

Wasser anreichern mit Calciumhydrogencarbonat

Miyon Schultka
Ute Henniges
Irene Brückle

Studiengang Konservierung
und Restaurierung von
Kunstwerken auf Papier,
Archiv- und Bibliotheksgut

abk
Staatliche Akademie
der Bildenden Künste
Stuttgart

In der Papierrestaurierung dient die wässrige Entsäuerung der Verbesserung der Alterungsbeständigkeit von Papier. In der Einzelblattrestaurierung wird die alkalische Reserve meistens in Form einer Calciumhydrogencarbonatlösung eingebracht. Um das schwer lösliche Calciumcarbonat in Wasser zu lösen, wird Leitungswasser in der Wasseraufbereitungsanlage der Firma Herco Wassertechnik GmbH (Freiberg am Neckar) demineralisiert, mit Kohlensäure (CO_2) versetzt, und durch eine Calciumcarbonatkartusche geleitet. Die Zufuhr von CO_2 stellt in der Lösung einen sauren pH-Wert ein, der die Dissoziationsrate von Calciumcarbonat und damit seine Konzentration in der Lösung erhöht. Die sich bildenden Hydrogencarbonat-Ionen sind nur im sauren Milieu stabil.

Konzentration der Lösung

Es ist wesentlich, die Menge der im Wasser gelösten Teilchen einschätzen zu können. In der Herco-Anlage wird der Leitwert der Lösung in Millisiemens (mS) pro Zentimeter angezeigt. Um die den Werten zugrundeliegenden Mengenverhältnisse zu veranschaulichen, wurde entsprechend dem Nutzungsprofil am Studiengang eine Calciumhydrogencarbonatlösung mit einem Leitwert von $1,651 \text{ mS/cm}$ ($=165,1 \text{ mS/m}$) bei ca. 3 bar Kohlendioxiddruck angesetzt (üblicher Maximalwert: $2,62 \text{ mS/cm}$). Diese Stammlösung wurde mit demineralisiertem Wasser auf 80%, 60%, 40% und 20% verdünnt und mit einer 0% Probe des demineralisierten Wassers ergänzt. Von jeder Lösung wurde der Leitwert gemessen. Jeweils drei 50mL-Proben wurden in zuvor gewogenen Kristallisierschalen gefüllt. Das Wasser wurde durch Erwärmung verdunstet und das ausgefallene Calciumcarbonat gewogen. Vom Leitwert ausgehend kann somit auf die Menge des gelösten Calciumcarbonats pro 50mL geschlossen werden (Abb. 1).

Haltbarkeit der Lösung

Wenn der Vorratsbehälter nicht unter Druck steht, verändert sich die Konzentration der Calciumhydrogencarbonatlösung, da CO_2 aus der Lösung ausgast und somit Calciumcarbonat ausfällt. Da CO_2 schwerer als Luft ist und sich über der Oberfläche der Calciumhydrogencarbonatlösung konzentriert, fällt deren Konzentration langsamer als dies unabhängig von diesem Faktor eintreten würde. Eine Beobachtung der Lösung über 4 Monate zeigte, dass der Leitwert in dieser Zeit zuerst steil abfällt, dann aber annähernd stabil bleibt (Abb. 2). Der lineare Zusammenhang zwischen Calciumcarbonat und Leitwert ist auch für die gelagerte Lösung gültig: Der anhand der linearen Geradengleichung (s. Abb. 1) theoretisch für einen Leitwert von 71 mS/m bestimmte Calciumcarbonatgehalt beträgt $(0,404 \pm 0,007) \text{ g/L}$, experimentell wurde hierzu ein Wert von $(0,412 \pm 0,004) \text{ g/L}$ bestimmt.

