

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ANWENDBARKEIT VON OZON ZUR DESINFEKTION
UND BLEICHUNG VON HANDSCHRIFTEN, BÜCHERN UND GRAPHIKEN

Nach der interessanten Demonstration in Wien über die Bleichung von Graphiken mit Chlordioxidgas will ich in einem Kurzreferat eine Chemikalie vorstellen, die in ganz ähnlicher Weise zur Bleichung und Konservierung von Graphiken herangezogen werden kann.

Es handelt sich dabei um das Gas Ozon, das in den chemischen Techniken bisher nur für Spezialzwecke eingesetzt wird. Ozon bewirkt an bestimmten organischen Verbindungen hochspezifische Veränderungen, die es für bestimmte Synthesereaktionen der organischen Chemie unersetzlich macht.

Neben dieser spezifischen Reaktionsmöglichkeit wirkt Ozon ganz allgemein als sehr starkes Oxidationsmittel bleichend und desinfizierend.

Die schon lange bekannten Verfahren der Ozonbleiche finden in der Textil- und Papierchemie keine Anwendung, da die Herstellung von Ozon zu teuer ist. Statt dessen verwendet man das billige Chlorgas und seine Derivate, die dieselbe Bleichwirkung besitzen. Am Beispiel der Trinkwasserentkeimung mit Ozon zeigt sich aber ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Chlorierung: das Wasser bleibt geschmacksfrei, d. h. Ozon hinterläßt keine nachweisbaren Rückstände.

Da Ozon hohe bleichende und keimtötende Wirkung bei rückstandsfreier Anwendung vereinigt, ist seine Einführung in die Graphikrestaurierung vielversprechend. Ausgehend von den eben dargestellten theoretischen Überlegungen stieß ich beim Studium der Literatur über Ozon auf die Arbeiten von Gorup-Besanez, der schon vor über 100 Jahren Graphiken mit Ozon behandelte.

Seine Erfahrungen und die Ergebnisse der Textilbleiche mit Ozon ermutigten mich zu eigenen Versuchen. Die technischen Möglichkeiten dazu waren gegeben, da die Restaurierungswerkstätte unseres Freiburger Stadtarchivs mit einer modernen Mehrzweckbegasungsanlage ausgestattet ist. Die fehlenden Apparate zur Erzeugung von Ozon wurden für Versuchszwecke leihweise zur Verfügung gestellt.

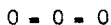
Bevor ich auf meine Untersuchungen zu sprechen komme, will ich kurz Vorkommen, Toxikologie und Chemie des Ozons darstellen.

Ozon kommt in der Atmosphäre in geringster Konzentration natürlich vor. Es entsteht in großen Höhen unter der Einwirkung des ultravioletten Sonnenlichts in einer photochemischen Reaktion aus Luftsauerstoff. Von dort gelangt es mit Luftströmungen in geringsten Mengen an die Erdoberfläche.

Unsere Quarzanalysenlampe zur Sichtbarmachung verblaßter Schriften löst mit ihrem ultravioletten Strahlungsanteil denselben Vorgang aus. Der bei Betrieb entstehende typische Geruch rührt von geringen Mengen Ozon her.

Ozon ist eines der giftigsten Reizgase, die wir kennen. In entsprechender Konzentration eingeatmet, bewirkt es wie das Kampfgas Phosgen Verätzungen der Atemwege und der Lunge, die je nach Schwere tödlich sind. Dementsprechend gering ist die maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration von 0,1 ppm, entsprechend 0,2 Milligramm Ozon pro Kubikmeter Luft. Deswegen müssen beim Arbeiten mit höheren Ozonkonzentrationen Vorkehrungen zur Vernichtung überschüssigen Ozons getroffen werden.

Zur Chemie des Ozons nur das Wichtigste: Ozon ist ein Gas, das sich bei minus 112 Grad Celsius verflüssigen und bei minus 251 Grad Celsius verfestigen läßt. Gasförmiges Ozon ist fast farblos, in flüssigem oder festem Zustand ist es tiefblau. Alle Aggregatzustände des reinen Ozons sind äußerst explosionsgefährlich, besonders bei Kontakt mit Organischem Material. Das gilt auch für Mischungen mit Luft oder Sauerstoff, die mehr als 10 o/o Ozongas enthalten. Die Formel des Ozons ist O_3 , das heißt, es sind in einem Molekül Ozon drei Sauerstoffatome enthalten.



