

# Chemie macht müde Krieger munter

Sie gilt als bisher größter archäologischer Fund: die chinesische Terrakotta-Armee aus dem Grabmal des 210 v. Chr. verstorbenen ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi. Nach 2200 Jahren im feuchten Erdreich verlieren die ursprünglich bunten, lebensecht bemalten Figuren jedoch bald nach der Ausgrabung ihre Farben. Die Festigung der Farbmassen erwies sich als ungewöhnlich schwierig, etablierte Methoden scheiterten. Chemiker mussten ein neues, maßgeschneidertes Verfahren entwickeln. Aber auch weniger spektakuläre Rettungsaktionen wie die Konservierung alter Buchbestände und Kunstwerke sind ohne das Know-how der modernen Chemie chancenlos.

Bei Brunnenbauarbeiten in Lintong, 30 km östlich von der Provinzhauptstadt Xi'an, wurden 1974 Terrakottafragmente entdeckt – die ersten Teile der chinesischen Terrakotta-Armee. Allein in den jetzigen Ausgrabungsstätten werden 7000 bis 8000 Einzelfiguren vermutet, weitere, Ende 2002 entdeckte Fundstätten sollen die bekannten sogar erheblich übertreffen. Inzwischen sind mehr als 1500 der lebensgroßen Krieger ausgegraben. Auch Tiere und komplette Streitwagen mit Pferden sind unter den Funden. Leider ist die wunderschöne Bemalung dieses archäologischen Schatzes nicht haltbar. Die Lackgrundierung reißt, löst sich ab, rollt sich zusammen und fällt ab, sobald die relative Luftfeuchtigkeit unter 84 % sinkt. Damit geht natürlich auch die darüber liegende farbige Pigmentschicht verloren, und was übrig bleibt, sind nur noch Rohlinge. Die Restauratoren standen vor einer riesigen Herausforderung, denn konventionelle Verfahren zur Festigung von Farbmassen konnten das Ablösen der Schichten nicht stoppen.

## Farben ade?

Schnell war klar, dass das besondere Schicksal der Tonkrieger mit Schuld an dem Dilemma hatte: Bald nach dem Tod von Qin Shihuangdi waren bei Aufständen nicht nur die Waffen der Tonkrieger geraubt worden, sondern auch die holzverstreute unterirdische Anlage in Brand gesteckt worden. Die Decke stürzte ein und begrub die Figuren unter der darüber aufgeschütteten Löß-Lehm-Schicht. Die Vorschädigung durch die Hitze während des Brandes und die mehr als 2000 Jahre in einem wassergesättigten Lößboden hinterließen natürlich ihre Spuren. Kein Wunder, dass die Lackgrundierung Schaden litt.

Hauptbestandteil der Grundierung ist der so genannte Qi-Lack, der aus dem Saft des Lackbaumes gewonnen wird und wahrscheinlich Zusätze wie Reiskleister enthielt, wie Analysen ergaben. Beim Aushärten an der Luft vernetzen die Bestandteile unter Einwirkung eines Enzyms zu einer glatten braunschwarzen



Lackschicht, die unseren Phenol-Harzen ähnelt. Pech für die Restauratoren: Qi-Lack ist weder in Wasser noch in einem organischen Lösungsmittel löslich. Dazu kommt die besonders feine Porenstruktur des wassergesättigten Lacks. Die sonst zur Stabilisierung von Farbfassungen üblichen Polymere können nicht eindringen.

## Eine Spezialbehandlung für Tonkrieger

Heinz Langhals, der 2002 während eines Forschungsaufenthalts am Bingmayong-Museum in China mit der Problematik konfrontiert wurde, war schnell klar: Ein völlig neues Verfahren musste her. Die Methode, die der Chemiker und sein Team an der Universität München entwickelte, basiert auf Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), einem gängigen Monomer (Baustein) bei der Kunststoff-Herstellung. Es ist wasserlöslich, sodass es direkt auf die ausgegrabenen, noch feuchten Terrakotta-Fragmente aufgetra-