Nutzung der gelagerten Lösung

Auf der Oberfläche einer konzentrierten Lösung fällt Calciumcarbonat aus, das nicht mehr für eine Entsäuerung wirksam ist, und bei Nutzung der Lösung unerwünschte Ablagerungen auf dem Objekt bewirken könnte. Eine gelagerte Lösung kann aber genutzt werden, indem das Carbonat durch Neuankreicherung mit CO_2 erneut gelöst wird, oder die Lösung kann von dem Zapfhahn in Nähe des Tankbodens entnommen werden. Alternativ kann man frisch gezapfte Lösung in möglichst dicht

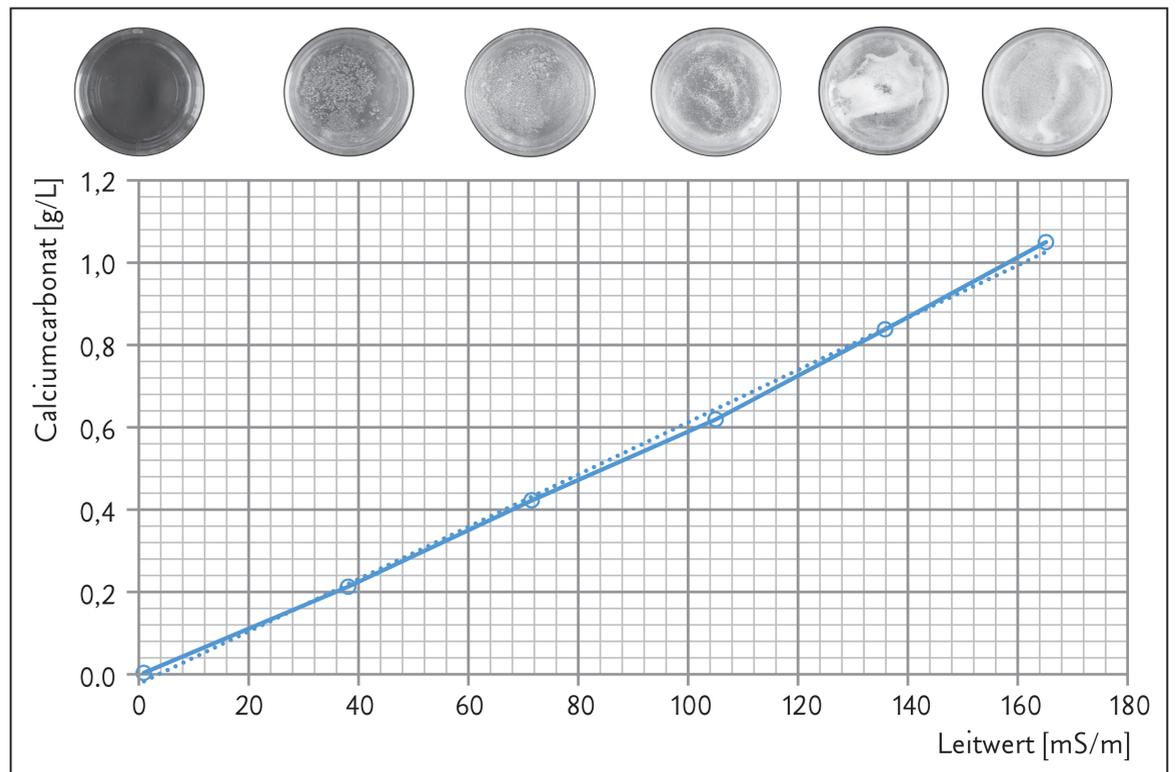


Abbildung 1: Zusammenhang zwischen Leitwert und Calciumcarbonatgehalt (umgerechnet von g/50mL auf g/L) (durchgezogene Linie: gemessen, gepunktete Linie: lineare Funktion). Die Leitwerte wurden ausgehend von einer frischen Stammlösung in einer Verdünnungsreihe eingestellt. Die Fotos zeigen den Calciumcarbonatgehalt nach dem Abdampfen in Kristallisierschalen ($\varnothing 70 \text{ mm}$, 50mL Lösung).

