehandlung bei 37°C auf die Reaktivität von Kollagen (Gustavson 1960: 569).....	36
Tab. 9:	Meßergebnisse zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur verschiedener Pergamente nach unterschiedlichen Harnstoffbehandlungen entsprechend der Probenbezeichnung auf S. 53	51
Tab. 10:	Meßergebnisse der Schrumpfungstemperaturbestimmung in verschieden konzentrierten Harnstofflösungen.....	54
Tab. 11:	Vergleich der Meßergebnisse nach der Makro- und der Mikroheitzischmethode	56
Tab. 12:	Schrumpfungstemperaturen verschieden behandelte Pergamente nach 16 Tagen künstlicher Alterung.....	57
Tab. 13:	Schrumpfungstemperaturen behandelte und gealterte Proben im direkten Vergleich zur ungealterten Referenz.....	58

7.4 Materialverzeichnis¹¹⁰

- GORE-TEX® auf PE- Vlies, Breite 142 cm, Dicke 1.092- 1,168 mm, 173- 183 gm⁻², Bezugsfirma Lascaux/ Schweiz
- Harnstoff/ Urea purum p.a.> 99,0%, Fluka Chemika 51460, Analysis Nr.: 316691/1 592
- Kapillarvlies, acrylatgebundenes, wirrлагiges Polyestervlies, Verhältnis Polyesterfaser zu Acrylbinder: 85:15, 160 g/m², ca. 5mm dick; zu beziehen über Gabi Kleindorfer- Geräte, Material und Werkzeuge für Restauratoren-, Vilsheim, Best.-Nr.: 37 990
- Löschkarton, weiß, 1mm, 70x100 cm, Firma Walter Klug & Co., Immenstadt, Art.Nr.: 04001
- Merinowollfilz, weiß, spez. Gew. 0,36 F2, 4 und 8 mm, der Firma König- Filz- Filzwarenfabrik und Schaumstoffverarbeitung, Berlin
- Microjet- Vliesstoff, Polyestervlies, 25 g/ m², dimensionsstabil, glatte, wasserdurchlässige Oberfläche; zu beziehen über Gabi Kleindorfer, Vilsheim, Best. Nr. : 37325
- Staedtler Mars Plastic, Typ.- Nr. 52650, Hersteller Staedtler, Nürnberg

¹¹⁰ Im Anhang 2 der Arbeit befinden sich Muster der verwendeten Materialien (vgl. Fußnote 38, S. 28)

8 Bibliographie¹¹¹

8.1 Pergament- Rohstoff, Herstellung, Verwendung und Identifizierung

Abt, J.

Objectifying the Book: the Impact of Science on Books and Manuscripts, Library Trends Summer (1987): 595

Abt, J., Fusco, M. A.

A Byzantine Scholar's Letter on the Preparation of Manuscript Vellum, Journal of the American Institute for Conservation **28** (1989): 61- 66

Anon.

Geheimnisse alle Arten von Tinten zu machen und mit Gold und Silber zu schreiben, nebst einem Anhang über Papier, Pergament, Schreibetafel, Feder, Federmesser und alles, was man zum Schreiben braucht, Sommersche Buchhandlung zu Leipzig (1803)

Anon.

Differences Between Parchment and Leather, Leather Conservation News **1** (1983): 30

Avrin, L.

Parchment and the Jewish Scribe, AB Bookman's Weekly (1984): 2297-2300

Avrin, L.

Scribes, Script and Books- The Book Arts from Antiquity to the Renaissance, American Library Association, Chicago and The British Library, London (1991)

Berti, F. et al.

Pergamene dietá romana... Chantry, J.M.H.: A Bibliographical Guide 159

Bigus, R. et al.

The Mystique of Vellum, Bromer Booksellers Inc. and Richard Bigus, Boston (1984)

Blau, L.

Vellum, Jewish Encyclopedia **12** (1964): 406-407

Bockwitz, H. H.

Die ältesten Abbildungen zur Geschichte des Pergament- Handwerks, Wochenblatt Papierfabrikation **49** (1938): 1017-1020

Bravo, G, Trupke, J.

Das Pergament und seine Herstellung, in „100000 Jahre Leder“, Basel- Stuttgart (1970): 379

Bresslau, H., Klewitz, H.-W.

Papyrus und Pergament in der päpstlichen Kanzlei bis zur Mitte des 11. Jahrhunderts- ein Beitrag zur Lehre von den ältesten Papsturkunden, MIOEG **9** (1888): 1-33

¹¹¹ Diese Bibliographie soll einen möglichst weitreichenden Überblick über die Veröffentlichungen auf den Gebieten *Pergament* und *Pergamentrestaurierung* geben. Einen Anspruch auf Vollständigkeit kann sie nicht erheben und Fehler sind nicht ausgeschlossen. Da der Autor bei Erstellung dieser Bibliographie auch auf bereits bestehende Bibliographien zurückgegriffen hat und nicht alle Quellen selbst ausfindig machen konnte, sind manche Angaben möglicherweise unvollständig.

Burton, D.

The Methods and Mechanisms of Unhairing, Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA) **42** (1958): 403-414

Burton, D.

The Unhairing of Hides and Skins Without Lime and Sulphide. The Use of Mucolytic Enzymes, Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA), **37**, (1953): 82-87

Burton, D.

A New Approach to Dating the Dead Sea Scrolls, Nature **194** (1959): 533- 534

Cains, A.

The Vellum of the Book of Kells, The Paper Conservator **16** (1992): 15-23

Calmes, A.

Charters of Freedom of the United States, Museum **149** (1985): 99- 101

Cavasin, R.

Parchment vs Vellum: What's the Difference, Newsletter (Canadian Bookbinders and Book Artists Guild) **14** (1996): 11- 13

Clarkson, C.

Rediscovering Parchment: The Nature of the Beast, The Paper Conservator **16** (1992): 5-26

Cohen- Mushlin, A.

The Making of a Manuscript- The Worms Bible of 1148, Wolfenbütteler Forschungen **25** Wiesbaden (1983): 222

Dickerson, S. M.

Sources of Parchment, Friends of Calligraphy (1981): 18-20

Dickerson, S. M.

Notes on Parchment, Friends of Calligraphy (1985): 8-13

Dugger, H.

Dictionary of Terms used in the Hides, Skins and Leather Trade, Washington (1974)

Eisenlohr, E.

Die Pergamente der St. Galler Urkunden (8.- 10. Jahrhundert)- Ein praktischer Versuch zur Bestimmung von Tierhäuten, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 63-96

Elliot, J. (Hrsg.)

Hides, Skins and Leather Under the Microscope, Egham- Surrey, (1957)

Fackelmann, A.

Das Pergament: seine Herstellung und seine Betreuung in den Bibliotheken, Biblos- Österreichische Zeitschrift für Buch- und Bibliothekswesen **10** Wien (1961): 118-130

Fahey, H., Fahey, P.

Parchment and Vellum, 1. Auflage, San Francisco (1940)

- Forbes, R.J.
Parchment, in: „Studies in Ancient Technology“, Vol. 5, 2. Auflage, Leiden (1966): 63-67
- Fuchs, R.
Des Widerspenstigen Zähmung, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 263- 277
- Fuchs, R., Michon, S.
Von Pergament und Farben: ein Bericht der Forschungsstelle für Technik mittelalterlicher Buchmalerei, Göttingen, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 1 (1987): 57-65
- Gottscher, L.
Ancient Methods of Parchment Making. Discussion on Recipes and Experimental Essays, in: Maniaci, M., Manufò, P. (Hrsg.),
Ancient and Medieval Book Materials and Techniques, Studi E Testi 357, Città del Vaticano (1993): 41- 56
- Graßmann, W. (Hrsg.)
Handbuch der Gerbereichemie und der Lederfabrikation, 1. Auflage, Springer Verlag Wien (1944)
- Groot, de Z. H.
Die Herstellung von Goldschlägerhaut, transparentem und gespaltenem Pergament, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 373- 380
- Groot, Z.H.
Perkament Deel 1- 3, Boek en Band 7 (1991): 1- 8, 17- 21, 41- 46
- Gullick, M.
From Parchmenter to Scribe: Some Observations on the Manufacture and Preparation of Medieval Parchment Based Upon a Review of the Literary Evidence, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 145- 158
- Haines, B.
Parchment- the Physical and Chemical Characteristics of Parchment and the Materials Used in its Conservation, The Leather Conservation Centre, Northhamptom (Hrsg.) (1999)
- Haran, M.
Bible Scrolls in Eastern and Western Jewish Communities from Qumran to the High Middle Ages, Hebrew Union College Annual 56 (1985): 21-62

Haran, M.

Technological Heritage in the Preparation of Skins for Biblical Texts in Medieval Oriental Jewry, in: Rück, P. (Hrsg.),

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 35- 44

Heidemann, E.

Das Verhalten der Haut bei der Pergamentherstellung, in: Rück, P. (Hrsg.),

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 221-225

Herfeld, H. (Hrsg.)

Bibliothek des Leders, Umschau Verlag Breidenstein GmbH, Frankfurt/ a.M. (1987)

Jenkins, P.

Printing on Parchment or Vellum, *The Paper Conservator* **16** (1992): 31-39

Jerom, J.

Die Kunst Pergament zu machen, in: Bruns, A. (Hrsg.),

Texte und Untersuchungen zur Archivpflege **4**, Landschaftsverband Westfalen- Lippe, Münster (1993)

Johnson, R.R.

Ancient and Medieval Accounts on the „Invention“ of Parchment, *California Studies in Classical Antiquity* **3** (1970): 115- 122

Johnson, R.R.

The Role of Parchment in Greco- Roman Antiquity, Dissertation an der University of California, Los Angeles (1968)

Loew, L.

Pergament, in: „*Graphische Requisiten bei den Juden*“, *Beiträge zur jüdischen Alterthumskunde* **1/1**, Leipzig (1870): 124-132

Lokanadam, B., Chaudhury, M. R.

Parchment in India- Some Observations, in: Rück, P. (Hrsg.),

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 315- 322

Lüthi, K.

Das Pergament, *Bibliothek des Schweizer Gutenbergmuseums* **VI**, Bern (1938)

Majo, di A. et al.

La Pergamena dei Codici Altomedievali Italiani. Indagine sulle Specie Animali Utilizzate, *Scriptorium* **39** (1985): 3-12

Majo, di A., Rotili, R.

Contributo alla Conoscenza della Pergamena. Studio Statistico dell'Arrangemento Follicolare, *Bulletino dell' Instituto Centrale per la Patologia del Libro „Alfonso Gallo“* **39** (1984/85): 47-56

Majo, di A. et al

Die Tierhautbestimmung des Pergamentes der italienischen „Chartae Latinae Antiquiores, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 47- 56

Mazal, O.

Das Pergament, in: Dressler, F., Gattermann, G. (Hrsg.), *Elemente des Buch- und Bibliothekswesens 10- Lehrbuch der Handschriftenkunde*, 1. Auflage, Dr. Ludwig Reichert Verlag, Wiesbaden (1986): 45- 49

Moog, G.

Häute und Felle zur Pergamentherstellung, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 171- 181

Müller, E.

Echte Hautpergamente und Naturtrommelfelle, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 371- 372

Plenderleith, H.J.

Animal Skin and Skin Products und Papyrus, Parchment and Paper, in: Plenderleith, H.J.: *The Conservation of Antiquities and Works of Art- Treatment, Repair and Restoration*, London (1969): 19- 67

Poole, J.B.

The Nature, Origins and Technique of Manufacture of Those of the Dead Sea Scrolls Which are Made of Animal Skins, Ph.D. Thesis, University of Leeds, Leeds (1959)

Poole, J.B., Reed, R.

The Preparation of Leather and Parchment by the Dead Sea Scrolls Community, Technology and Culture 3 (1962)

Porck, H.J.

Papier, Leer en Perkment: Materiaalkundige Aspecten en Degradatieverschijnselen, in: Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en wetenschap, Amsterdam (Hrsg.), *Depot- inrichting en archiefkonservering*, (1993): 7- 23

Porck, H.J.

Identification of Parchment Using Isoelectro Focussing, Internationale Leder- und Pergamenttagung Mai 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects, Offenbach (1989): 60-64

Powell, R.

The Book of Kells, the Book of Durrow: Comments on the Vellum, the Make Up, and Other Aspects, Scriptorium 10 (1956): 3-21

Reed, R.

The Examination of Ancient Skin Writing Materials in Ultra- Violet Light, Proeedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scientific Section, 9, Part 10, (1965): 257-276

Reed, R.

Ancient Skins, Parchments and Leathers, 1. Auflage, Seminar Press, London/ New York (1972)

Reed, R.

The Nature of Making Parchment, 1. Auflage, Leeds, Elmate Press (1975)

Reed, R.

Ancient Leathers, Parchments and Skin Products, in:
*Konservering og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Vide-
reuddannelsekursus 3.- 14. April 1978*, Kulturen, Lund, Sverige, Kopenhagen (1980): 102- 111

Reed, R.

Parchment- Old and New, in:
*Konservering og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Vide-
reuddannelsekursus 3.-14. April 1978*, Kulturen, Lund, Sverige; Kopenhagen (1980): 328-336

Reed, R.

Some Thoughts on Parchment for Bookbinding, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Ver-
lag, Sigmaringen (1991): 217- 220

Rück, P.

Zum Stand der hilfswissenschaftlichen Pergamentforschung, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Ver-
lag, Sigmaringen (1991): 13- 24

Rück, P. (Hrsg.)

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, Rück, P. (Hrsg.), 1. Auflage, Jan
Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991)

Ryan, K.

Parchment as a Faunal Record, MASC Journal 4 (1987): 124- 138

Ryder, M.L.

The Biology and History of Parchment, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Ver-
lag, Sigmaringen (1991): 25-34

Ryder, M.L.

Parchment- Its History, Manufacture and Composition, in: Baker, J., Soroka, M. (Hrsg.),
Library Conservation: Preservation in Perspective, Academic Press NY (1978): 85- 90, auch
in: *Journal of the Society of Archivists* 3 (1964): 391-399

Ryder, M.L.

Follicle Remains in Some British Parchment, *Nature* 187 (1960): 130-132

Ryder, M.L.

Follicle Arrangements in Skin from Wild Sheep, Primitiv Domestic Sheep and in Parchment,
Nature 182 (1958): 781-783

Saxl, H.

A Note on Parchment, *A History of Technology* 2, Oxford (1956): 187-190

Saxl, H.

Histology of Parchment, Technical Studies **8** (1939): 3-9

Saxl, H.

Investigation of the Qualities, the Methods of Manufacture and the Preservation of Historic Parchment and Vellum with a View to Identifying the Animal Species Used, Master of Science Thesis, Leeds Department of Leather Industries, Leeds (1954)

Schiavone, M.

Parchment through the Centuries, *Lésopo: rivista trimestrale di bibliofilia* **51** (1991): 53- 64 (italienisch)

Science Museum London (Hrsg.)

Parchment, Science Library Bibliographical Series **425** (1938)

Schmitzer, W.