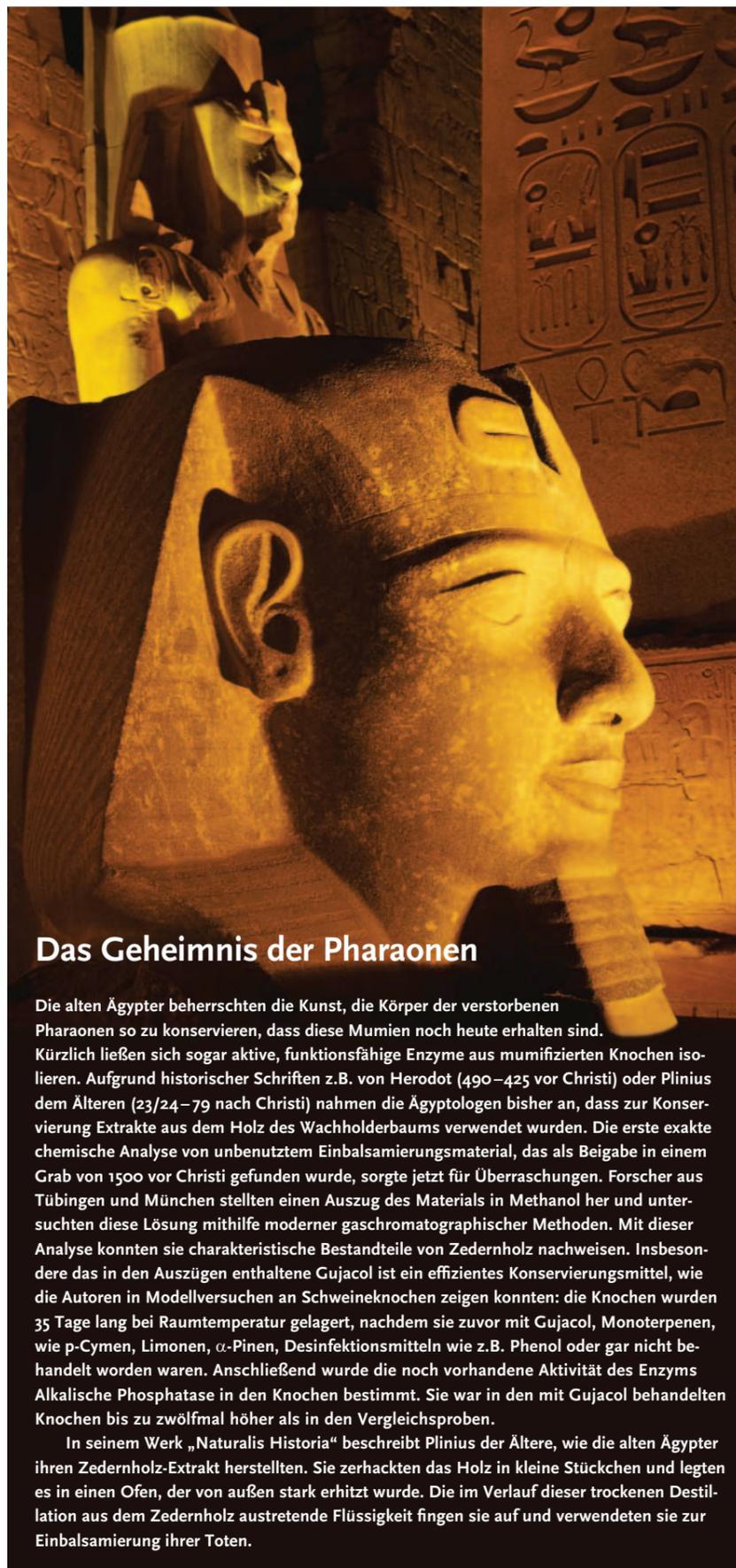
gen werden kann. Anschließend muss es ausgehärtet werden; dabei vernetzen die Monomere zu einem Polymer, das den Lack stabilisiert.