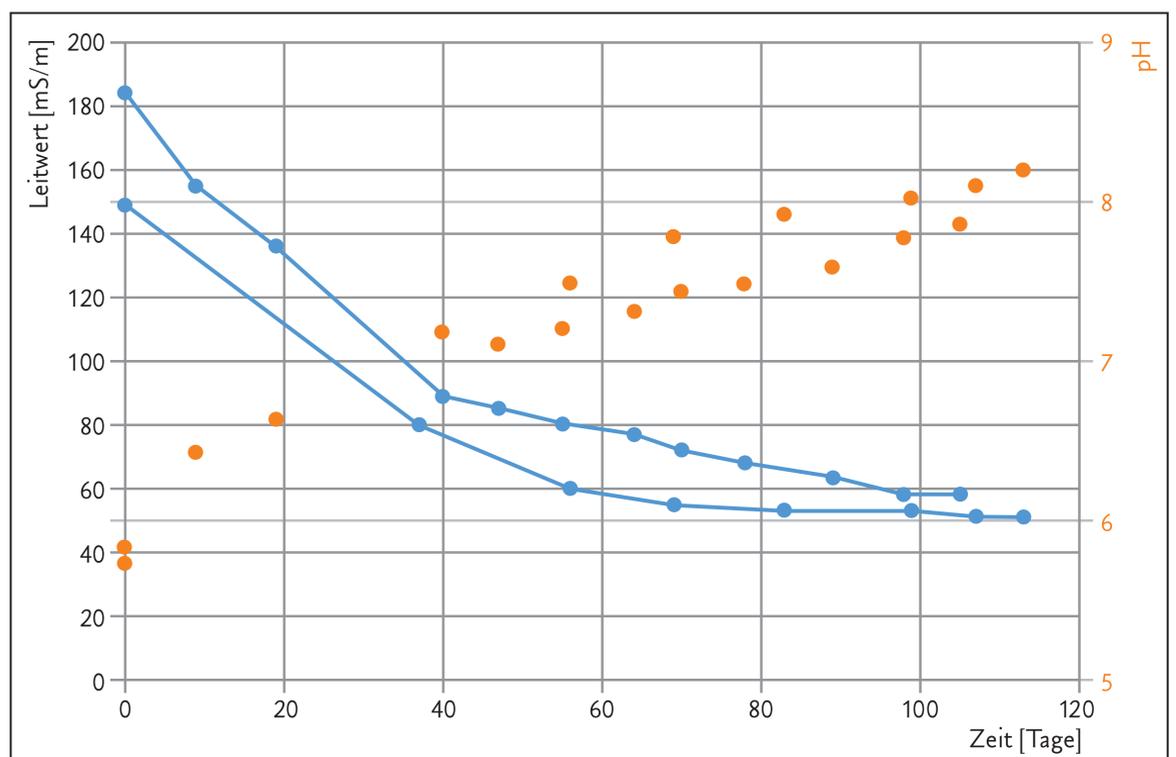


Abbildung 2: Stabilität einer im Tank gelagerten Calciumhydrogencarbonatlösung mit paralleler Entwicklung von Leitwert (linke y-Achse) und pH-Wert (rechte y-Achse) über 4 Monate (jeweils 2 unabhängige Messungen).

schließenden Gefäßen mit kleiner Flüssigkeitsoberfläche lagern.

Bedeutung für die Anwendung

Die Konzentration der Lösung muss jeweils auf die objektspezifischen Anforderungen angepasst werden, indem die angesetzte bzw. gelagerte Lösung auf eine passende Konzentration und frei von auskristallisierten Produkten verdünnt wird. Die Menge der im Papier nach Ende der Wässerung absorbiert vorliegenden Lösung bestimmt den Gehalt des bei der Trocknung gebildeten Calciumcarbonats. Die Sorptionsfähigkeit des Papiers und die Konzentration der Lösung sind dabei wesentliche Faktoren. Die Form der Trocknung dagegen wirkt bestimmend auf die Verteilung der Lösung. Die hier angegebenen Konzentrationen sind für das

Einbringen einer alkalischen Reserve in geringem Umfang geeignet, die die zuvor erfolgte wässrige Entfernung von schädigenden Abbauprodukten aus dem Papier abschließt, ohne die in der wässrigen Mengenentsäuerung festgelegte alkalische Reserve von mindestens 0,5% Carbonat anzustreben.

Literatur:

Anthony W. Smith, Wässrige Entsäuerung von Papier. In: Gerhard Banik und Irene Brückle. *Papier und Wasser. Ein Lehrbuch für Restauratoren, Konservierungswissenschaftler und Papiermacher*. 1. deutschspr. Aufl., 2015, Siegl, München.

Karl Bredereck, Anna Haberditzl und Agnes Blüher, Paper deacidification in large workshops: effectiveness and practicability. *Restaurator* 1990, 11: 165–178.