Pergament: Das Material für Schattenspielfiguren, ihre Herstellung und ihre Restaurierung, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 323- 337

Schreiner, P.

Zur Pergamentherstellung im byzantinischen Osten, *Codices Manuscripti* **9** (1982): 122- 127

Shenton, H. (Hrsg.)

Vellum and Parchment, *The Paper Conservator* **16** (1992)

Simpson, E.

The Blue Koran, *Paper Conservation News* **69** (1994): 11

Skoch, J., Otta, V.

Parchment Production, Patent. 15.04.1984 Tschecheslowakei

Somerville, S.

Parchment and Vellum, in: Child, H. (Hrsg.), *The Calligrapher's Handbook*, (1985): 59-84

Tanasi, M. T.

Une approche préliminaire à la caractérisation du parchemin, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 203-216

Thompson, D.V.

Medieval Parchment Making, *Library* **16** (1935/ 36): 113-117

Thompson, J. C.

Notes on the Manufacture of Goldbeater's Skin, *AIC BAPG Annual* **2** (1983): 119-122

Tilbrooke, D. R.W.

Leather and Parchment: Composition and Structure, *ICCM Bulletin* **5** (1979): 9-15

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Leder, 4. Auflage, Band **16** (1978): 142 ff.

Visscher, W.P.

Trends in Vellum and Parchment Making: Past and Present, The New Bookbinder **6** (1986): 41-47

Visscher, W.P.

Parchment, Vellum and William Cowley, Bookbinder **1** (1987): 51-54

Visscher, W.P.

Looking Back on a Lifetime in Parchmentmaking at William Cowley, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 341- 358

Vorst, B.

Parchment Making-Ancient and Modern, Fine Print **12** (1986): 209-211 und 220-221

Vorst, B.

Mysterius Vellum, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 365- 370

Wallert, A.

Medieval Recipes for the Coloring of Parchment, in: Internationale Leder- und Pergamenttagung Mai 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects; Offenbach (1989): 116- 133

Wallert, A.

Tannins on the Parchment of the Dead Sea Scrolls, ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting Edinburgh 1996 **2**, London (1996): 560- 564

Waterer, J.

Untanned Hide or Skin, in: „John Waterer's Guide to Leather Conservation and Restoration, London (1972): 35- 36

Wildbrett, M., Wildbrett, E.

Hautpergament- ein Naturprodukt von erlesener Schönheit, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 359- 564

Wilson, J.A.

Die Histologie der Haut und Die Chemie der Haut, in: *Die Chemie der Lederfabrikation- Erster Band*, Wien (1930): 4- 75

Woelfer, M.

Der Pergamentmacher, in: „Der Pergamentmacher, Leim- und Pottaschsieder“, Weimar (1838): 1-104

Zedler, J. H.

Pergament, in: „Vollstaendiges Universal- Lexikon“, Band 27; Leipzig- Halle 1741, Reprint Graz (1961): 385- 391

8.2 Pergamentrestaurierung

A.L.A.R.B.M.S. Security Committee

Guidelines for the Security of Rare Books, Manuscript and Other Special Collections: a Draft, CERL News **50** (1989): 397- 401

Adam, C.

Restauration des Manuscrits des Livres Anciens, Booprécis et Témoignages, Institut Français de Restauration des Oeuvres d'Art, Puteaux (1984)

Al Sayyid Yusuf, M. M.

The Knowledge and Care of Manuscripts

Alexander, M.

Animal Glues and Related Materials: An annotated Bibliography, ICCM Bulletin **7** (1981): 3-15

Alighieri, F. di Serego

Conservazione delle opere d'arte su carta e pergamene IPC Library Catalogue 1992 Seite 2

Anon.

Differences Between Parchment and Leather, Leather Conservation News **1** (1983): 30

Anon.

Neue Methoden der Pergamentrestaurierung, Der Archivar **13** (1960): 131

Ash, F.

Parchment: Its Character and Conservation, Camberwell Collage of Arts- The London Institute; Department of Arts and Conservation (1985)

Association of Research Libraries

Basic Preservation Procedures, A.R.L., Washington D.C. (1981)

Ballagó, L.

The Restoration/ Conservation of an Outsize 11th Century Parchment Gradual, in: Madai, G. (Hrsg.),

Conference on Book and Paper Conservation, Budapest (1990): 306- 308

Banik, G.

Conservation of Water Damaged Museum and Archival Documents, in: Grimstad, K. (Hrsg.) ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting Dresden 1990, Preprints, James&James, London (1990): 443- 446

Banik, G.

Parchment, in: Review on Paper Chemistry, Handout of the ICCROM Paper Conservation Course Horn 1995, Vol. **1**, Krist, G., Banik, G. (Hrsg.), Rom (1995): 151- 174

Banik, G.

Parchment, in: Conservazione dei materiali librari archivisti e grafici **1**, Umberto Allemandi & C.- Torino (1996): 79-91

Bansa, H.

Polyglycol für Pergament: Einige Beobachtungen, Maltechnik- Restauro **88** (1982): 274-277

Barcellona, V. et al.

Investigation on the Desinfection by Ethylene Oxid of Illuminated Parchments, in: ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb 1978, Zagreb (1978): 78/14/10/1-18

Barrow, W.J.

Manuscripts and Documents: Their Deterioration and Restoration, University Press of Virginia, Charlottesville, (1972)

Baynes- Cope, A. D.

Caring for Books and Documents, London (1981)

Bednarark, I.

The Influence of Microorganisms on the Structural Changes in Parchments, Diplomarbeit Uniwersytet Miklaja Kopernika W Toruniu- Institut Zabytkoznawstwa I Konserwatorsta, Torun (1986) (polnisch)

Beintker, C.

Bemerkungen zur Restaurierung eines gespannten Pergamentbandes, Maltechnik- Restauro **92** (1986): 46- 51

Belaya, I.K.

Softening and Restoration of Parchment in Manuscripts and Bookbinding, Restaurator **1** (1969-70): 20-48

Belaya, I.K.

Instructions for the Softening of Parchment Manuscripts and Bookbindings, Restaurator **1** (1969-70): 49-51

Belaya, I.K.

Selecting and Testing Adhesives for the Restoration of Skin- Bindings and Parchments, Restaurator **1** (1969-70): 221-231

Beljakova, L.A., Kozulina, O.V.

Book Preservation in USSR Libraries, UNESCO Bulletin for Libraries **15** (1961):198- 202

Beöthy- Kozocsa, I. et al.

Report on Parchment: Codex Restoration by Parchment and Cellulose Fibre Pulp, in: Grimstad, K. (Hrsg.), ICOM Committee for Conservation: 8th Triennial Meeting, Sydney 1987, Preprints **2**, Getty Conservation Institute, Marina des Rey (1987): 641- 648

Beöthy- Kozocsa, I.

Parchment Codex Restoration Using Parchment and Cellulose Fibre Pulp, Restaurator **11** (1990): 95- 109

Berardi, M.C.

Why Does Parchment Deform? Some Observations and Considerations, Leather Conservation News **8** (1992): 12-17

Berardi, M.C.

Adesivi per il restauro libraio e d'archivio: effetto su cuio e pergamena, Bolletino dell'Istituto del libro Alfonso Gallo **43** (1989): 97- 104

- Berger, R. et al.
Radiocarbon Dating of Parchment, Nature **235** (1972): 160-161
- Bischoff, B.
Zu dem Verhalten von Tinte und Pergament in alten Handschriften,
 Archivalische Zeitschrift **70** (1974): 98-100
- Bloodworth, J.G., Parkinson, J.
The Display of Parchment and Vellum, Journal of the Society of Archivists **9** (1989): 65-68
- Boddi, R. et al.
Problemi espositivi die codici miniati, Kermes: arte e tecnica del restauro **27** (1996):28-41
 (italienisch)
- Boghossian, S. et al.
Study of the Chemical Breakdown of Collagen and Parchment by Raman Spectroscopy, in:
 Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation
 to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation,
 Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 73-88
- Bonnardot, A.
Pergament, in: Die Kunst, Kupferstiche zu Restaurieren und Flecken aus Papier zu entfernen
 (...)Ein Huelfsbuch. Nach dem Französischen bearbeitet. Erstausgabe Paris (1858),
 Reprint der Originalausgabe Quedlinburg (1859): 78-86
- Borkenhagen, E.
Zur Restaurierung von Pergamenturkunden, Archivalische Zeitschrift **49** (1954): 169-171
- Bowden, D.
*Studies of the Changes in Thermophysical Behaviour of Parchment Using Surface Sensing
 Techniques*, in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Ma-
 terials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of
 Conservation, Kopenhagen (1999): 161-167
- Boyd-Alkalay, E., Libman, E.
*The Conservation of the Dead Sea Scrolls in the Laboratories of the Israel Antiquities Authority
 in Jerusalem*, Restaurator **18** (1997): 92-101 und in: Eagan, J.(Hrsg.), IPC Conference Papers
 London 1997, Worcester (1998): 211- 216
- British Standard Institutions
Bestimmung der Schrumpftemperatur, BS 3144: 1968
- British Standards Institutions
Treatments of Sheets, Membranes and Seals, in: Recommendations for the Repair and Allied
 Process for the Conservation of Documents: Part 1, Bs 4971: 1973
- Bykova, G.Z.
Materials and Methods of Conservation of Biologically Destructed Parchment, in: International
 Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice (Italy)
 April 1996; Preprints **2**, Rom (1996): 727- 738

Bykova, G.Z.

The Elimination of Parchment Deformation in a Text Block from Simeon Gordyi's Codex, in: ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting Edinburgh 1996, Vol.2; London (1996): 500-503

Cahill, T.A. et al.

The Vinland Map, Revisited: New Compositional Evidence on Inks and Parchment, Analytical Chemistry **59** (1987): 829- 833

Cains, A.

Vellum Repair at Trinity Collage, Dublin, in: International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and Graphic Arts (IPC/ SoA), Abstracts and Preprints, Petherbridges, G. (Hrsg.), Cambridge, (1980): 51-52

Cains, A.

Repair Treatments for Vellum Manuscripts, The Paper Conservator **7**; (1982/ 83): 15-23

Cains, A.

A Facing Method for Leather, Paper and Mambrane, in: Fairbrass, S. (Hrsg.), IPC Conference Papers, Manchester (1992): 153- 157

Cains, A.

The Vellum of the Book of Kells, The Paper Conservator **16** (1992): 15-23

Cains, A.

The Book of Kells: the Exhibition and Transport of an Ancient Manuscript, in: Baer, N. et al. (Hrsg.), Science, Technology, and European Cultural Heritage: Proceedings of the European Symposium, Bologna, June 1989 (1991): 338- 340

Calabró, G. et al.

An Evaluation Method of Softening Agents for Parchment, Restaurator **7** (1986):169-180

Chahine, C.

Identification des cuirs et parchemin anciens a l'aide du microscope, in: ICOM Committee for Conservation, Preprints of the 4th Triennial Meeting, Venedig (1975): 75/15/6: 1-6

Chahine, C.

Travaux réalisés en France dans le domain du parchemin, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 195- 202

Chahine, C. et al.

Effets des Adhésifs sur les Propriétés Mécaniques du Parchemin, in: Sauvegarde et Conservation des Photographies, Dessins, Imprimés et Manuscrits; Actes Des Troisièmes Journées Internationales d'Études de l'ARSAG, Paris (1991): 139- 146

Chahine, C. et al.

The Cleaning of Parchment: How Far Can We Go?, in: International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice (Italy) April 1996; Preprints Vol. 1; Instituto centrale per la patologia del liro, Rome (1996): 363-370

- Chahine, C., Leroy, M.
Effect of Pollution on Leather and Parchment, in: ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa 1981, Group: Graphic and Photographic Documents, (1981): 81/14/6
- Chahine, C., Rottier, C.
Study of the Stability of Leather Treated with Polyethylene Glycol, in: ICOM Committee for Conservation; Working Group Conservation of Leathercrafts and Related Objects; Interim Meeting Amsterdam (1995): 77- 85
- Chahine, C., Rottier, C.
Studies of Changes in the Denaturation of Leather and Parchment Collagen by Differential Scanning Calorimetry, in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Copenhagen (1999): 151-158
- Chahine, C., Rottier, C.
Effet coopératif de la lumière sur le cuir et le parchemin, Nouvelles de l'ARSAG et du Groupe documents graphiques du Comité de conservation l'ICOM 7 (1991): 3-4
- Chahine, C., Rottier, C.
Influence du Vieillessement Artificiel sur le Cuir et le Parchemin Traités au Polyéthylène Glykol, in: Les Documents Graphiques et Photographiques- Analyse et Conservation“, Direction Des Archives De France (Hrsg.), Paris (1999)
- Chahine, C., Vilmont, L.
Effect of Gamma Radiation Sur le Cuir et le Parchment, in: Patrimoine Culturel et Altération Biologiques: Actes des Journées d'Étude de la S.F.I.I.C., Poitiers, (1988): 97-107
- Chappas, W.J., McCall, N.
The Use of Ionizing Disinfection of Archival and Manuscript Materials, in: Biodeterioration 6, Papers Presented on the 6th International Biodeterioration Symposium, Washington D.C. 1984, (1986): 370- 373
- Clarkson, C.
The Conservation of Early Books in Codex Form, The Paper Conservator 3 (1978): 33-50
- Clarkson, C.
Preservation and Display of Single Parchment Leaves and Fragments, in: International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and Graphic Arts (IPC/ SoA), Abstracts and Preprints, Petherbridges, G. (Hrsg.), Cambridge, (1980): 113-119
- Clarkson, C.
Rediscovering Parchment: The Nature of the Beast, The Paper Conservator 16, (1992): 5-26
- Clarkson, C.
A Conditioning Chamber for Parchment and Other Materials, The Paper Conservator 16 (1992): 27-30
- Cockerell, S. M.
The Binding of Manuscripts, in: Child, H. (Hrsg.),
The Calligraphers Handbook; A&C Black, London (1985): 233-248

Craig, R.

A Note on the Conservation of Some Parchment Documents Damaged by Fire, Business Archives- The Journal of the Business Archives Council **33** (1970): 18-19

Das, S. K.

Repair and Restoration of Parchment and Vellum Manuscripts, in: Conservation of Cultural Property in India, 1983; Seminar: Conservation of Paintings **16- 17** (1983/ 84): 181- 183

Dernovškova, J. et al

An Investigation of the Hygroscopticity of Parchment Subjected to Different Treatments, Restaurator **16** (1995): 31-44

Det Kongelige Danske Kunstakademi

Konservering og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Vide-reuddannelseskursus 3.-14. April 1978, Kulturen, Lund, Sverige, Konservatorenskolen Det Kongelige Danske Kunstakademi, Kopenhagen (1980)

Dobrusina, S. et al

An Irish Gospel from the 8th Century- Investigation and Conservation, Restaurator **20** (1999):245-260

Dobrusina, S., Visotskite, V.K.

Chemical Treatment Effects on Parchment Properties in the Course of Ageing, Restaurator **15** (1994): 208- 219

Dobrynina, E., Bykova, G.