Allerdings erwies sich auch der Härtingsprozess als problematisch, denn gängige ionische Polymerisationsverfahren sind wegen des hohen Wassergehaltes des Materials nicht anwendbar. Auch eine Härtung mit UV-Strahlen funktioniert nicht, da der Lack lichtundurchlässig ist. Als Ausweg blieb die Härtung durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen ( $\beta$ -Strahlen) aus einem Elektronenbeschleuniger. Sie gehen glatt durch die Lackschicht hindurch und werden an der Terrakotta gestoppt. So soll es auch sein, denn auf diese Weise setzt die Vernetzung an der für das Haftvermögen wichtigen Terrakotta-Lack-Grenzschicht verstärkt ein und schreitet in Richtung Oberfläche fort. An der Grenze zur umgebenden Luft wird die Reaktion dann durch Sauerstoff gestoppt. Dadurch wird die Oberfläche nicht glänzend – was den naturgetreuen Eindruck der Tonkrieger

Die Terrakotta-Armee ist Teil einer riesigen Grabanlage in China. Die Bauarbeiten haben nach heutigem Wissen 246 v. Chr. begonnen, etwa 38 Jahre gedauert und zum Höhepunkt der Bautätigkeit etwa 700.000 Menschen beschäftigt. Die Grabanlage ist das einzige Kulturdenkmal Chinas, das auf der Liste des Weltkulturerbes der UNESCO steht.

## 19:37 – Verpasst!

Jetzt ist mir diese U-Bahn doch gerade vor der Nase weggefahren! Na, macht nichts, die nächste kommt ja in fünf Minuten. Aber ich mag es einfach nicht, wenn ich auf diesen ungemütlichen Bahnsteigen herumstehen muss. Was hängt denn da für ein Plakat? Die Ausstellung in der Kunsthalle ist wegen des großen Andrangs nochmals um 14 Tage verlängert worden. Dann sollte ich sie mir vielleicht doch noch anschauen. Ich könnte ja am Sonntag hingehen, da habe ich noch nichts vor.



## Das Geheimnis der Pharaonen

Die alten Ägypter beherrschten die Kunst, die Körper der verstorbenen Pharaonen so zu konservieren, dass diese Mumien noch heute erhalten sind. Kürzlich ließen sich sogar aktive, funktionsfähige Enzyme aus mumifizierten Knochen isolieren. Aufgrund historischer Schriften z.B. von Herodot (490–425 vor Christi) oder Plinius dem Älteren (23/24–79 nach Christi) nahmen die Ägyptologen bisher an, dass zur Konservierung Extrakte aus dem Holz des Wachholderbaums verwendet wurden. Die erste exakte chemische Analyse von unbenutztem Einbalsamierungsmaterial, das als Beigabe in einem Grab von 1500 vor Christi gefunden wurde, sorgte jetzt für Überraschungen. Forscher aus Tübingen und München stellten einen Auszug des Materials in Methanol her und untersuchten diese Lösung mithilfe moderner gaschromatographischer Methoden. Mit dieser Analyse konnten sie charakteristische Bestandteile von Zedernholz nachweisen. Insbesondere das in den Auszügen enthaltene Gujacol ist ein effizientes Konservierungsmittel, wie die Autoren in Modellversuchen an Schweineknöcheln zeigen konnten: die Knochen wurden 35 Tage lang bei Raumtemperatur gelagert, nachdem sie zuvor mit Gujacol, Monoterpenen, wie p-Cymen, Limonen,  $\alpha$ -Pinen, Desinfektionsmitteln wie z.B. Phenol oder gar nicht behandelt worden waren. Anschließend wurde die noch vorhandene Aktivität des Enzyms Alkalische Phosphatase in den Knochen bestimmt. Sie war in den mit Gujacol behandelten Knochen bis zu zwölfmal höher als in den Vergleichsproben.

In seinem Werk „Naturalis Historia“ beschreibt Plinius der Ältere, wie die alten Ägypter ihren Zedernholz-Extrakt herstellten. Sie zerhackten das Holz in kleine Stückchen und legten es in einen Ofen, der von außen stark erhitzt wurde. Die im Verlauf dieser trockenen Destillation aus dem Zedernholz austretende Flüssigkeit fingen sie auf und verwendeten sie zur Einbalsamierung ihrer Toten.

sehr stören würde. Wenn die Elektronen an der Terrakotta abgebremst werden, wird ihre Energie frei, in Form von Röntgenstrahlung. Dieser Nebeneffekt ist eine feine Sache, denn diese so genannte Röntgenbremsstrahlung tötet Mikroorganismen und Pilze in den Fragmenten ab, die den Lack langsam anfressen könnten.