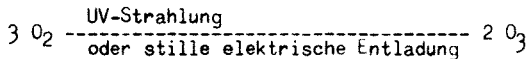
Als reine Sauerstoffverbindung ist dieses Molekül sehr labil, es zerfällt leicht unter Abspaltung von atomarem Sauerstoff bei gleichzeitiger Energieabgabe in normalen, molekularen Sauerstoff O_2 und das äußerst reaktionsfähige Sauerstoffatom O , das für die enorme Oxidationskraft verantwortlich ist.

In der Labilität des Moleküls liegt der Grund für die Explosionsgefährlichkeit von konzentriertem Ozon einerseits und seiner geringen Haltbarkeit andererseits. Daher wird Ozon im allgemeinen gleich nach der Darstellung zur gewünschten Umsetzung gebracht.

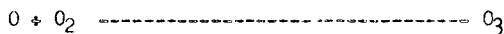
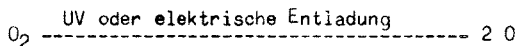
Lösungen von Ozon in Wasser reagieren weder sauer noch alkalisch, das heißt, Ozon

ist ein neutrales Gas. Diese Eigenschaft ist von besonderem Vorteil, weil dadurch der pH-Wert bei der Ozonbleiche in weiten Grenzen variierbar und ohne Schwierigkeiten konstant zu halten ist.

Die chemischen Methoden zur Darstellung des Ozons sind schlecht regulierbar und liefern geringe Ausbeuten. Sie kommen für unsere Zwecke nicht in Betracht. Dagegen eignen sich zwei Darstellungsmethoden, die den Sauerstoff auf physikalischem Weg zur Umsetzung bringen:



Die Untersuchung dieser Reaktion hat gezeigt, daß bei beiden Methoden zunächst ein O_2 Molekül in zwei Sauerstoffatome gespalten wird, die sich ihrerseits an jeweils ein O_2 Molekül anlagern. Es treten demnach folgende Teilreaktionen auf:



Man kann sich den Zerfall des Ozons in umgekehrter Richtung vorstellen.

Von den beiden Zerfallsprodukten des Ozons ist nur der atomare Sauerstoff bleichendwirksam, während der molekulare Sauerstoff in den Gasraum übertritt. Wir haben zwei Vorteile:

1. Die Einwirkung des Ozons ist beliebig zu unterbrechen,
2. Spätschäden durch überschüssiges Bleichmittel oder seine Zerfallsprodukte können nicht auftreten.

Daneben entfallen alle Spül- und Auswaschvorgänge.

Nun noch ein paar Worte zur Technik der Ozondarstellung.

1. UV-Lampen: Einige Firmen stellen UV-Lampen her, deren Strahlungsspektrum besonders wirksam bei der Ozonerzeugung aus Luft oder Sauerstoff ist. Diese Lampen befinden sich in Geräten zur elektrischen Luftverbesserung oder Luftsterilisation. Die erreichbare Ozonkonzentration aus Luft beträgt etwa 0,15 o/o, aus Sauerstoff etwa 0,2 o/o. Diese Geräte haben den Vorteil des ein-

fachen Aufbaus und gefahrlosen Betriebs. Nachteilig ist die geringe Ozonkonzentration, die für Bleichzwecke zu lange Einwirkungszeiten erfordert.

2. Die Ozonerzeugung mit Hilfe der stillen, das heißt, funkenfreien elektrischen Entladung. Diese Geräte sind prinzipiell sehr einfach aufgebaut. Der Sauerstoff strömt zwischen zwei Elektroden, die mit den Polen einer Hochspannungsquelle (5.000 - 15.000 V) verbunden sind.