Study and Conservation of the 14th Century Illuminated Greek Manuscript „Akathistos to the Virgin „ (Syn. Cod. Gr. 429), in: IPC Conference Papers London 1997, Proceedings of the 4th International Conference of the Institute of Paper Conservation, April 1997, Eagan, J.(Hrsg.), Worcester (1998): 200-205

Dolar, F. M.

Parchment Documents- Treasure or Burden on Our National Cultural Heritage?, in: Book and Paper Conservation – Proceedings; Lubljana (1997): 33-42

Dreibholz, U.

A Treasure of Early Islamic Manuscripts on Parchment. Significance of the Find and its Conservation Treatment, in: A.I.C. 11th Annual Meeting, Baltimore, (1983): 30-38

Dreibholz, U.

The Marburg Parchment Colloquium, The Abbey Newsletter **11** (1987): 132- 135

Dreibholz, U.

Der Fund von Sanaa. Frühislamische Handschriften auf Pergament, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 299- 314

Dreibholz, U.

Handschriften in Sanaa, Restauro **105** (1999): 376

- Eckardt, H.
Restaurierungsbericht über eine Handschrift (Codex) aus dem Halberstädter Dom, Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien **78** (1965): 34-40 und 156-162
- Ehrle, F.
Über die Erhaltung und Ausbesserung alter Handschriften, Centralblatt für Bibliothekswesen **15** (1898): 17-33, siehe auch **16** (1899): 27-51
- Ellement, P. G.
Notes on the Effects of Various Solvents on the Structure of Vellum, in: International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and Graphic Arts (IPC/ SoA), Abstracts and Preprints, Petherbridgs, G. (Hrsg.), Cambridge (1980): 54
- Elliot, J. (Hrsg.)
Hides, Skins and Leather Under the Microscope, Egham- Surrey (1957)
- Ellis, M. H.
Drawings on Parchment: Special Conservation Problems for Collectors, Drawing **2** (1980): 85-86
- Engel, J.
Does Bound Water Contribute to the Stability of Collagen, Matrix Biology- Journal of the International Society for Matrix Biology **17** (1998): 679-680
- Fachschule für Buchrestaurierung Ascona
Skript Pergamentbandrestaurierung (unveröffentlichtes Unterrichtsbegleitmaterial)
- Fackelmann, A.
Das Pergament: seine Herstellung und seine Betreuung in den Bibliotheken, Biblos, Österreichische Zeitschrift für Buch- und Bibliothekswesen **10** Wien (1961): 118-130
- Feindt, W.
Gesicherte und umstrittene Methoden der Archivalienrestaurierung. II. Empfehlungen für die Behandlung von Schäden an Pergament und Siegeln, Der Archivar **29** (1976): 283-298
- Fischer, G.
Technische Ratschläge, Archivalische Zeitschrift **39** München (1930): 176-198
- Flach, H.
Reinigungsmittel bei Verschmutzungen (Leder, Pergament, Papier), Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien **60** (1947):178
- Flamm, V.
Die Restaurierung von großformatigen gotischen Baurissen auf Pergament, IADA Preprints, 8^{ter} IADA Kongress Tübingen 1995; Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1995): 29- 38
- Fletcher, J.M., Upton, Ch.A.
The Repair of Manuscripts in the Merton College Library, Archives **17** (1986): 138-143
- Forstmeyer, K.
Pergamentrestaurierung am Institut für Erhaltung von Archiv- und Bibliotheksgut – Erfahrungen mit verschiedenen Methoden der Fehlstellenergänzung und Stabilisierung, in: IADA Preprints, 9^{ter} IADA- Kongress Kopenhagen 1999; Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1999): 235

Fuchs, R.

Des Widerspenstigen Zähmung, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 263- 277

Giovannini, A.

Le document d'archives en parchemin: La restauration comme moment de recherche archéologique, in: Rück, P. (Hrsg.),
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 239- 246

Giovannini, A.

Die Restaurierung von zwei mit Pergament überzogenen Möbeln von Carlo Bugatti, in: IADA Preprints, 9^{ter} IADA- Kongress Kopenhagen 1999; Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1999): 61- 65

Giuffrida, B.

The Repair of Parchment and Vellum, *The New Bookbinder* 3 (1983): 21- 41

Göpfrieh, J., Jägers, E.

Das Verhalten von Farben auf Leder-/ Pergamentobjekten und die daraus resultierenden konservatorischen Probleme, in: Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Pergamenttagung Offenbach 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects; Offenbach (1989): 145- 161

Götting, H., Kühn, H.

Die sogenannte Heiratsurkunde der Theophanu (DO II.21), ihre Untersuchung und Konservierung, *Archivalische Zeitschrift* 64 (1968): 11-26

Haberditzl, A.

Untersuchungen über Abbauprozesse an Pergament,
Dissertation TU Wien- Technisch- naturwissenschaftliche Fakultät, Wien (1987)

Haberditzl, A. et al.

Chemical Characterisation of Parchment, Part 1, Sulfur- Bearing Constituents, in: ICOM Committee for Conservation, 7th Triennial Meeting, Copenhagen 1984, Preprints; Working Group: Graphic and Photographic Documents, Vol. II, Copenhagen (1984): 84.14.5.- 84.14.7.

Hadgraft, N.

Storing and Boxing of the Parker Library Manuscripts, *The Paper Conservator* 18 (1994):20- 29

Haines, B.M.

The Structure of Collagen, in: Calnan, C., Haines, B. (Hrsg.),
Leather: its Composition and Changes with Time, Northhampton (1991): 5- 9

Haines, B.M.

Parchment- the Physical and Chemical Characteristics of Parchment and the Materials Used in its Conservation, The Leather Conservation Centre, Northhamptom (Hrsg.), Nothampton (1999)

Haines, B.M.

Shrinkage Temperature in Collagen Fibres, *Leather Conservation News* 3 (1987): 1-9

Hallebeck, P.B.

Notes Concerning the Condition of Parchment, in: Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Pergamenttagung Offenbach 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects; Offenbach (1989): 84- 93

Hamburg, D.A.

The Washington Haggadah: Conservation of a 15th Century Vellum Manuscript, in: A.I.C. 17th Annual Meeting Abstracts, Cincinnati (1989): 5

Hanacziwskyj, P. et al.

Effect of Taxidermy Treatments on DSC Behaviour of Deer Skin Collagen, in: Calnan, C., Haines, B. (Hrsg.)

Leather: its Composition and Changes with Time, Northhampton (1991): 56- 59

Hanacziwskyj, P. et al.

Taxidermy Treatments and Their Effect on Tensile Properties of Skin, in: Calnan, C., Haines, B. (Hrsg.)

Leather: its Composition and Changes with Time, Northhampton (1991): 51- 55

Hansen, E. F. et al.

The Effects of Relative Humidity on Some Physical Properties of Modern Vellum: Implications for the Optimum Relative Humidity for the Display and Storage of Parchment, in: AIC BAPG Annual 10 (1991): 84-108 und JAIC 31 (1992): 325- 342

Hassel, B.

Conservation Treatment of Medieval Parchment Documents Damaged by Heat and Water, in: IADA Preprints, 9^{ter} IADA- Kongress Kopenhagen 1999; Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1999): 253-256

Hofenk de Graaf, J., Karreman, M.F.S., Hallebeck, P.B.

Onderzoek naar de Samenstelling van een witte kristallijne Uitslag op het Delftse Stadscharter van 1246, Unveröffentlicher Untersuchungsbericht, Amsterdam (1994)

Hofferberth, J.

Spannbrett zum Planlegen für Urkunden mit aufgedrückten Siegeln, unveröffentliche Produktbeschreibung, Hessisches Staatsarchiv Darmstadt (1998)

Howard, D.

The Conservation of Prints on Parchment, Camberwell Collage of Arts- The London Institute; Department of Arts and Conservation (1985)

Huxtable, M. et al.

Improving and Monitoring the Condition of a Collection of Illuminated Parchment Manuscript Fragments- at Home and in Transit, in: ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting Edinburgh, September 1996, Vol.2; London (1996): 523- 532

ICOM Committee for Conservation

Jerusalem Meeting on Parchment, The International Council of Museums and ICOM Committee for Conservation, Working Group: Paper and Graphic Documents; JNUL Jerusalem (o.J.)

Irblich, E. (Hrsg.)

Seminar on Restoration, Conservation and Reprography of Manuscripts and Rare Books, Ligue des Bibliothèques Européennes de Recherche (LIBER): Bulletin **24** (1985): 1- 68 (französisch)

Jäckel, K.

Traditional Preparation of Leather and Vellum for Use in Bookbinding, The Abbey Newsletter **8**, Special Supplement on Bookbinding Leather (1984): 17-19, als deutsche Übersetzung unter dem Titel *Alte Techniken des Buchbinderhandwerks in der modernen Schriftgutrestaurierung, 4: Leder und Pergament*, in: Bibliotheksforum Bayern **6** (1978): 215- 221

Jonsson, A.

Conservation and Restauration of Parchment, in: Mitteilungen der IADA **5/4**, (1975): 159-163 und Tagungsbericht des 3^{ten} Internationalen Graphischen Restauratorentages 1975; Kopenhagen (1977): 130-134

Jorgensen, A.

Examination, Conservation and Restoration of Calligraphic Drawings on Parchment, Det Kongelige Danske Kunstakademi- Konservatorenskolen; Kopenhagen (1982)

Juchauld, F., Chahine, C.

Parchment Degradation Study by Steric Exclusion Chromatography, in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 43-55

Kahle, T.B. et al.

State of Preservation of the Dead Sea Scrolls, Nature **321** (1986): 121-122

Karpowicz, A.

Ageing and Deterioration of Proteinaceous Media, Studies in Conservation **26** (1981): 153-160

Kastaly, B.

The Characteristics of Poly (Vinyl Alcohol) Foils and Some Possibilities of its Application in Library Restoration, Problems of Completion, Ethics, and Scientific Investigation in the Restoration **3** (1982): 221-224

Kautek, W.

Laser- Reinigung von Pergament- Handschriften und Papier, DBI Heft 10/ 97, Berlin (1997); zu finden unter: http://www.dbi-berlin.de/dbi_pub/bol_art/97_10_04.htm

Kejser, U. et al.

Characterisation of Parchment and Photographic Gelatin with 2D- Electrophoresis in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 57-64

Kerschner, R.

Treatment of a Plains Indian Shield and Other Problems in a Small Private Museum,
in: Fogle, S. (Hrsg.),
*Recent Advances in Leather Conservation- Proceedings of a Refresher Course Sponsored by
FAIC, June 1984*, Washington D.C. (1985): 86-89

Kite, M.

Gut Membrane, Parchment and Gelatine Incorporated into Textile Objects, *The Paper Conser-
vator* 16 (1992): 98-105

Kowalik, R.

Decomposition of Parchment by Microorganisms *Restaurator* 4 (1980): 200-208

Kozocsa, I.

Some Problems and Achievements in Codex Restoration in the National Széchényi Library, in:
*Conservation and Restoration of Leather and Wood: Training of Restorers, 6th International Re-
storer Seminar, 1987, Veszprém, Hungary*; Eri, I. (Hrsg.); National Centre of Museums, Buda-
pest (1989): 233- 240

Kreienbrink, G.

Restaurierung der Erfurter Universitätsmatrikel 1498- 1600, Band 2, Beiträge zur Erhaltung
von Kunstwerken 2 (1985): 95- 97

Krempl- Lamprecht, L.

Pergament und Papier als Träger verschiedener Mikroorganismen, *Archivalische Zeitschrift* 62
(1966): 131-137

Kruger Grossman, A.

The Gantse Megillah: Conservation of a 14th – 15th Century Parchment Ester Scroll, in: *The
Book and Paper Group Annual* 16, The American Institute for Conservation of Historic and Ar-
tistic Works (1997): 21- 32

Kuhn, H.

Goldschlägerhaut und synthetisches Collagen, in: Wächter, O. (Hrsg.), *Tagungsbericht des 2.
Internationalen Graphischen Restauratorentages 1971*, Wien (1972)

Kühn, H.

Pergament, in: *Erhaltung und Pflege von Kunstwerken und Antiquitäten mit Materialkunde und
Einführung in künstlerische Techniken*, Keyserische Verlagsbuchhandlung, München (1972):
431-435

Larsen, R.

*The Hypotheses for a Project on the Deterioration, Accelerated Ageing and Conservation of
Leather and Collagen Based Materials*, in: *Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Per-
gamenttagung Offenbach 1989*; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects, Of-
fenbach (1989): 6-8

Larsen, R. et al.

*Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature) of Historical Leather by the
Micro Hot Table Technique*, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 77
(1993): 151-156

Larsen, R., Vest, M.

The Study of the Oxidative Breakdown and Identification of Collagen Materials by Amino Acid Analysis, in: *Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999*, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 11-19

Laurson, P.M.

Trockene Pergament- und Papieranfaserung, *Maltechnik- Restauro* **91** (1985): 63-66

Lee, L.

The Conservation of Pleated Illuminated Vellum Leaves in the Ashmaole Bestiary, *The Paper Conservator* **16** (1992): 46- 49

Liedtke, M.

Die Restaurierung der Gründungsurkunden des Klosters Sels, in: *IADA Preprints, 8^{ter} IADA Kongress Tübingen 1995*; Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1995):45- 50

Linden, van der G.

Das Entfernen von löslichen Stempelfarben von Papier und Pergament, *Restauro* **97** (1991): 328

Lippert, H.

Restaurierung einer großen Pergamenturkunde mit aufgedrücktem Siegel aus dem 11. Jahrhundert, *Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien* **79** (1966): 30-32, auch in: *Mitteilungen der I-ADA*, 1/28 (1967)

Lippert, H.

Eine Wiederinstandsetzung alter Pergamente unter Verwendung von Goldschlägerhaut, in: *Mitteilungen der IADA* **2** (1968): 69-75

Llavero Ruiz, A. L.

Restoration and Conservation of a Parchment Codex, in: *VI Congresso de Conservation de Bienes Culturales: Tarragona 1986*, (1988): 279- 283

Logan, J. A., Young, G. S.

„Message in a Bottle“: The Conservation of a Waterlogged Parchment Document, *Journal of the International Institut for Conservation- Canadian Group* **12** (19??): 28-36

Lombroso, L. S.

Le Nettoyage des Parchemins, CRCDCG, Paris (1985)

Lüke, H., Sahler, J.

Pergamentangießung zur Beseitigung von Löchern in Pergamenturkunden, in: *Mitteilungen der IADA* **4** (1979): 215- 219

Maggen, M.

Conservation of the Allepo Codex, *Restaurator* **12** (1991): 116- 130

Maggen, M., Sabar, S.