Das gehärtete Polymer ist ausgesprochen beständig, und die Farbpigmente werden durch die Behandlung nicht beeinträchtigt. Das maßgeschneiderte Verfahren verspricht, die Methode der Wahl für eine dauerhafte Konservierung der Farbfassungen der Terrakotta-Armee zu werden. Fragment für Fragment können die Scherben gefestigt und dann wie ein 3-D-Puzzle zusammengesetzt werden. Eine mühsame, aber lohnende Arbeit!

## Rettung für Bücher

Viel Arbeit erwartet Restauratoren auch an anderer Stelle, etwa in Bibliotheken und Archiven, wo Abertausende von Büchern ein trauriges Schicksal erleiden werden, wenn sich niemand ihrer annimmt.

Es ist immer spektakulär, wenn Bücher und andere papierne Schriftstücke von Feuer oder Flutkatastrophen zerstört werden. Einen insgesamt weitaus bedeutsameren Schaden richtet aber der permanente, schleichende Zerfall wertvoller alter Druckwerke durch darin hausende Insekten und Mikroorganismen, säurehaltiges Papier, aggressive Tinten und ungünstige Umwelteinflüsse an. Braun, brüchig und wie angefressen sehen solche Bücher aus. Diese Schäden gilt es zu stoppen und – wo bereits fortgeschritten – so weit wie möglich wieder auszubessern. Die moderne Chemie leistet dabei wichtige Dienste, angefangen bei der Analyse der genauen Zusammensetzung der verwendeten Materialien wie Papier, Tinte und Druckfarben. Die zentralen Fragen lauten: Was geht chemisch beim Abbauprozess vor sich, der die Schriftstücke zerstört hat oder bedroht? Und wie ist er zu stoppen? Eine geplante Konservierungs- oder Restaurierungsstrategie kann und muss zuvor im Labor simuliert werden, damit es später keine bösen Überraschungen gibt.

## Angenagt vom Zahn der Zeit

Größter Albtraum von Bibliothekaren ist der Papierabbau durch Säure, die herstellungsbedingt in Papier des neunzehnten



Durch Wasser und Schimmel stark geschädigter Lederband.

und zwanzigsten Jahrhunderts enthalten ist. Beim Papier des Mittelalters wurde den Textilfasern nach dem Trocknen ein Leim aus ausgekochten Knochen beigegeben. Ein solches Papier ist alkalisch – und bei geeigneter Lagerung fast unbegrenzt haltbar. Mitte des neunzehnten Jahrhunderts entdeckte man dann Holz als Rohstoff und führte die Harz-Alaun-Leimung ein. Da Alaun (Aluminiumsulfat) schwach sauer reagiert, spalten die Protonen nach und nach die langen Celluloseketten des Papierrohstoffs Holz in Bruchstücke. Säurehaltiges Papier wird langsam aber sicher braun und brüchig und zerfällt schließlich zu Staub. Dieser Prozess lässt sich nur durch Entsäuern stoppen. Dazu wird das betroffene Schriftstück oder Druckwerk meist mit einer wässrigen Lösung von Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonat neutralisiert. Mittlerweile wurde auch eine Reihe von anderen Konservierungsmethoden entwickelt.