Meine Versuche begannen mit der Wiederholung der Experimente von Gorup Besanez. Ich benützte dabei seine Methode, Ozon durch kalte Verbrennung von weißem Phosphor auf chemischem Weg darzustellen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung kann als nicht befriedigend bezeichnet werden. Die Ozonbildung ist gering und unterliegt Schwankungen. Damit läßt sich keine kontrollierte Bleichung der Graphiken ermöglichen. Die Graphiken müssen 2 - 3 Tage in der ozonisierten Luft hängen bleiben, bis sie gleichmäßig durchgebleicht sind. Stockflecke, Obstflecke und andere wurden durch die Bleichung nicht zum Verschwinden gebracht. Dagegen wurden Farben und Tinten angegriffen und mehr oder weniger gebleicht.

Das Verfahren von Gorup-Besanez muß vor allem deswegen abgelehnt werden, weil sich bei der langsamen Verbrennung von Phosphor außer Ozon weitere Nebenprodukte bilden können, wie zum Beispiel phosphorige Säure, Wasserstoffperoxid und Ammoniumnitrit. Gorup-Besanez wußte von dieser Säurebildung. Er hat die Graphiken nach der Bleichung auf Glasplatten gespannt und sie dann 24 Stunden lang schräggehend mit einem feinen Wasserstrahl nachgespült. Wie der Verfasser berichtet, hat er auf diese Weise auch eine Druckgraphik von Dürer von Tintenübermalungen befreit.

Bei der Suche nach geeigneten Darstellungsmethoden für Ozon stieß ich auf die oben erwähnten Methoden. Ich konnte dabei auf die Erfahrungen der Textilbleicherei zurückgreifen. Bei die zur Bleiche verwendeten Ozonkonzentrationen liegen bei 100 bis 200 g/m³ die Einwirkungsdauer im Bereich von Stunden, die Temperatur bei 20 Grad Celsius. Weiterhin wird zur Verbesserung der Bleichwirkung das Befeuchten des Materials mit Wasser empfohlen.

Bei der Ozonerzeugung ist reiner Sauerstoff geeigneter als Luft, da er höhere Ausbeuten und reineres Ozon liefert. Bei der Ozongewinnung aus Luft muß die Ausschaltung von Stickoxiden berücksichtigt werden. Für meine Bleichversuche benütze ich eine Anordnung nach folgendem Schema:

1. Ozonerzeugung (Funkeninduktor)
2. Trockenflasche

3. Waschflasche
4. Begasungskasten
5. Ozonvernichtung
6. Wasserstrahlpumpe

Kernstück der Anlage ist ein Begasungskasten, in welchem die Graphiken der Ozonisierung ausgesetzt werden. Meine Bleichversuche führte ich an beschriebenen, bedruckten und bemalten Papieren und Pergamenten durch. An Untersuchungsmaterial standen Papier- und Pergamentfragmente aus verschiedenen Jahrhunderten zur Verfügung, vielfach Makulatur aus zerstörten Einbänden sowie antiquarisch erworbene Studienobjekte.

Die Versuchsobjekte wurden mit einem Wasserspray angefeuchtet und dann in den Begasungskasten eingelegt. Die Befeuchtung wurde je nach Dauer der Bleichzeit wiederholt. Die Behandlung der Objekte mit strömender ozonisierter Luft fanden unter folgenden Bedingungen statt:

Bleichzeit: 4 - 12 Stunden
 Ozonkonzentration: 0,1 - 4 o/o
 Temperatur: 15 - 20 Grad Celsius
 Luftfeuchtigkeit: ca 80 o/o