The Conservation of Two Karaite Marriage Contracts, *Restaurator* **16** (1995): 77-85

- Marconi, B. L.
Aesthetic Problems in Conservation of Art Objects on Paper and Parchment, in: ICCOM Committee for Conservation. Proceedings of the Triennial Meeting Paris (1969)
- Margotjeva, A.P.
Die Herstellung von Pergamentkleber und seine Verwendung bei der Restaurierung alter Handschriften, Maltechnik- Restauro **92** (1986): 49- 91
- Martinowski, I.
Die neuesten tschechoslowakischen Erfahrungen auf dem Gebiet der Pergamentrestaurierung, in: Rück, P. (Hrsg.)
Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 247- 252
- Massimi, M. et al.
Proposta di una custodia oer volumi in pergamena, CAB Newsletter : Conservazione negli archivi e nelle biblioteche **1** (1996): 11-12 (italienisch)
- Matteini, M. et al
Giovannino de` Grassi's Model Book from the Civic Library in Bergamo, in: La Conservation: Une Science en Évolution- Bilan et Perspectives"; Actes Des Troisièmes Journées Internationales d'Études de l'ARSAG; Paris (1997): 116- 127
- Matthews, C.G.
Notes on the Treatment of Parchment Damaged by Fire, The Analyst **49** (1924): 516-517
- McCrone, W.
The Vinlap Map, Analytical Chemistry **69** (1988): 1009- 1019
- Mecklenburg, M.F.
The Effects of Atmospheric Moisture on the Mechanical Properties of Collagen Under Equilibrium Conditions, in: The American Institut for Conservation of Historic and Artistic Works; Preprints of Papers Presented at the 16th Annual Meeting, New Orleans, Lousianna, June 1.-5. 1988; Rosenberg, S. (Hrsg.), Washington D.C. (1988): 231- 244
- Mehlhorn, S.
Die Konservierung und Stabilisierung von Pergamenturkunden, Museum für Deutsche Geschichte; Berlin (1989)
- Michelsen, N.
Technological Study and Conservation of Parchment Fragments of the Hagenskov Fief Accounts From the 17th Century, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1979)
- Mills Reid, N.K. et al.
Conservation of Waterlogged Organic Materials: Comments on the Analysis of Polyethylene Glycol and the Treatment of Leather Rope, in: ICOM Committee for Cons., 7th Triennial Meeting, Copenhagen, 1984, Preprints. Working Group: Waterlogged Wood, Vol. I, Kopenhagen, (1984): 84.7.16.- 84.7.20
- Mills, J., White, R.
Protein, in: The Organic Chemistry of Museum Objects"; Mills, J.; White, R., Butterworth, London (1987): 73-82

Mokretsova, I. et al.

Treatment of a 13th Century Manuscript, in: ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb, (1978): 78/14/2/1-8

Mokretsova, I.P./ Inf. Centr. Po Probl. Kultúry I Isskustva (Hrsg.)

Überblick zum Wissensstand der Pergament- und Miniaturenrestaurierung; mit Bibliographie und Rezeptsammlung Rück: BE 117/ 141 Rezension in : Zeitschrift für Bibliothekswesen **94** (1980): 438-440

Mook, W.G, Streurman, H.H.

¹⁴C Dating of Leather, in: Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Pergamenttagung Offenbach 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects; Offenbach (1989): 65-85

Munn, J.

Examination and Treatment of Vellum, in: Recent Advances in Leather Conservation: Proceedings of a Refresher Course 1984

Munn, J.

Treatment Techniques for the Vellum Covered Furniture of Carlo Bugatti, in: The Book and Paper Group Annual **8**, Washington D.C. (1989): 27- 38

Norman, D.

The Mounting of Single Leaf Parchment and Vellum Objects for Display and Storage, V&A Conservation Journal **9**, London (1993): 10-13

O'Horski, B.

Conservation of a Parchment Document, in: Art Conservation Training Programs Conference, University of Delaware, Newark (1976): 64-66

Odlyha, M. et al.

Studies of the Thermophysical Behaviour of Leather and Parchment Samples Using Thermomechanical (TMA & DMTA), Non-Invasive Dielectric, and Thermogravimetric (TGA) Techniques, in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 169-194

Odlyha, M. et al

Study of Chemical Changes in Leather and Parchment by Solid Phase Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 103-117

Oltrogge, D., Fuchs, R.

Naturwissenschaftliche Untersuchungen an historischem Pergament, in: Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Pergamenttagung Offenbach 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects; Offenbach (1989): 104-115

- Oosten, van Th.B.
Characterisation of Parchments and Animal Glue from Different Kinds of Animals by Thin Layer Isoelectric Focussing, *Leather Conservation News* **5** (1989): 1-4
- Page, A.
Pergamentrestaurierung. Restaurierung einer gefriergetrockneten Urkunde, Akademie der Bildenden Künste Wien- Meisterschule für Restaurierung und Konservierung; Wien (1988)
- Palamar, N.
Probleme der Restaurierung der handschriftlichen Dokumente auf Pergament, in: Madai, G. (Hrsg.), *Papers of the Conference on Book and Paper Conservation held in Budapest September 1990*, Budapest (1990): 302-305
- Panait- Pirau, E.
Verwendung einer chem. Mischung („Sorbitol“) zur Pergamentrestaurierung Rück: BE 180
- Pappenstiel, W.
Altes Pergament auffrischen, *Das Deutsche Buchbinderhandwerk* **4** (1940): 188
- Parker, T.
Freeze- Drying of Vellum, *Library Conservation News* **30** (1991): 4- 6
- Pataki, A.
Färbung der Ausgangsmaterialien von „rekonstituiertem Pergament“ mit lichtechten synthetischen Farbstoffen, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, (1997)
- Peckstadt, A. et al.
The Conservation of Parchment Manuscripts: Two Case Studies, in: ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting in Edinburgh, Preprints, James & James Ltd, London (1996): 539- 544
- Petersen, D.E.
The Binding and Storage of Vellum- Leaved Books, in: International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and Graphic Arts (IPC/ SoA), Abstracts and Preprints, Petherbridgs, G. (Hrsg.), Cambridge (1980)
- Petrova, N.L.
I Manoscritti in Pergamena come Basi Metodologiche del Restauro, in: International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice (Italy) April 1996; Preprints Vol. 2; Rome (1996): 475-488
- Petushkova, Y.P.
Nuclear magnetic resonance study of parchment and leather, *Restaurator* **5** (1983): 242-248
- Petushkova, Yu.P., Koestler, R.J.
Biodeterioration Studies on Parchment and Leather. Attacking Bacteria in the Commonwealth of Socialist States, in: International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice (Italy) April 1996; Preprints Vol. 1; Rome (1996): 161-176

Pickwood, N.

Alternative Methods of Mounting Parchment for Framing and Exhibition, *The Paper Conservator* **16** (1992): 78-85

Plenderleith, H.J.

Animal Skin and Skin Products and Papyrus, Parchment and Paper, in: *The Conservation of Antiquities and Works of Art- Treatment, Repair and Restoration*; London (1969): 19- 67

Polacheck, I. et al.

Damage to an Ancient Parchment Document by Aspergillus, *Mycopathologia* **106** (1989): 89-93

Pollard, G.

On the Repair of Medieval Bindings, *The Paper Conservator* **1** (1976): 35-36

Porck, H.J.

Papier, Leer en Perkment: Materiaalkundige Aspecten en Degradatieverschijnselen, in: *Depot-inrichting en archiefconservering, Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en wetenschap*; Amsterdam (1993): 7- 23

Porck, H.J.

Identification of Parchment Using Isoelectro Focussing, in: *Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Pergamenttagung, Offenbach 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects; Offenbach (1989): 60-64*

Powell, R.

Case History of Repair and Rebinding of an 8th Century Vellum Manuscript, *New Directions in Bookbinding*, London/ New York (1974): 174-183

Quandt, A.

The Conservation of a 12th Century Manuscript on Vellum, in: *American Institute for Conservation, Preprints of Papers Presented at the 14th Annual Meeting, Chicago, 1986*, Brown, A. (Hrsg.), (1986): 97-113

Quandt, A.

The Documentation and Treatment of a Late 13th Century Copy of Isidore of Seville's Etymologies, *American Institute for Conservation, Book and Paper Group Annual* **10** (1991): 164-195

Quandt, A.

The Butler Hours, the Conservation and Binding of a 14th Century English Manuscript, in: *Fairbrass, S. (Hrsg.), IPC Conference Papers, Manchester (1992): 171-177*

Quandt, A.

Parchment Conservaton Course, *Smithonion Institution, Conservation Analytical Laboratory (1993)*

Quandt, A., Newman, W. (Compilers)

„Parchment“, *Paper Conservation Catalogue* **18**, *American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Book and Paper Group (Hrsg.), Washington D.C. (1994)*

Quandt, A.

Recent Developments in the Conservation of Parchment Manuscripts, *American Institute for Conservation, The Book and Paper Group Annual* **15**, *Washington D.C. (1996): 99- 115*

- Raphael, T.
Collection Condition Survey For Leather and Skin Products, *Leather Conservation News* 2 (1987): 6- 8
- Rasmussen, S.B.
Detection of Radicals in Collagen and Parchment Produced by Natural and Artificial Deterioration, Electron Spin Resonance Spectroscopy (ESR) and its Implications for Artificial Ageing and Test of Conservation, in: *Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999*, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 89-101
- Rebricova, N.L., Muldiyarov, P.Ya.
Electron Microscopy of Parchment, *Restaurator* 5 (1983): 183-190
- Rebricova, N.L., Dmitrieva, M.B.
Experimental Investigation of Parchment Manuscripts with Traces of Microbiological Damages, in: *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice (Italy) April 1996; Preprints Vol. 1; Rome (1996): 235-248
- Reed, R.
Ancient Skins, Parchments and Leathers, Seminar Press, 1. Auflage, London/ New York (1972)
- Reed, R.
Ancient Leathers, Parchments and Skin Products, in: *Konservering og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Videreuddannelseskursus 3.-14. April 1978*, Kulturen, Lund, Sverige, Kopenhagen (1980):102- 111
- Reed, R.
Some Thoughts on Parchment for Bookbinding, in: Rück, P. (Hrsg.) *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 217- 220
- Reeves, M. et al.
Aspects of Examination and Treatment of Parchment Materials, in: *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice (Italy) April 1996; Preprints 1; Rome (1996): 355-362
- Řehák, P. et al.
Účinek močoviny na kolagen pergamentu (The Influence of Urea on Collagen From Parchment), In proceedings: *Sborník přednášek ze VII. seminář restaurátorů a historiků Kružberk u Opavy*, 1-3.11-1988, *Kožarství* (1989): 191-206
- Řehák, P., et al.
Preservation of Inscribed and Illuminated Parchment und Effect of Urea on Parchment Collagen, *Kožarství*; odborný časopis pro průmysl kožedělný, obuvnický a gumové obuvi, 39, no. 10, (1989): 211- 215
- Reichmann, R.
Probleme der Pergamentrestaurierung., Seminararbeit an der Meisterschule für Restaurierung und Konservierung, Akademie der Bildenden Künste Wien (1980)

Ritterpusch, L.

Pergamentrestaurierung im Staatsarchiv Marburg, in: Mitteilungen der IADA 5/4, (1975): 155-158 und in: Tagungsbericht 3. Internationaler Graphischer Restauratorentag 1975; Kopenhagen (1977): 135-140

Ritterpusch, L.

Pergamentrestaurierung, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 2, (1977): 55- 64

Ritterpusch, L.

Konservierung und Restaurierung von Bucheinbänden aus Leder und Pergament, in: Konservierung og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Videreuddannelseskursus 3.-14. April 1978, Kulturen, Lund, Sverige; Kopenhagen; (1980)

Ritterpusch, L.

Konservierungsprobleme mit Pergament, in: Konservierung og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Videreuddannelseskursus 3.-14. April 1978, Kulturen, Lund, Sverige; Kopenhagen (1980):

Ritterpusch, L.

Pergament- Restaurierung, in: Rück, P. (Hrsg.)

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 233- 338

Rosa, H.

Problems With the Pages of Wittenbergia Bible, in: International Conference of Experts of Eastern Europe Countries on the Care and Conservation of Library Collections; Warschau (1987):

Rosa, H., Strelczyk, A.

Parchment- Report on the Conservation and Scientific Methods Developed in the Laboratory of Paper and Leather Conservation at the Nicolaus Kopernikus University, Torun, Poland, in: Rück, P. (Hrsg.)

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 253- 262

Rose, C., Endt, van D. W. (Hrsg.)

Protein Chemistry for Conservators, AIC, Washington D.C. 1984

Ruchatz, B.

Angießmethode mittels Pergament- Papierbrei, in: Sonderdruck zum Anfaserkurs der IADA, Juni 1982 in Schlitz, o.O. 1982

Scharnowell, N.

Evangelienhandschrift Cod.93 in scrinio, Restauro 97 (1991): 35-39

Schill, E.G.

Anleitung zur Erhaltung und Ausbesserung von Handschriften durch Zapon- Imprägnierung, Dresden (1899)

Schilling, M. und Ginell, W.S.

The Effects of Relative Humidity Changes on the Dead Sea Scrolls Parchment Samples, in: ICOM Committee for Conservation, 10th Triennial Meeting, Preprints, Washington D.C. (1993): 50-56

Schmitzer, W.

Restaurierung von historischem und ethnographischen Leder und Pergament, in: Konservering og Restaurering af Laeder, Skind og Pergament. Kompendium fra Nordisk Videreuddannelseskursus 3.-14. April 1978, Kulturen, Lund, Sverige, Kopenhagen (1980)

Schmitzer, W.

Pergament: Das Material für Schattenspielfiguren, ihre Herstellung und ihre Restaurierung, in: Rück, P. (Hrsg.)

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 323- 337

Schramm, H.P.

Zerstörungsfreie Farbuntersuchungen auf Papier und Pergamenten durch die Methode der Pixe/ Pige, in: IADA Preprints, 7th International Congress of Restorers of Graphic Art, Uppsala 1991

Schrempf, J.

Anfasern an Pergament, Diplomarbeit Fachhochschule Köln (1995)

Schwab, J.

Die Restaurierungsarbeiten an einem Pergamentbild, Akademie der Bildenden Künste Wien-Meisterschule für Restaurierung und Konservierung; Wien (1978)

Schweidler, M.

Die Behandlung von Drucken auf Pergament, in: Instandsetzung von Kupferstichen usw., Max Hettler Verlag, Stuttgart (1949): 120- 121

Serego Alghieri, di F. (Hrsg.)

Conservazione delle opere d'arte su carta e pergamenine: atti del convegno Torgiano, 14- 16- aprile 1988, in: Proceedings. Volumnia Editrice, Perugia (1990)

Shaheen, A.M.

Scientific Basis of Treatment and Conservation of Parchment and Papyrus, Cairo (1981) (arabisch)

Shenton, H.

The Use of Membranes in Conservation, in: UKIC 30th Anniversary Conference, Conservation Today, (1988): 76-80

Shenton, H. (Hrsg.)

Vellum and Parchment, The Paper Conservator **16** (1992)

Sievers, J.

Fehlstellenergänzung bei Pergament durch Anfasern, Maltechnik- Restauro **85** (1979): 209 - 210

Singer, H.