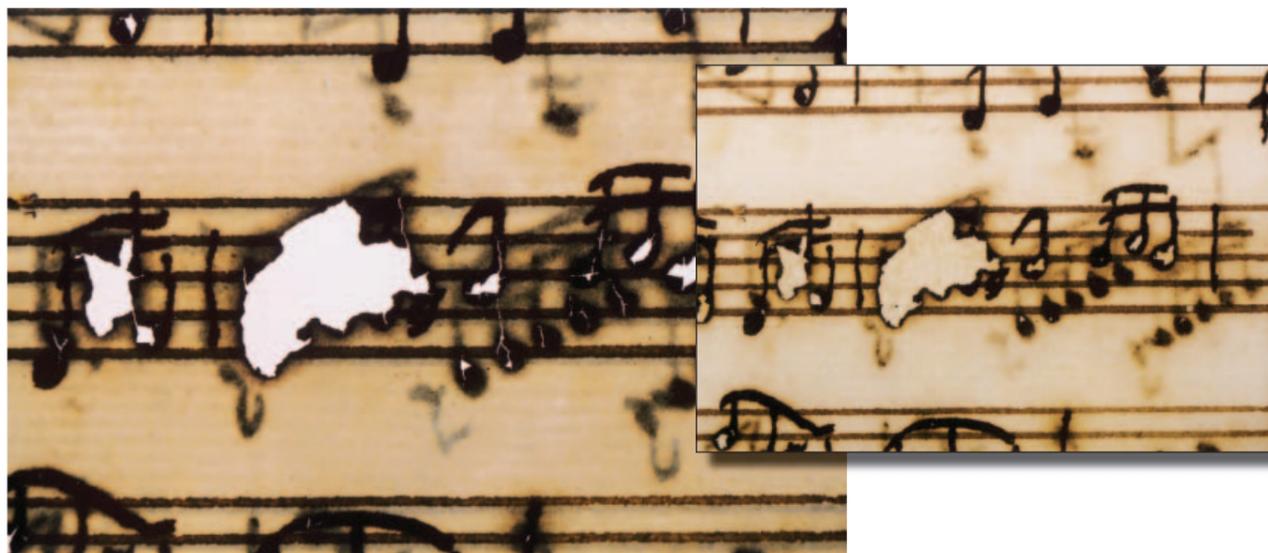
Schlimm wirkt sich auch der Tintenfraß aus, der vor allem seit der breiten Verwendung von Eisengallustinte im siebzehnten Jahrhundert an Schriftstücken nagt. Bekanntes Beispiel sind Notenblätter von Johann Sebastian Bach. Regelrechte Löcher haben die dicken Viertelnoten hier in das Papier gefressen. Zu den Ausgangsstoffen zur Herstellung von Eisengallustinte, aber auch anderer Tinten, gehörte Eisensulfat (Eisenvitriol). In Verbindung mit Luftsauerstoff wird das Eisenion oxidiert, das dann mit der Gerbsäure der Tinte einen schwarzen, unlöslichen Eisengallatkomplex bildet. Aber nicht alles Eisenvitriol reagiert ab. Im Laufe der Zeit kann noch in der Tinte

enthaltenes Eisenvitriol mit Sauerstoff und Wasser aus der Luft reagieren. Dabei entsteht Schwefelsäure. Die Eisenionen im Eisenvitriol katalysieren außerdem die Bildung von freien Peroxid-Radikalen. Radikale und Säure spalten die langkettigen Moleküle der Papierfasern (Cellulose und Kollagen) zu kurzen Kettenbruchstücken und verändern so die mechanischen Eigenschaften des Papiers. Einzelne Buchstaben, ja sogar ganze Worte oder Zeilen können herausbrechen. Abhilfe schaffen eine Entsäuerung und die Behandlung mit Phytaten, Verbindungen, die in vielen Pflanzen vorkommen und dort der Speicherung von Phosphat dienen. Die Phytate schließen Eisenionen in einer Komplexverbindung ein. Ein Teil des komplexierten Eisens wird bei der Behandlung herausgewaschen, der verbleibende Anteil ist in dieser Form unschädlich.

Problem bei vielen der notwendigen Nassbehandlungen ist, dass Farben und Stempel auslaufen können. Hier hat sich die Fixierung mit Cyclododekan, einem ringförmigen Kohlenwasserstoff aus zwölf Kohlenstoffatomen, als Methode der Wahl erwiesen. Der wasserabweisende Stoff wird als wachsartige Schmelze aufgetragen. Später verflüchtigt sich die Schutzschicht wieder – rückstandsfrei. Eine Alternative sind Komplexbildner, die die Farben in einem wasserunlöslichen Komplex binden und so fixieren. Selbst das Wässern von handgezeichneten, kolorierten Karten ist dann ohne Auslaufen der Farben möglich.



Blick in eine Restaurierungswerkstatt.