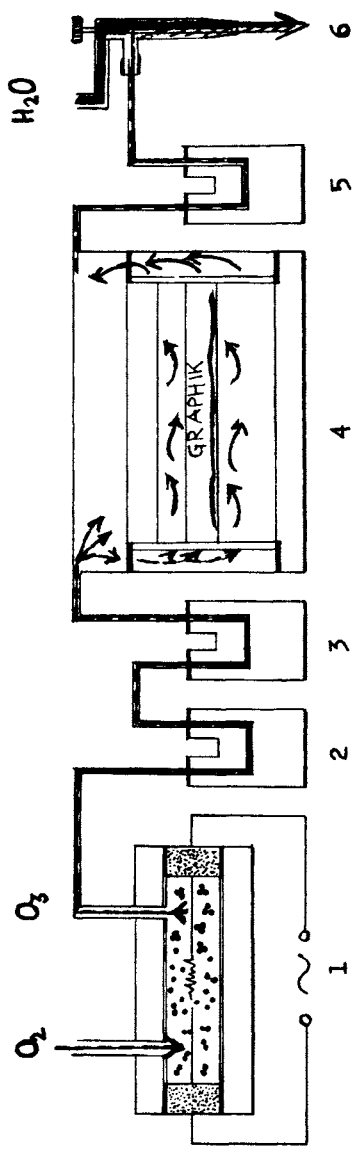
Die Versuche ergaben folgende Beobachtungen:

a) Beschriebenes Hadernpapier:

- Streifen 1: Gut erhaltenes gelblichgraues Hadernpapier aus dem 16. Jht. mit Eisengallustinte beschrieben, gleichmäßig verteilte Stockflecken und vereinzelte Tintenflecken.
- Streifen 2: Die abgeschnittene rechte Hälfte des Papiers nach Behandlung mit 0,1 o/oiger Ozonkonzentration: leichte Aufhellung des Papiers, Schrift und Stockflecken unverändert.
- Streifen 3: Dasselbe Papier nach Behandlung mit 1 o/oiger Ozonkonzentration: weißes Papier, Schrift und Tintenflecken kaum mehr sichtbar, Stockflecken nur schwach gebleicht.
- Streifen 4: Dasselbe Papier nach Behandlung mit 4 o/oiger Ozonkonzentration: reinweißes Papier, Tinte, Tintenfleck und Stockflecken vollkommen ausgebleicht.

b) Bedrucktes und beschriebenes Hadernpapier:

- Streifen 1: Gut erhaltenes, gelblichgraues Hadernpapier aus dem 15. Jhd. mit einer Tintenzeichnung im Mittelteil, braunen Wasserrändern und



einzelnen Stockflecken.

Streifen 2: Die abgeschnittene rechte Hälfte des Papiers nach Behandlung mit 2 o/oiger Ozonkonzentration: Papier weiß, Druckfarbe unverändert, Tintenzeichnung und Wasserrand gebleicht, hartnäckige Stockflecken nur schwach.

c) Bedrucktes Hadernpapier:

Streifen 1: Ziemlich gut erhaltenes graues Hadernpapier aus einem feucht gewordenen Andachtenbuch um 1750 mit braunvioletten Wasserflecken und Mürbung am linken Rand.

Streifen 2: Die abgeschnittene rechte Hälfte des Papiers nach Behandlung mit 2 o/oiger Ozonkonzentration: Papier weiß, Druckfarbe unverändert, Wasserränder nur schwach gebleicht.

Streifen 3: Dasselbe Papier nach Behandlung mit 4 o/oiger Ozonkonzentration: Papier reinweiß, Druckfarbe etwas heller, Wasserränder beseitigt. Durch zweimalige Ozonbehandlung Festigkeitsverlust der Papierfaser mit Sprödung und Brüchigkeit des mürben linken Randes.

d) Bedrucktes und bemaltes Hadernpapier:

Streifen 1: Vergilbtes Fragment einer altkolorierten Karte von Homann um 1720 mit gleichmäßiger Stockfleckenbildung.

Streifen 2: Die abgeschnittene rechte Hälfte des Fragments nach Behandlung mit 0,5 o/oiger Ozonkonzentration: Papier heller, rote und grüne Farbe leicht gebleicht, Stockflecken unverändert.

Streifen 3: Dasselbe Fragment nach Behandlung mit 2 o/oiger Ozonkonzentration: Papier hellweiß, Farben vollkommen ausgebleicht, Stockflecken kaum mehr sichtbar.

e) Bedrucktes Zeitungspapier:

Streifen 1: Gut erhaltenes, leicht vergilbtes holzschliffhaltiges Zeitungspapier von 1934.