The Conservation of Parchment Objects Using Gore-Tex® Laminates, *The Paper Conservator* **16** (1992): 40-45

Skalsky, J., Krivanek, F.

Treatment of Old parchment, Patent. Czech. CS 196, 197 (Cl. C14C11/00), June 15, 1982

Skoch, J.

Binding Leather and Parchment, in: Sbornik seminare „Muzejni klimatologie“: Roznov pod Radhostem, Metodcky list (1993): 57- 60 (*tschechisch mit deutscher Zusammenfassung*)

Smit, W. et al.

Guidelines for the Conservation of Leather and Parchment Bookbindings, Koninklijke Bibliotheek, National Library of the Netherlands, The Hague & National Institute for Cultural Heritage, Amsterdam (1997)

Soest, van H.A.B.

Researching the Conservation and Restoration of Parchment Tagungsbericht der Internationalen Leder- und Pergamenttagung Offenbach 1989; ICOM Working Group Leathercraft and Related Objects, Offenbach (1989): 94-103

Stachelberger, H., Haberditzel, A., Banik, G., Bauer, F., Mairinger, F.

Electrophoric Investigations on Parchment Decay, in: ICOM Committee for Conservation: 8th Triennial Meeting, Sydney 1987; Preprints, Grimstad, K. (Hrsg.); Vol. 2, Getty Conservation Institute, Marina del Rey (Hrsg.) (1987): 727- 729

Stachelberger, H.

Naturwissenschaftliche Untersuchungen zum Pergament: Methoden und Probleme, in: Rück, P. (Hrsg.)

Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 183- 194

Stankiewicz, J.

The Conservation of Hebrew Manuscript No.8°2238 in the Jewish National and University Library, Jerusalem: an Evaluation of the Method, *Restaurator* **17** (1996):64- 74

Starling, K.

The Freeze- Drying of Leather Pretreated With Glycerol, in: ICOM Committee for Conservation, 7th Triennial Meeting, Copenhagen 1984; Preprints; (1984): 84.18.19.- 84.18.21

Stiber, L.S

Thomas Jefferson's Rough Draft of the Declaration of Independence: The Evolving Condition of an American Icon and Its Implications for Future Preservation, in: Eagan, J. (Hrsg.), IPC Conference Papers London 1997, Worchester (1997): 53- 63

Stroz, M. et al.

Comparisons of Preservation Treatments of Collagen Using Collagenase- SDS- PAGE Technique, *Studies in Conservation* **38** (1993): 138- 140

- Sturman, S.G.
Sorbitol Treatment of Leather and Skin: a Preliminary Report, in: ICOM Committee for Conservation 7th Triennial Meeting, Copenhagen 1984; Preprints, Working Group: Conservation of Leathercrafts and Related Objects, Vol. II, Kopenhagen (1984): 84.18.22-25
- Sutton, D.A.
Modern Naturel and Synthetic Glues and Adhesives, Journal of the Royal Society of Arts **111** (1963): 190-204
- Szezepanowska, H.
The Conservation of 14th Century Parchment Documents with Pendant Seals, The Paper Conservator **16** (1992): 93-97
- Szlabey, G.
Restoration of Corvina Cod. Lat. 3, in: Madai, G. (Hrsg.), Papers of the Conference on Book and Paper Conservation held in Budapest Sep. 1990, Budapest (1990): 576- 598
- Teichert, E.
Die Restaurierung mittelalterlicher Pergamenthandschriften des Klosters Pegau, Museum für Deutsche Geschichte, Berlin (1981)
- Terrell, C.
A System for the Storage and Display of Manuscripts Charts on Vellum, Ligue des Bibliothèques Européennes de Recherche (LIBER): Bulletin (1984): 20 ff.
- Teuling, den A.J.M.
Wegwijzer bij Waterschade in Archiefen en Bibliotheken en het Opstellen van en Rampenplan, De Restaurator **18** (1988): 44- 53
- Teuling, den A.J.M.
 Praktijk Richtlijn voor Preventie en Bestrijding Schimmelaantasting in Archief- en Bibliothekmateriaal, De Restaurator **19** (1989): 53- 59
- Thakre, R.P., Bhajbhune, M. N.
Biodeterioration of Books and Journals, in: Biodeterioration of Cultural Property: Proceedings of the International Conference of Cultural Property, February 20- 25, 1989, Held at National Research Laboratory for Conservation of Cultural Property, in Collaboration with ICCROM and INTACH; Agrawal, O.P., et al (Hrsg.) (1991): 139- 147
- Thamm, W.
Das Restaurieren von Papier, Leder, Pergament und Papyrus, in: Kocher, A. „Mittelalterliche Handschriften aus dem Staatsarchiv Solothurn“, Solothurn (1974): 165-183
- Theofanopoulou, O.
The Examination and Conservation of Vellum Manuscript Belonging to a Codex Excavated in Egypt, University Collage London- Institut of Archaeology, London (1986)
- Timár Balázs, A.
Structure and Deterioration of Proteins- Leather, Parchment and Protein Binding Media, in: Krist, G., Banik, G. (Hrsg.), Review on Paper Chemistry, Handout of the ICCROM Paper Conservation Course Horn 1995, Vol. 2, Rom (1995): 47- 79

Troschke, K.

Malerei auf Papier und Pergament in den Prunkräumen des Schlosses, Wissenschaftliche Reihe Schönbrunn 3, Wien (1997)

Troschke, K., Flamm, V.

The Restoration of a Pastel Painting on Parchment: A Portrait of the Empress Maria Theresia by Jean-Étienne Liotard, in: Eagan, J. (Hrsg.), IPC Conference Papers London 1997, Worcester (1998): 206-210

Uhl, B., Schömann, H.O.

Das Speyrer Fragment der Ulfilas-Bibel und seine Konservierung, Archivalische Zeitschrift 71 (1975): 1-11

Vaccari, M.G. et al

Il restauro di una pergamena del XIV secolo: Il progette per la facciata del Battistero di Siena, in: OPD restauro: rivista dell'Opificio delle pietre dure e Laboratorio de restauro di Firenze, 7, (1995): 119- 128 (italienisch mit englischer Zusammenfassung)

Valentin, N.

Biodeterioration of Library Materials: Disinfection Methods and New Alternatives, The Paper Conservator 10 (1986): 40- 45

Valentin, N.

Assessment of Biodeterioration Processes in Organic Materials. Control Methods, in: International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice (Italy) April 1996; Preprints Vol. 1, Rome (1996): 195-206

Vest, M., Larsen, R.

Studies of Changes in the Shrinkage Activities of Leathers and Parchment by Micro Hot Table Method (MHT), in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 143-150

Viñas, V.

Parchment and Vellum Restoration. Treatment and Stabilisation, Conservation Administration. North Andover (1975): 108-114

Viñas, V.

The Use of Polyethylene Glycol in the Restoration of Parchment, in: Petherbridge, G. (Hrsg.), International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and Graphic Arts (IPC/ SoA), Abstracts and Preprints, Cambridge (1980): 195-197

Viñas, V.

Traditional Restoration Techniques: A Ramp Study, in: General Information Programme and UNISIST, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris (1988): 41-55

Vodopivec, J.

The Preservation and Protection of Medieval Parchment Charters in Slovenia, in: IADA Preprints, 8^{ter} IADA Kongress Tübingen 1995; Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1995): 39-44

- Voronina, L.I. et al.
Desinfection and Straightening of Parchment Damaged by Microorganisms, Restaurator 5 (1980): 91-97
- Voronina, L.I. et al.
Damage of Parchment and Leather Caused by Microbes, ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa 1981; Group: Conservation of Leathercraft and Related Objects, (1981): 81/19/3
- Wächter, O.
Über das Spannen und Glätten alter Pergamente, Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien 71 (1958): 17-19
- Wächter, O.
The Restoration of the Vienna Dioscorides, Studies in Conservation 7 (1962): 22-26
- Wächter, O.
Überlegungen zum Thema „Pergamentrestaurierung, Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien 75 (1962): 344-348
- Wächter, O.
Die Verwendung von Goldschlägerhaut beim Einbetten und Ausbessern von Pergamenten, Allgemeiner Anzeiger für Buchbindereien 77 (1964): 629-630
- Wächter, O.
Rezept zur Herstellung von Pergamentleim, Mitteilungen der IADA 1/28 (1967): 357
- Wächter, O.
Restaurierung und Erhaltung von Büchern, Archivalien und Graphiken, Hermann Böhlau Nachf., Wien- Köln- Graz (1975)
- Wächter, O.
Die De- Laminierung des karolingischen Evangeliars aus dem Essener Domschatz, Maltechnik-Restaurator 93 (1987): 34-38
- Wächter, O.
Diagnose und Therapie der Miniaturen- und Pergamentrestaurierung, Restaurator 5 (1981): 135- 150
- Wächter, O.
Das Pergament als Bildträger- Der konservatorische Aspekt, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 279- 298
- Wächter, W.
Pergament, in: Buchrestaurierung, VEB Fachbuch Verlag, Leipzig (1983): 173-176
- Wächter, W.
Pergament- Die gegenwärtig praktizierten restauratorischen Methoden und ihre Beziehung zum Erkenntnisstand, in: Rück, P. (Hrsg.), *Pergament: Geschichte- Struktur- Restaurierung- Herstellung*, 1. Auflage, Jan Thorbecke Verlag, Sigmaringen (1991): 229- 232

Watering, van de K.

Revised Guidelines for the Conservation of Leather and Parchment Bookbindings, in: ICOM Committee for Conservation, Working Group: Conservation of Leathercraft and Related Objects, Interim Meeting Amsterdam (1995): 56-58

Weiner, S. et al

Dead Sea Scrolls Parchments: Unfolding of the Collagen Molecules and Recemization of Aspartic Acid, *Nature* **287** (1980): 820-823

Wess, T.J.

Analysis of Collagen Structure in Parchment by Small Angle X-Ray Diffraction, in: Methods on the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage- Advanced Study Course July 1999, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts, Kopenhagen (1999): 127- 135

Wiegel, B., Wittstatt, B.

Restaurierung einer durch Feuchtigkeit stark geschädigten Pergamenthandschrift, in: IADA Preprints 1999; 9th IADA- Kongress Kopenhagen 1999, Koch, M. (Hrsg.), Kopenhagen (1999): 57-60

Wood, C.

Conservation Treatments for Parchment Documents, *Journal of the Society of Archivists* **16** (1995): 221-238

Woods, M.

The Case for Casing, *Library Conservation News* **14** (1987): 1, 6

Wouters, J.

A Comparative Investigation of Methods for the Consolidation of Wet Archaeological Leather. Application of a PEG- Impregnation to a Shoe from the 13th Century, in: ICOM Committee for Conservation, 7th Triennial Meeting Copenhagen 1984, Preprints. Working Group: Conservation. of Leathercrafts and Related Objects, Vol. II; Kopenhagen (1984): 84.18.29.- 84.18.32

Wouters, J. et al.

The Codex Eycensis, An Illuminated Manuscript from the 8th Century AD, Laboratory Investigation and Removal of a 30 year Old PVC Lamination, in: Grimstad, K. (Hrsg.), ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting Dresden 1990, Preprints, James&James, London (1990): 495-499

Wouters, J. et al.

The Conservation of the Codex Eycensis: The Evolution of the Project and the Assessment of Materials and Adhesives for the Repair of Parchment, *The Paper Conservator* **16** (1992): 67-77

Wouters, J. et al.

Parchment Leafcasting with Dermal Tissue Preparations, ICOM Committee for Conservation, 10th Triennial Meeting in Washington D.C., Preprints, London, James&James Ltd (1993): 524-528

Wouters, J. et al.

Leafcasting with Dermal Tissue Preparations: a New Method for Repairing Fragile Parchment and its Application to the Codex Eycensis, *The Paper Conservator* **19** (1995): 5-22

Wozniak, M.

Zur Restaurierung eines illuminierten Pergamentmanuscripts aus dem 18. Jahrhundert,
Restauro **96** (1990): 295-301

Young, G. S.

Microscopical Hydrothermal Stability Measurements of Skin and Semi-Tanned Leather, in:
 Grimstad, K. (Hrsg.), ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting Dresden 1990,
 Preprints, James&James, London (1990): 626- 631

Young, P.

Parchment and Its Conservation, in: Conservation of Historic and Artistic Works, Cooperstown
 NY 13326, Conference of Students in Art Conservation (1979): 156-164

Yusopova, M.V.

Removal of General Soils and Pigment Spots from Parchment, in: ICOM Committee for Con-
 servation., 5th Triennial Meeting in Zagreb, Zagreb (1978): 78/14/11/1-4

Yusupova, M.V.

Conservation and Restoration of Manuscripts and Bindings on Parchment, *Restaurator* **4**
 (1980): 57-69

Yusupova, M.V.

Removal of Transparency of Manuscripts and Documents on Parchment, in: ICOM Committee
 for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa, 1981 Group: Graphic and Photographic
 Documents, Ottawa (1981): 81/14/13

Zelinger, J. et al

Conservation of Parchment and its Storage, in: National Library of the Czech Republic: The
 National Library of the Czech Republic, Prag (1992)

Zelinger, J.

The Causes of Parchment Degradation and its Storage, *Sbornik Vysoké školy chemicko- tech-
 nologicke v Praze. Polymery: chemie, vlastnosti a zpracovani* **20** (1991): 147- 168

Zieba, L.

The Role of Microorganisms in the Decay of Parchment, Uniwersytet Miklaja Kopernika W
 Toruniu- Institut Zabytkoznawstwa I Konserwatorsta; Torun/ Polen (1986)

9 Anhang

9.1 Inhaltsverzeichnis –Anhang–

1. Anschreiben der Altenburger Pergament und Trommelfell GmbH	iii
2. Klimakurven zur künstlichen Alterung	iv-xiii
3. Dokumentationprotokoll Ms.or.fol. 1211	xiv-xx

Altenburger Pergament & Trommelfell GmbH

Kunstakademie Stuttgart
Außenstelle Fellbach/Papierrestaurierung
zu.Hd. Frau Pataki

Höhenstr 16

70736 Stuttgart

Mozartstraße 8
04600 Altenburg
Telefon: 03447/314010
Telefax: 03447/504196
Geschäftsführer:
M. Kotzenberg/M. Kerbs
www.pergament-trommelfell.de
E-Mail: info @ pergament-
trommelfell.de

Altenburg, den 29.11.1999
kb

Sehr geehrte Damen und Herren!

Auf Grund Ihrer telefonischen Bestellung brachten wir heute die gewünschten Pergamente, Kalb hell und Ziege hell, zum Versand.

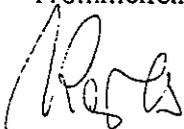
Wir arbeiten unsere Pergamente über Weißkalkäscher, sie dauern in der Herstellung länger, beeinflussen aber nicht das Abwasser (Schwefelnatrium würde die Weiterbearbeitung um mindestens 10 Tage verkürzen, uns aber beim Abwasser vor große Probleme stellen).