**Weihnachtsoratorium von Johann Sebastian Bach** – Ausbrüche im Notenschriftbild durch Tintenfraß.

**Kleines Bild:** Nach der Restaurierung durch manuelles Paperspalten.

### Papier spalten

Besonders übel zugerichtete, aber wertvolle Exemplare lassen sich oft durch das Paperspaltverfahren restaurieren. Das ist aufwändig und teuer und geht nur Blatt für Blatt, ist hinterher dafür aber praktisch nicht zu sehen. Um fehlende Stellen in einem Dokument auszubessern, wird die Seite beim so genannten Anfasern durch neu geschöpftes Papier ergänzt und dann beidseitig mit gelatinebeschichteten Trägerpapieren belegt. Ganz vorsichtig wird nun das hauchdünne Blatt gespalten. Vorder- und Rückseite hängen nur noch an einem schmalen Rand zusammen und werden auseinandergelappt. Dazwischen wird ein stützendes Kernblatt eingefügt. Nach dem Zusammenfügen muss die Gelatine spurlos wieder entfernt werden. Dazu nimmt man Gelatine-abbaubende Enzyme. Leider lassen sich diese nicht vollständig wieder herunterwaschen, und so kann ihre Aktivität noch jahrelang erhalten bleiben. Im trockenen Zustand passiert zwar nichts, doch bei Feuchtigkeit wird das Papier abgebaut. Eine neu entwickelte Methode arbeitet mit Enzymen, die auf sehr haltbares Polyestermaterial aufgebracht und dort chemisch fest gebunden wurden. So können sie nicht am Papier haften bleiben.

### Bewohner loswerden

Bakterien, Schimmelpilzen und Insekten, die in den wertvollen Druckwerken hausen, kann man durch Bestrahlung mit Gamma-Strahlen, Einfrieren und Begasen mit Ethylenoxid zu Leibe rücken.

Diese Prozeduren sind jedoch nicht für alle Materialien geeignet. Ledereinbände etwa vertragen die Ethylenoxid-Behandlung gar nicht gut. In vielen Fällen ist auch Sauerstoffentzug eine wirksame Waffe gegen Parasiten. Dazu werden die Objekte längere Zeit in einer Atmosphäre aus Stickstoff oder Argon gehalten oder in Gegenwart eines Sauerstoff-Absorbers gasdicht in Folien eingeschweißt.

Um die Bücher auch langfristig frei von Schimmel und Insekten zu halten, können sie in gasdichten Vitrinen mit einem speziellen Sauerstoff-Adsorber ausgestellt werden. Der Adsorber ist ein Säckchen mit feinem, leicht schwefelhaltigem, mit Salz überzogenem Eisenpulver. Das Eisen bindet den Sauerstoff, dabei entstehen Eisenoxide, also Rost. Besonders gut funktioniert das in feuchter, salzhaltiger Atmosphäre, daher der Überzug aus Salz. Als Wasservorrat dient ein Zeolith (ein Tonmineral), der eine gesättigte Kochsalzlösung enthält. Ein 10x10 cm großes Säckchen kann den Sauerstoff von 10 Liter Luft aufnehmen und den Sauerstoffgehalt auf unter 0,01 % absenken, wenn der Behälter absolut luftdicht verschlossen ist. Alternativ gibt es Adsorber, die ungesättigte organische Komponenten zum Binden von Sauerstoff, Kieselgur, Polyethylen, gelöschten Kalk (Calciumhydroxid) und Aktivkohle enthalten. Diese Variante nimmt gleichzeitig die Luftfeuchtigkeit und Luftschadstoffe wie Schwefel- und Stickoxide auf – für ein langes Leben von Büchern und anderen Kunstgegenständen.



**Der Brotkäfer (*Stegobium paniceum*)** ist der Allesfresser unter den Vorratsschädlingen, weil er ein großes Spektrum pflanzlicher und tierischer Produkte befällt. Neben Backwaren verzehrt er auch Suppenwürfel, Schokolade, Tiernahrung, Trockenfisch, und sogar Chiligewürz ist vor ihm nicht sicher. Außerdem werden Verpackungsmaterialien wie Papier oder Pappe zerfressen, so dass er auch vor alten Druckwerken nicht Halt macht. Er ist rostbraun gefärbt und wird bis zu 3 mm lang. Die erwachsenen Käfer werden 1–2 Monate alt.