Streifen 2: Die abgeschnittene rechte Hälfte des Streifens 1 nach Behandlung mit 2 o/oiger Ozonkonzentration: Papier gelb, Druckfarbe unverändert.

f) Fotopapier:

Streifen 1: Dokumentenpapier aus dem Jahre 1965 mit Schwarzweißreproduktion.

Streifen 2: Abgeschnittene rechte Hälfte des Papiers nach Behandlung mit 2 o/oiger Ozonkonzentration: Dokumentenpapier und Bromsilberschicht unverändert.

g) Beschriebenes Pergament:

Streifen 1: Gut erhaltenes gelbliches Pergament aus dem 15. Jhdt. mit schwarzer und roter Schrift, Stockflecken und Leimflecken.

Streifen 2: Abgeschnittene rechte Hälfte des Pergamentes nach Behandlung mit 1 o/o-iger Ozonkonzentration: Pergament weiß, schwarze Schrift etwas heller, rote Schrift unverändert, Stockflecken nur schwach gebleicht, Leimflecken unverändert braun.

h) Bedrucktes Pergament:

Streifen 1: Gut erhaltenes gelbliches Pergament aus dem 15. Jhdt. mit Stockflecken.

Streifen 2: Abgeschnittene rechte Hälfte des Pergamentes nach Behandlung mit 1 o/o-iger Ozonkonzentration: Pergament weiß, Druckfarbe unverändert, Stockflecken nur schwach gebleicht.

Summary

Ozone bleaching

Inspired by the experiments with chlorine dioxide it was decided to test ozone as a possible disinfectant and bleaching agent of yellowed and stained papers. The result of these experiments showed that ozone possesses a higher bleaching effect; however, its use as an oxidizing bleaching agent is limited to only a certain number of objects in our restoring laboratories.

Very diluted ozone allows a lightening of yellowed and stained paper and parchment without damaging the ink or the colour. These are extensively damaged when higher concentrations of ozone are necessary to remove stains. A 2 o/o concentrate of ozone has no effect on printers colour, metallic pigments, and the bromide-silver layer of photographs that are in a good condition. Printers colours in bad condition are slightly bleached by this ozone concentrate.

The strength of papers and parchments in good condition are not changed by diluted ozone; with increasing concentrations of ozone the fibres are damaged in the case of papers in bad condition and become brittle.

Ozone used as a disinfectant for books, is, however, unpractical because of its poor penetrating effect. Single leaves are disinfected and bleached

according to their strength and their surface structure.

It is to be expected that the above mentioned disadvantages can be avoided under more favourable conditions due to the variability of this system.

Résumé

Blanchiment à l'ozone

Les expériences qui ont été faites avec le bioxyde de chlore nous ont amenés à examiner la possibilité d'utiliser l'ozone pour désinfecter et blanchir des manuscrits et des oeuvres graphiques jaunies et tachés. Les résultats des expériences ont montré que l'ozone était très efficace bien que son emploi comme moyen de blanchiment par l'oxygène ne se borne qu'à certains objets dans nos ateliers de restauration.

L'emploi d'une très faible concentration d'ozone éclaircit légèrement les papiers et parchemins jaunies sans détériorer ni l'encre ni la couleur. L'emploi de plus fortes concentrations d'ozone pour enlever des taches entraînent une profonde détérioration des couleurs et de l'encre. La couleur à imprimer noire, les couleurs métalliques et la couche de bromure d'argent, si elles sont dans un bon état de conservation, résistent bien à des concentrations allant jusqu'à 2 o/o, l'ozone à cette concentration provoque un léger blanchiment de la couleur à imprimer si son état de conservation est mauvais.

La solidité du papier et du parchemin bien conservés ne se modifie pas sous l'action de l'ozone à basse concentration. Lorsqu'on augmente la concentration, l'ozone attaque les fibres du papier et si celui-ci est dans un mauvais état de conservation il devient alors sec et cassant.

L'ozone agissant peu en profondeur, on ne peut l'utiliser pour la désinfection de livres. On désinfecte et on blanchit chaque feuille imprimée en particulier selon sa résistance et la nature de sa surface.

La richesse de ce système laisse espérer qu'on pourra en éliminer les inconvénients cités en créant de meilleures conditions de réaction.