Das Fasergefüge der Ziege unterscheidet sich vom Kalb in der Form, daß Ziegen grundsätzlich mit pflanzlichen Mitteln entfettet werden müssen. Fett sitzt unter der Oberhaut und führt bei Nichtentfettung zur Faltenbildung auf der Narbenseite.

Beizmittel werden bei beiden Pergamentarten mit unterschiedlichen Zeiten und Mengen eingesetzt.

Vielleicht helfen Ihnen diese wenigen Angaben weiter.

Mit freundlichen Grüßen
Altenburger Pergament- und
Trommelfell GmbH

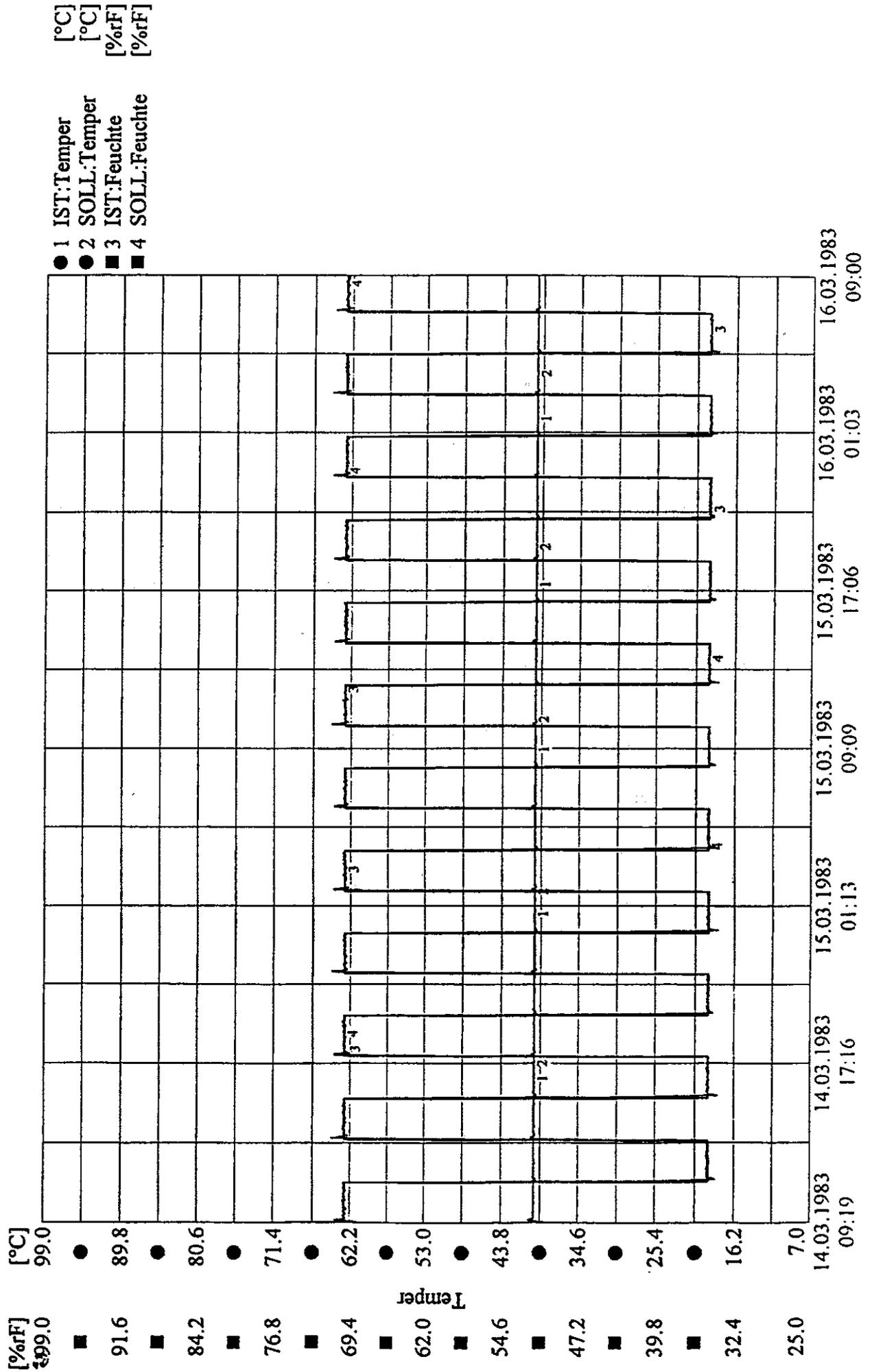


Kerbs
Geschäftsführerin

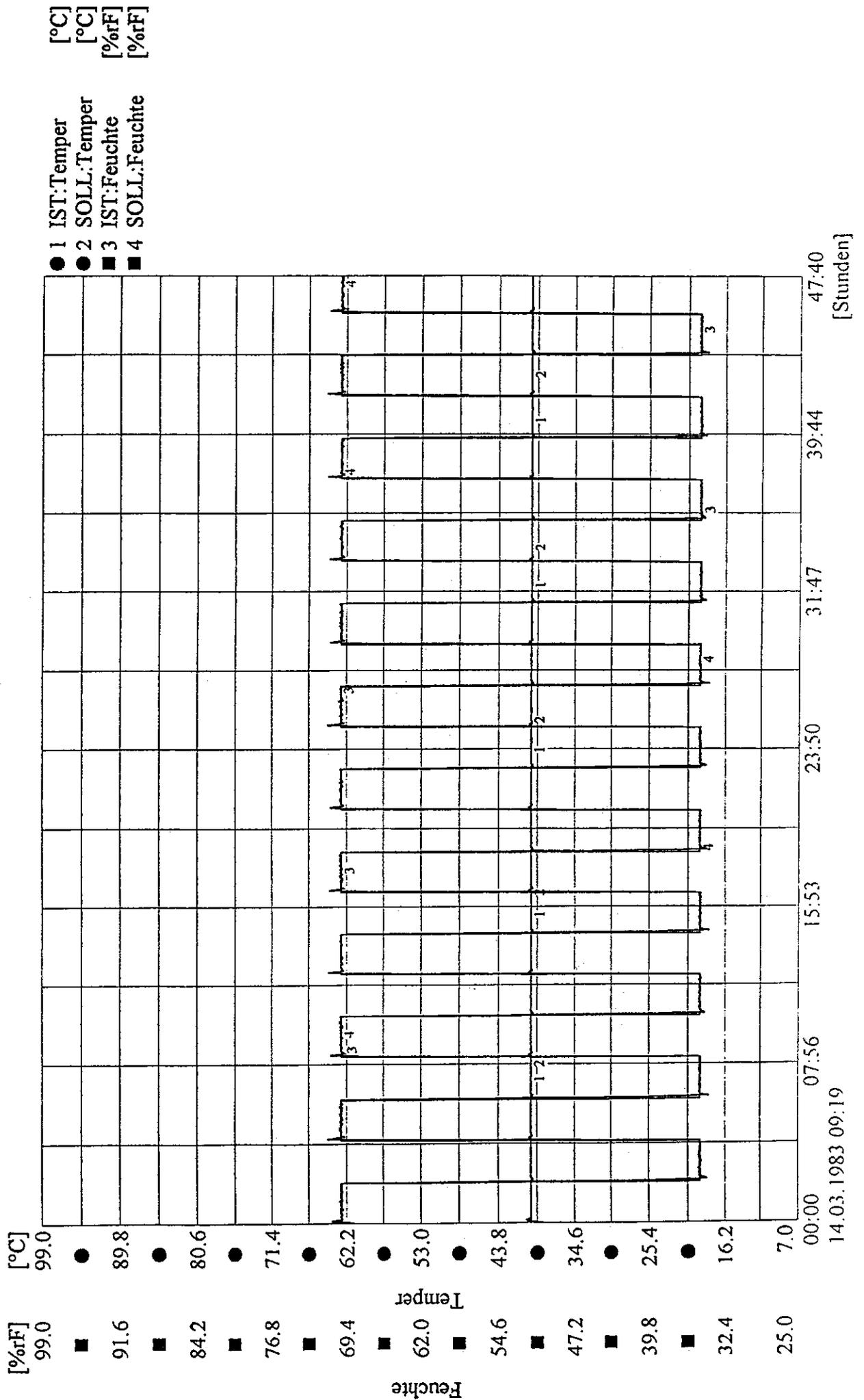
Bankverbindung: Commerzbank Altenburg
Kto-Nr.: 3042660 BLZ: 86040000

HRB 4874 Gera
DE 1676 6548 0

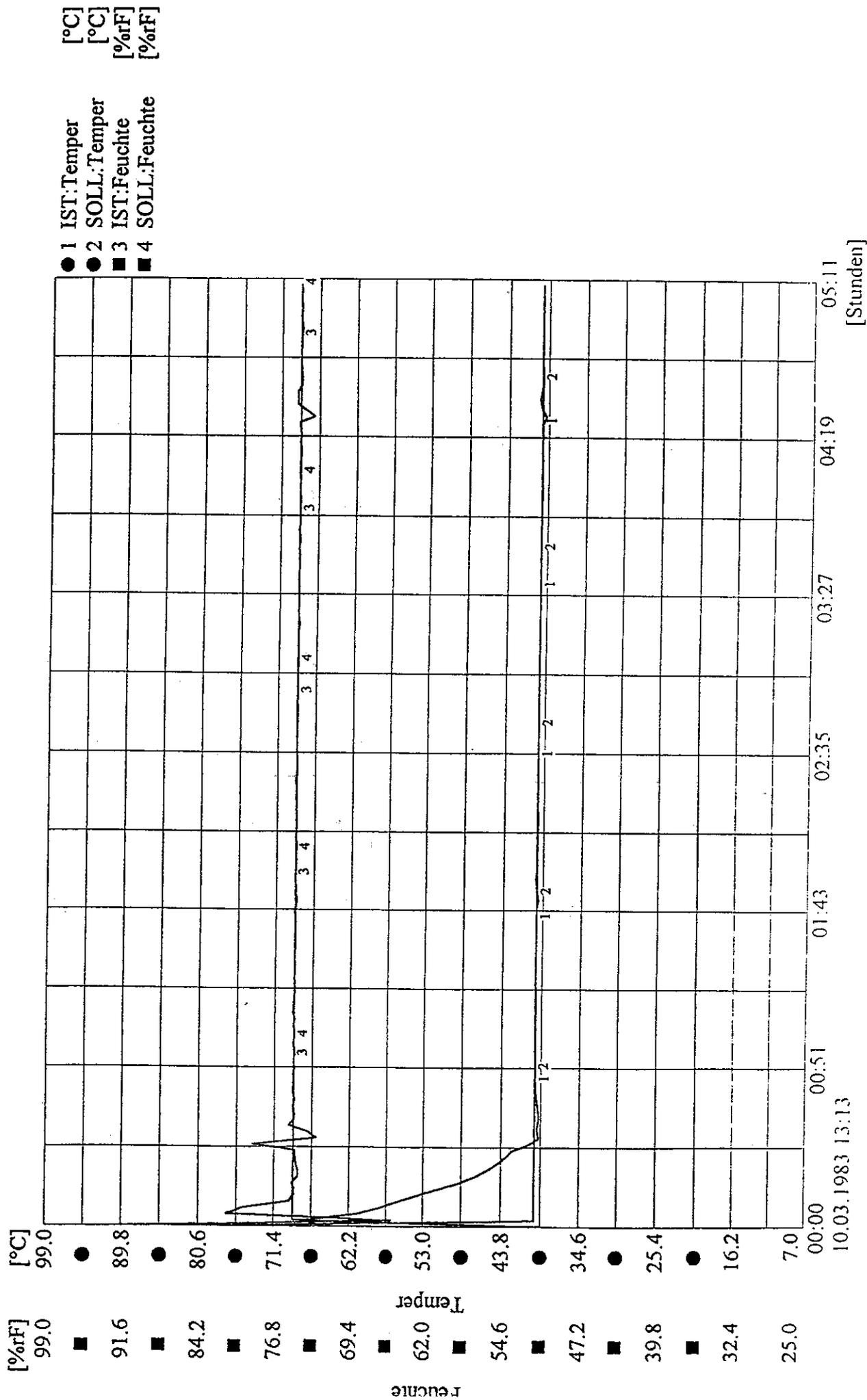
HC0020 [Nr2] PROG.:Pergament_40T_35-70% ARCH.:Vervoorst Pergament dynamisch 1 START:superuser 14.3.1983 9:19 ST



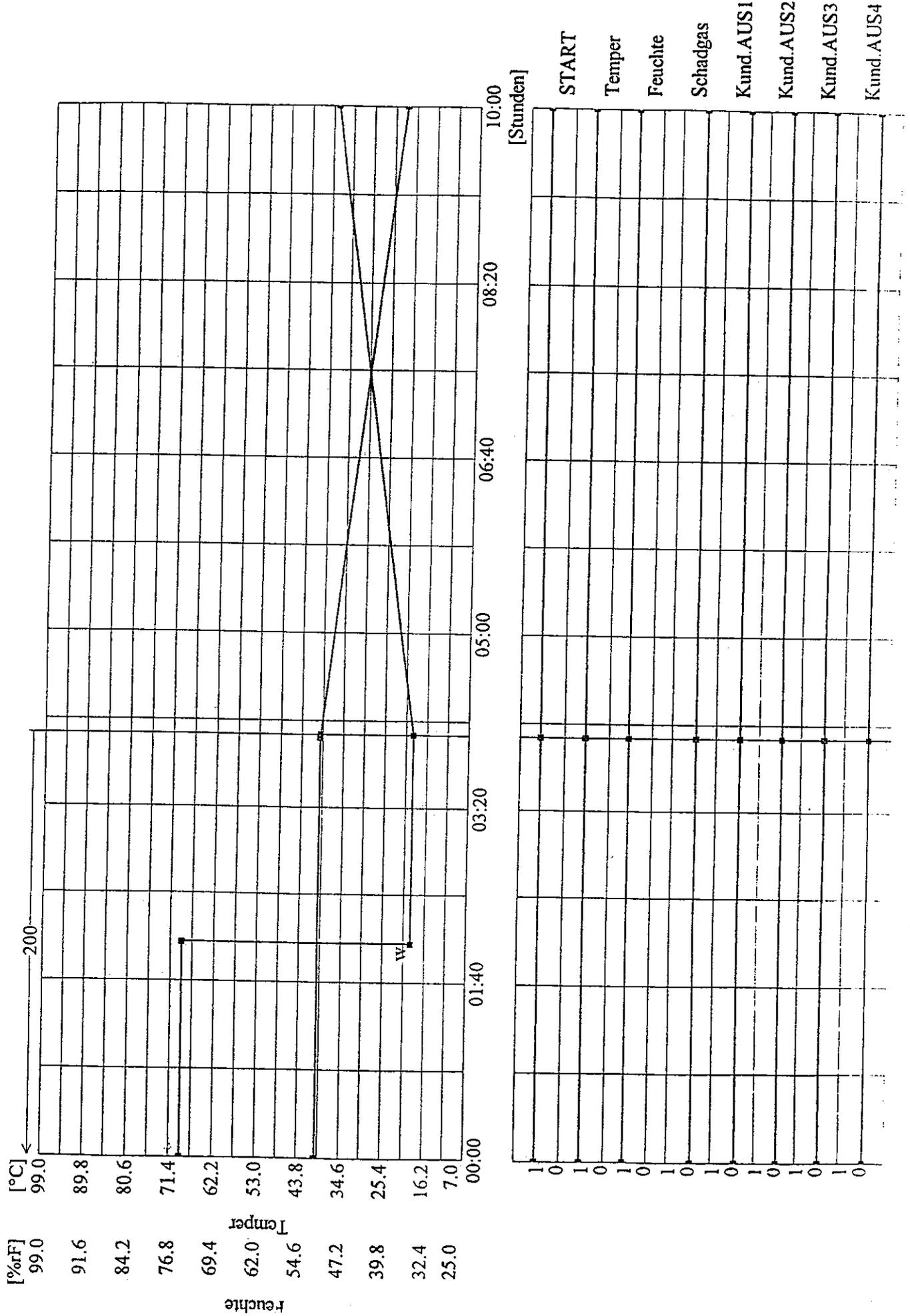
HC0020 [Nr2] PROG.:Pergament_40T_35-70% ARCH.:Vervoorst Pergament dynamisch 1 START:superuser 14.3.1983 9:19 ST