## Nanoteilchen für Fresken

Wenn Michelangelo und seine Zeitgenossen das geahnt hätten... Ihre Technik, Farben direkt auf den feuchten Putz einer Wand aufzutragen, schien damals genial, die Farbpigmente hafteten wunderbar. Der Putz bestand im allgemeinen aus Sand und gebranntem Kalk (Calciumoxid, CaO), der sich bei Kontakt mit Wasser zu gelöschtem Kalk (Calciumhydroxid, Ca(OH)<sub>2</sub>) umsetzt. Beim Trocknen reagiert gelöschter Kalk mit dem Kohlendioxid der Luft zu Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>), einer Verbindung von gipsartiger Konsistenz, die die Farbe fest bindet. Aber leider nicht für immer: Heute bröckelt und blättert die oberste Schicht all der herrlichen Fresken langsam ab.

Hilfe für die mittelalterlichen Fresken kommt nun von Forschern aus Florenz. Mit einer Art Nano-Klebstoff aus Kalk pappen sie die Farbschichten wieder fest an die Wand. Das Fresko „Gli Angeli Musicanti“ in der Florentiner Kathedrale Santa Maria del Fiore, das Santi di Tito im sechzehnten Jahrhundert malte, konnten sie so bereits retten. Weitere Kandidaten werden sicherlich bald folgen. Und das geht so: In Alkohol gelöste Calciumhydroxid-Kriställchen werden auf die abblätternden Schichten aufgetragen. Wenn der Alkohol verdunstet, nehmen die Kristalle Wasser und Kohlendioxid auf, reagieren zu Calciumcarbonat und wachsen mit dem Calciumcarbonat der Farbschicht und des Verputzes zusammen. Mit gewöhnlichen Kalk-Kristallen funktioniert das allerdings nicht. Die sind viel zu groß, um tief genug in die Ritzen der Farbschicht einzudringen. Das können nur Nanopartikel (siehe Kapitel „Klein, kleiner, nano“). Die plättchenförmigen Winzlinge der florentiner Forscher sind mit ihren 100 bis 250 Nanometern Durchmesser zudem leicht genug, um nicht aus der Lösung auszufallen, eine Unart, zu der „normales“ Calciumhydroxid neigt. Klein und flach wie die „Nanos“ sind, können sie außerdem effizienter Wasser aufnehmen, was die Umwandlung zu Calciumcarbonat erleichtert.



## Zartfühlende Behandlung für Gemälde

Wertvolle Gemälde können übermalt oder durch einen vergilbten oder fleckigen Firnis, wie die oberste Schutzschicht genannt wird, verunstaltet sein. Beim dann notwendigen Ablösen des Firnis mit den üblichen organischen Reinigungsmitteln besteht immer die Gefahr, die darunter liegende Farbschicht zu ruinieren. An der Universität Tübingen wurde ein Verfahren entwickelt, das schonender mit den Kunstwerken umgeht. Gealterte Ölfirnisse, so die Erkenntnis, sind chemisch gesehen eine Art Polyester und lassen sich durch eine stark alkalische Behandlung in kleine wasserlösliche Bruchstücke spalten. Als Base verwenden die Tübinger Rubidiumhydroxid, das in einem hochmolekularen Polyethylenglycol gelöst wird. Diese langen Polymerketten bestehen aus einer sich wiederholenden Folge von je zwei Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom, ein Aufbau, der dem von Kronenethern ähnelt. Und ähnlich wie bei Kronenethern nehmen mehrere Sauerstoffatome der Polyethylenglycol-Kette die Rubidiumionen fest in die Zange. Diese Komplexe sind zu groß, um in tiefer liegende Malschichten einzudringen. So erfolgt der Abbau des Firnis langsam und von der Oberfläche her. Da die Flüssigkeit außerdem sehr zähflüssig ist und sich die entstehenden kleineren Bruchstücke darin nur langsam fortbewegen, kann der Restaurator das Abtragen der Schicht durch langsames oder schnelles Bewegen der Reaktionslösung steuern, etwa durch Abrollen mit Wattestäbchen oder mit einem Spachtel.



**Firnisabnahme** von einem Ölgemälde aus dem 17. Jahrhundert mit der kronenetherartigen Verbindung Rubidiumhydroxid/Polyethylenglycol. Die mikroskopische Kontrolle des gereinigten Bereichs ergab keine erkennbare Änderung auf der Maloberfläche.