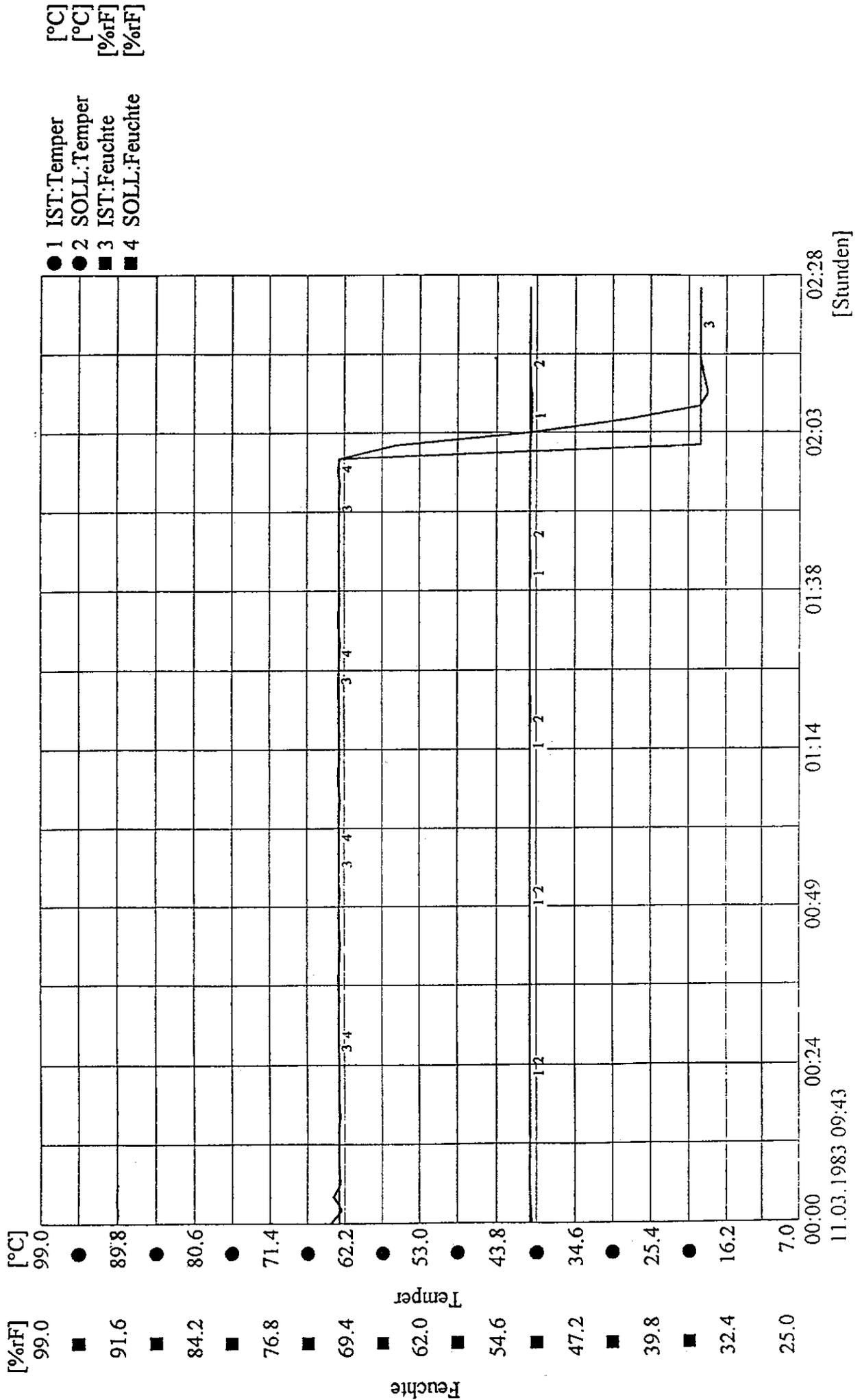
HC0020 [Nr2] PROG.:Pergament_dynamisch40T_35-70% ARCH.:Vervoorst1 START:superuser1 10.3.1983 13:13 STOP: ---

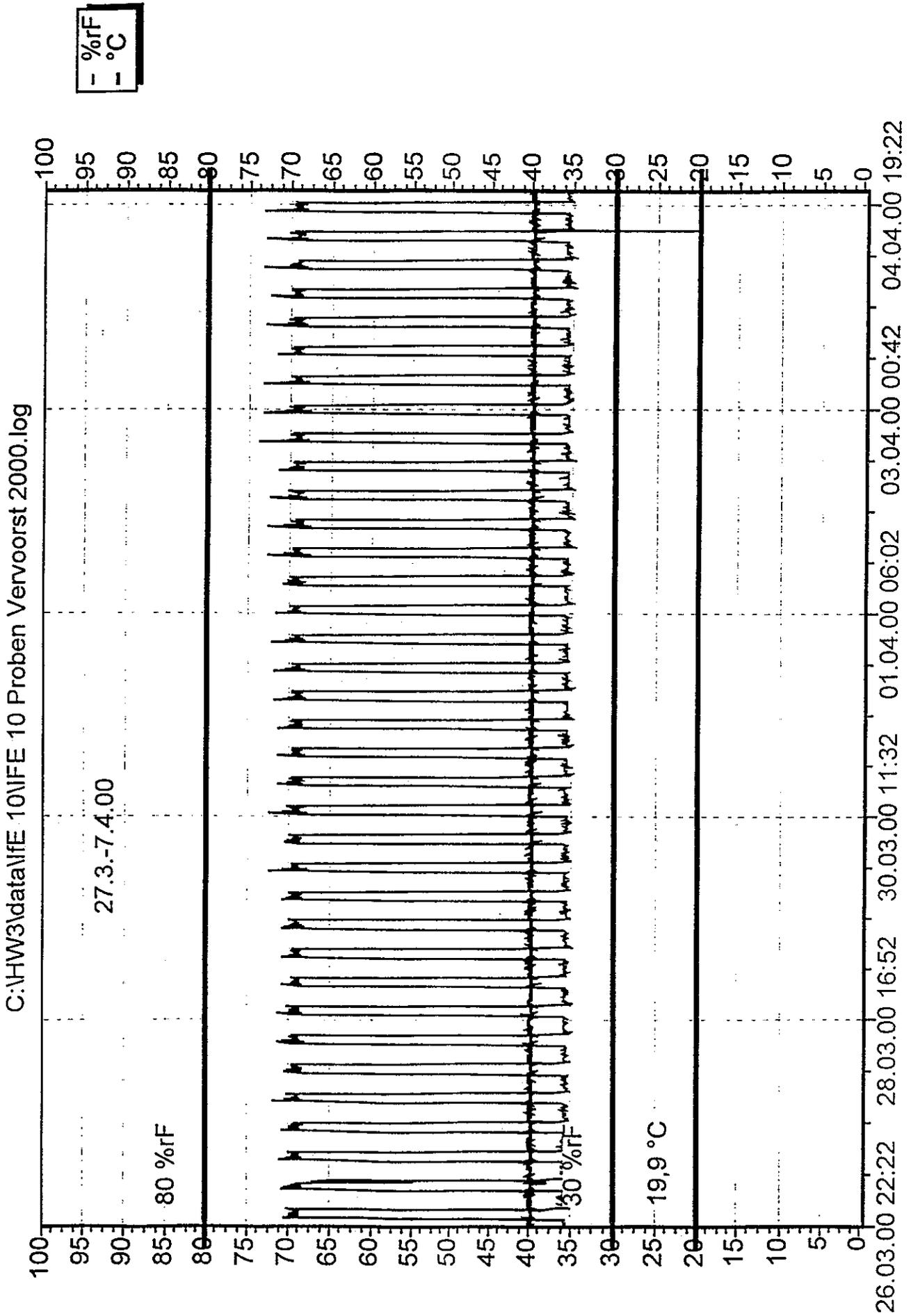


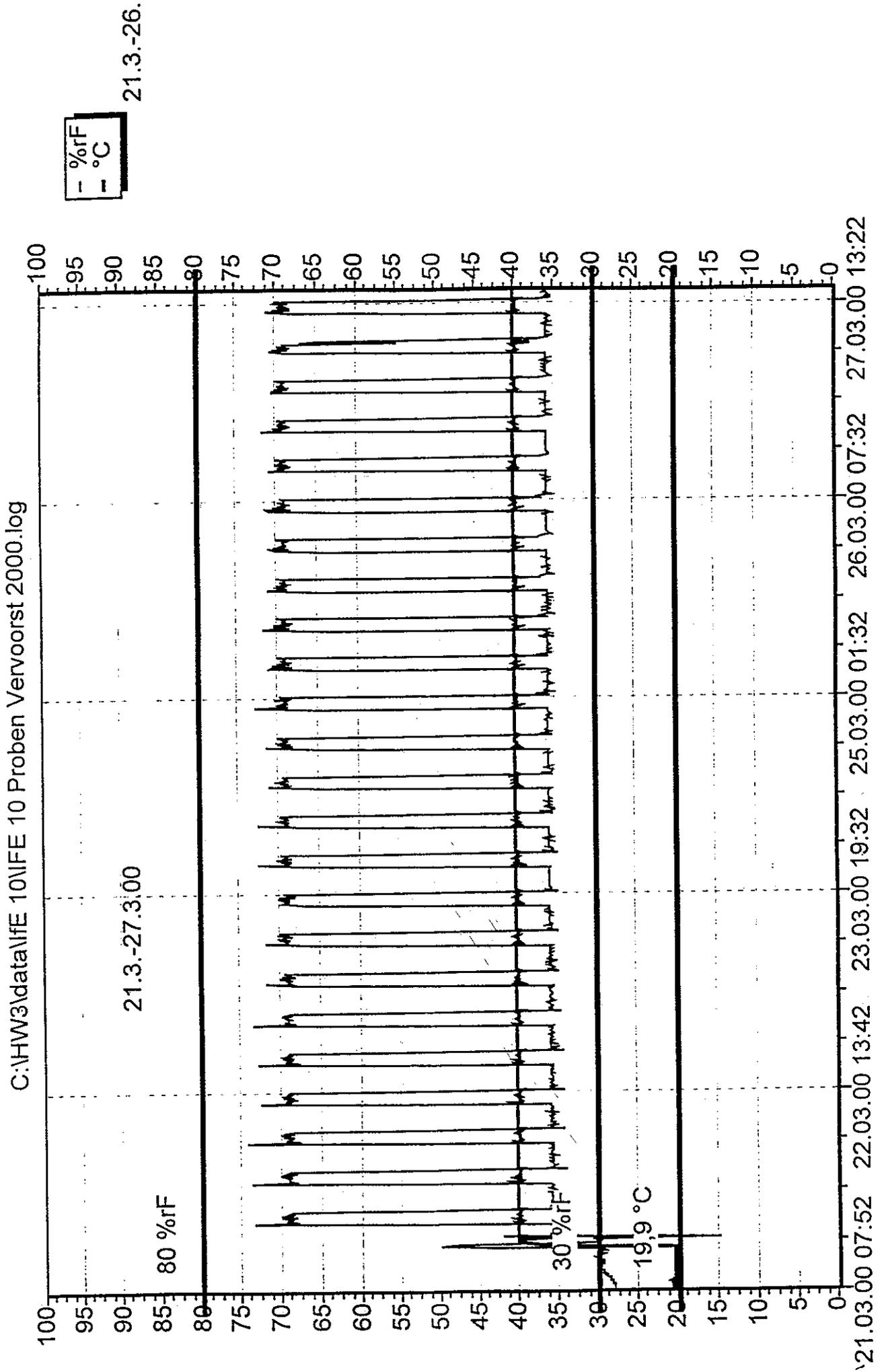
Datei: Pergament_dynamisch40T_35-70%.p02 / HC0020



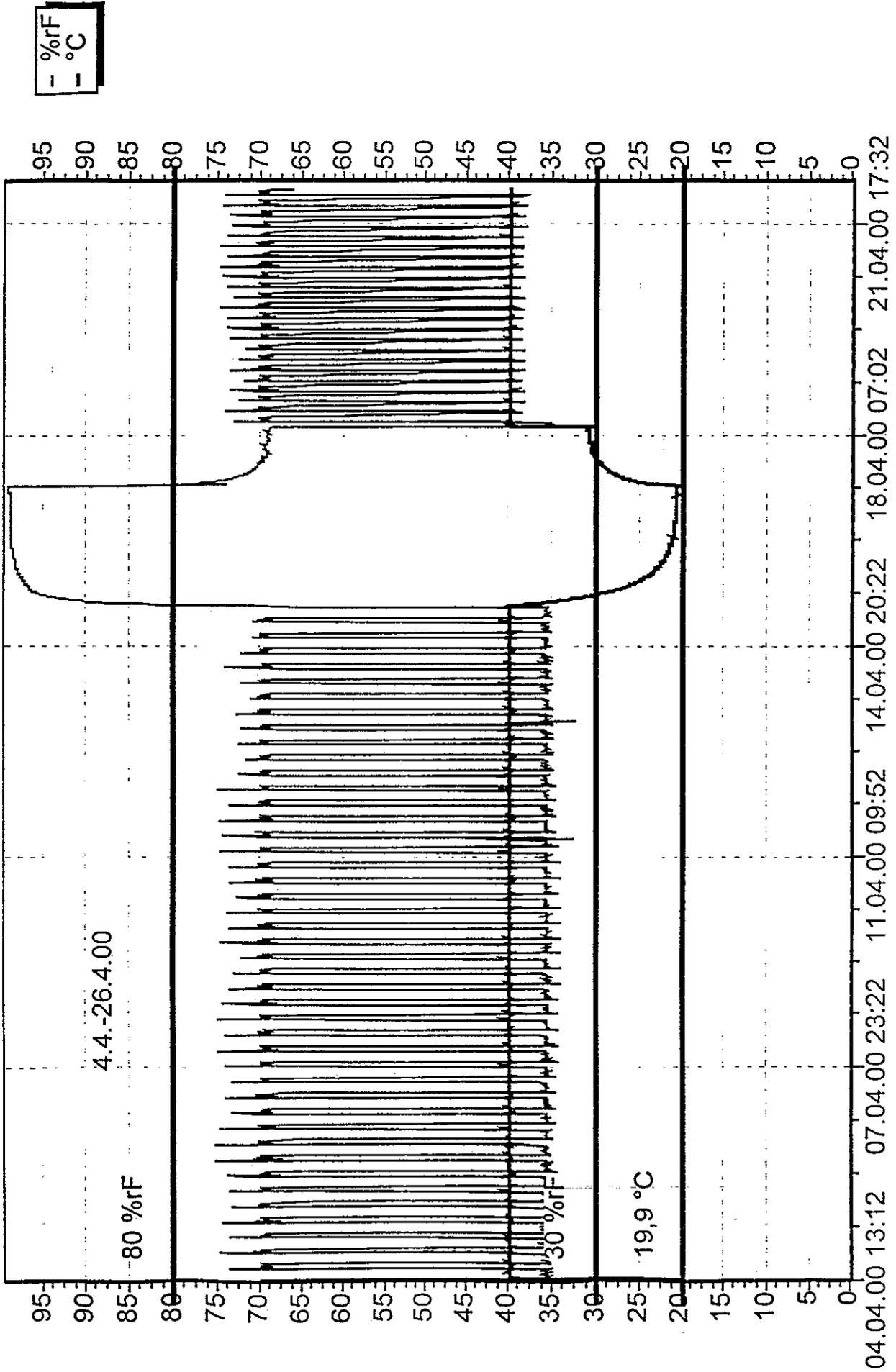
HC0020 [Nr2] PROG.:Pergament_40T_35-70% ARCH.:Test Pergament Freitag START:superuser 11.3.1983 9:43 STOP: ---

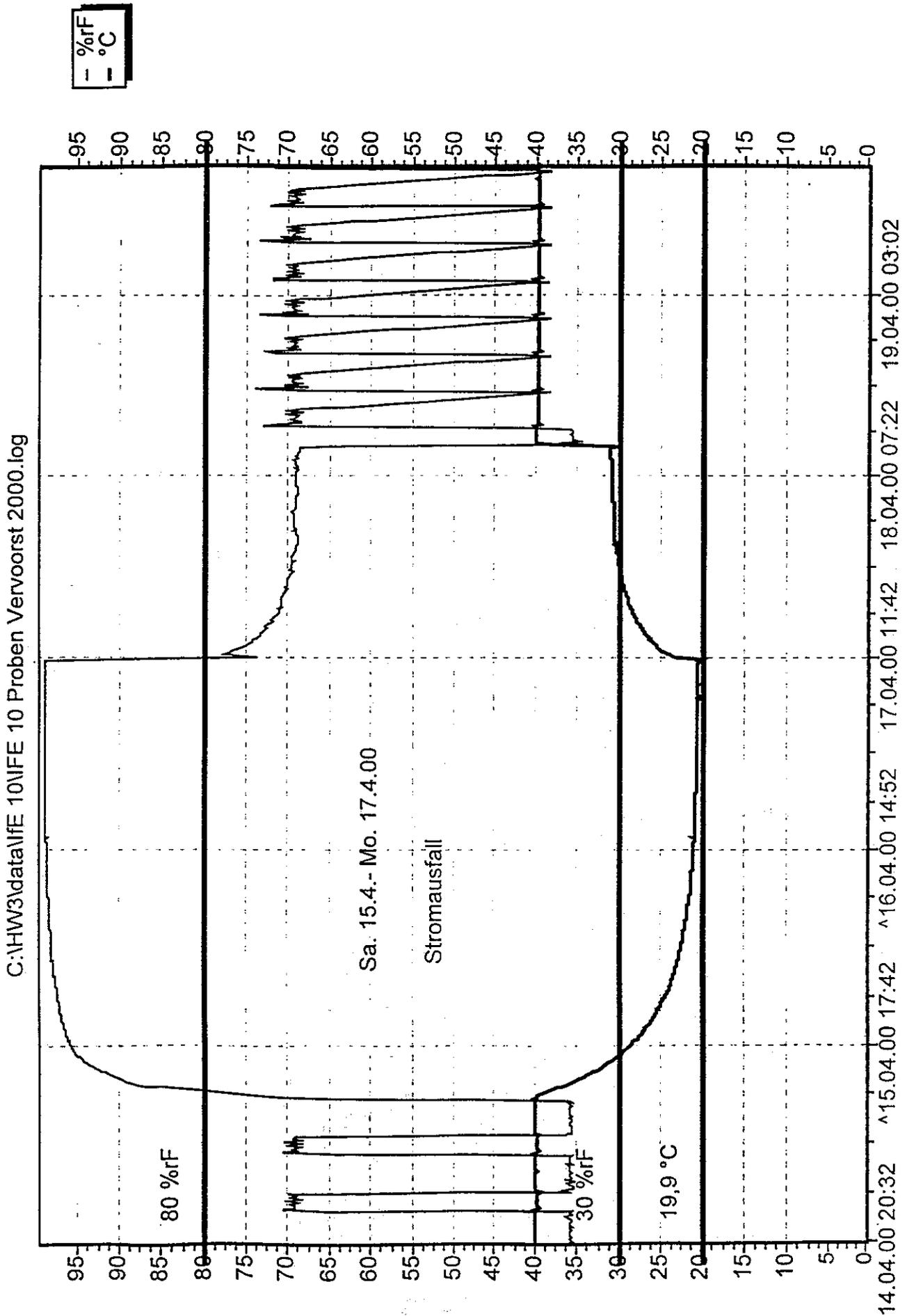


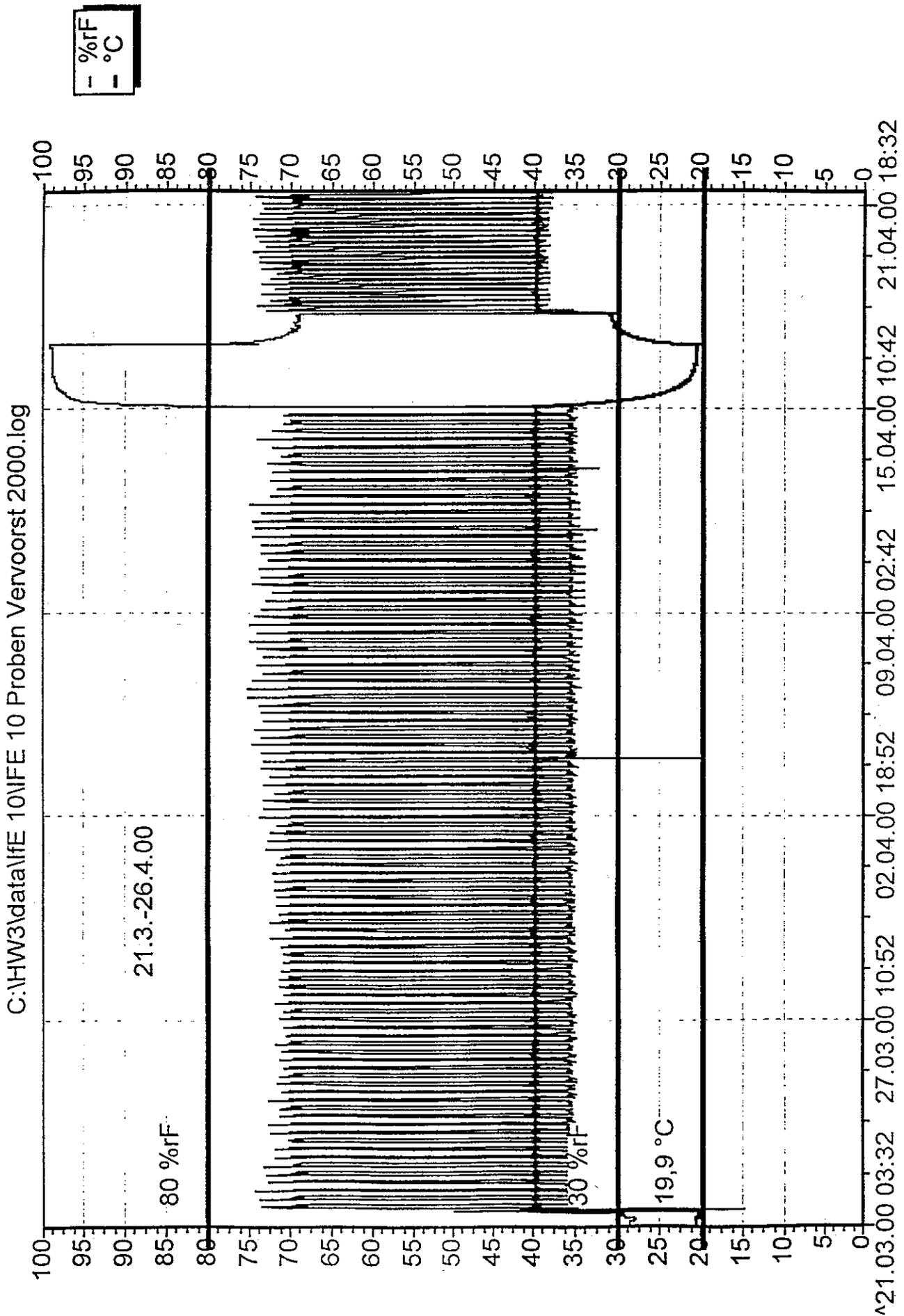




C:\HW3\data\IFE 10\IFE 10 Proben Vervoorst 2000.log







Ms.or.fol. 1210/ 11

Erfurter Bibel

Für die Dokumentation und die Restaurierung aller Pergamentblätter gelten folgende Grundregeln:

1. **Photodokumentation:** Alle Aufnahmen werden mit einem Kodak E64 Diapositivfilm bei Kunstlicht gemacht.
Grundsätzlich erfolgt je eine Aufnahme der Vorder- und Rückseite der Doppelblätter vor dem Trennen.
Jedes Einzelblatt wird nach dem Trennen von der A- und B-Seite photographiert.
Detailaufnahmen erfolgen immer dann am Einzelblatt, wenn Schriftbereiche vom Brandschaden betroffen sind oder wenn besonders auffallende Schäden vorliegen.
2. **Trennen der Doppelblätter:** Die Trennung der Doppelblätter erfolgt immer, wenn nicht anders angegeben, mittels eines Goretex- Sandwiches.
Eingesetzt wird dabei nur demineralisiertes Wasser.
3. **Abmessungen:** Die Angaben über die Blattmaße beziehen sich immer auf die jeweils größte Abmessung des einzelnen Blattes. Der Falz wird dabei mitgemessen.
Der Satzspiegel wird jeweils auf der B- Seite abgemessen.
Die Angaben über den Satzspiegel beziehen sich jeweils auf die Maße in der Mitte des Satzspiegels. Gemessen wird von der obersten Linie des Satzspiegels bis zu der Linie, welche die Oberkante der letzten Zeile angibt und in der Mitte der äußeren Linien, die den Satzspiegel nach links und rechts begrenzen.
Für die Angaben über einen 10- Zeilen- Block werden die letzten zehn Zeilen der mittleren Spalte genommen. Auch hier wird wieder von der Oberkante der ersten zu messenden Zeile bis zur Oberkante der letzten zu messenden Zeile abgemessen.
4. **Reinigen:** Im Falle einer Trockenreinigung wird immer der Radiergummi Staedtler Mars Plastik in gemahlener Form verwendet.
Eine Feuchtreinigung findet entweder mit Aqua_{dem.} oder mit einem 70%igem Ethylalkohol statt.
5. **Glätten:** Das Glätten verläuft, wenn nicht anders angegeben, nach einem Standardglättprozeß. Dabei werden die Blätter mittels eines GoreTex- Sandwiches mit demineralisiertem Wasser

gefeuchtet, durch Gewichte gespannt und schließlich unter kontinuierlich abnehmenden Preßdruck zwischen weichen Löschkartons, Holzpappen und Preßbrettern über mehrere Wochen getrocknet.

Im Falle zu behandelnder Schriftbereiche wird dem Wasser ein Alkoholanteil von 70% zugegeben.

Dokumentationsprotokoll - Lage

Ms.or.fol. 1211

Datum:

Restaurator/ in:

Blattnummern:

			
---	---	---	---

1 Auseinandernehmen des Buchblocks:

Lage  von Lage  getrennt:

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

2 Trennen der einzelnen Blätter:

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

Blatt von Blatt

trocken Wasser Wasser/ Alkoholgemisch lokal mit Harnstoff

3 Trennen der Doppelblätter/ Lösen der Falzverklebung:

Gore- Tex- Sandwich: bei allen nicht bei allen

Andere Methode/ Besonderheiten (Angabe der Blattnummer):

4 Abnahme des Klebstoffes

Mit erwärmten Aqua_{dem}: bei allen nicht bei allen

Andere Methode/ Besonderheiten (Angabe der Blattnummer):

Andere Detailaufnahmen/ Besonderheiten:

8 Schadensbeschreibung

Verklebungen, Knochenleim, Brandschaden, Verhärtung, Verbräunung, Verspannungen und Wasserschaden sind generell bei jedem Blatt vorhanden. Weitere Schäden:

Blatt																			
Flecken																			
Fehlstellen																			
Löcher																			
Risse																			
Knicke/ Falten																			

Allgemeiner Zustand des Schriftbildes

Blatt																			
Tinten durchge- schlagen																			
Tinten verwischt																			

Zustandsklassen der Tintenbeschädigung

Blatt																					
Spalte ¹	L	M	R	L	M	R	L	M	R	L	M	R	L	M	R	L	M	R	L	M	R
ZK 1 ²																					
ZK 2																					
ZK 3																					
ZK 4																					

¹ L= linke Kolumne, M= mittlere Kolumne, R= rechte Kolumne

² Die Einteilung der Zustandsklassen (ZK) orientiert sich an der von Reißland und Hofenk de Graaf (2000) festgelegten Klassifizierung:

ZK 1: Gut; verso: keine oder hellbraune Verfärbung unter den Tintenbereichen

ZK 2: Befriedigend; verso: dunkelbraune Verfärbung unter den Tintenbereichen, kein mechanischer Schaden

ZK 3: Schlecht; mechanische Schäden (Haarrisse in den Tintenbereichen)

ZK 4: Sehr schlecht; ernsthafter Substanzverlust

Ms.or.fol. 1211 Blätter:

8 Reinigung

Blatt	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Trocken																
Aqua _{dem}																
Aqua _{dem} / Alkohol																

Andere Methoden/ Besonderheiten:

9 Glätten

Blatt																
Standardglättprozess																

Andere Methoden/ Besonderheiten: