

## Identifizierung von Abbauprodukten der Zellulose in mit Kupferpigmenten illuminierten Graphiken

Kurze Mitteilung

Gerhard Banik<sup>a</sup> und Herbert Stachelberger<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Farbenlehre und Farbenchemie, Akademie der bildenden Künste, A-1010 Wien, Österreich

<sup>b</sup> Institut für Angewandte Botanik, Technische Mikroskopie und Organische Rohstofflehre, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Received 12 November 1981. Accepted 22 December 1981)

### *Identification of Degradation Products of Cellulose in Manuscripts Illuminated by Copper-Containing Pigments (Short Communication)*

Degradation products of cellulose resulting from *Fehling's* reaction in the course of paper destruction by copper-containing pigments have been detected in aqueous eluates of pigment-damaged areas of illuminated manuscripts by GLC of *O*-trimethylsilylaldonic acid trimethylsilyl esters.

(*Keywords:* Cellulose, degradation; Cu-containing pigments; *Fehling's* reaction; Pigments, degradation)

Kupferhaltige Grünpigmente waren bedeutende Malmittel in der manuellen Graphik. Als Pigmente wurden vor allem Grünspan, Malachit, aber auch basische Kupferchloride verwendet<sup>1</sup>. Diese Kupferverbindungen verursachen einen Abbauprozess des Papiers, dessen Chemismus bisher nicht geklärt werden konnte und der ein weltweit akutes Problem für graphische Sammlungen darstellt. Dieses Phänomen manifestiert sich in einem Abbau von Pigment und Papierträger, wobei Braunfärbung des Papiers und Versprödung durch weitgehende Depolymerisation der Zellulose eintritt. Die Reaktionsfähigkeit von Kupfer-Ionen gegenüber Zellulose ist bereits von *Michie* und *Neale*<sup>2</sup> untersucht worden. Es wurde festgestellt, daß im Falle der Anwesenheit geringster Spuren von Alkali die degradierende Wirkung von Kupfer-Ionen auf Zellulose außerordentlich beschleunigt wird. Es handelt sich dabei nicht um einen photokatalytischen Effekt, da die Reaktion auch ohne Licht fortschreitet.

In den bisherigen Untersuchungen an originalen Papierproben konnte sowohl der Abbau des Pigmentes als auch der Zellulose nachgewiesen werden. Restliche Pigmentkörper auf der Papieroberfläche weisen nur mehr einen geringen Kupfergehalt auf und der Polymerisationsgrad der Zellulose liegt zwischen 50 und 70<sup>3,4</sup>. Darüber hinaus enthalten die Papierfasern relativ große Mengen an Kupfer in der Größenordnung von 8 bis 10%. Durch mikrochemische Tests konnte der Nachweis erbracht werden, daß in allen degradierten Papierproben Kupfer(I) neben Kupfer(II) anwesend ist<sup>4</sup>. Für die Reaktion von Kupfer(II)-Verbindungen mit Kohlenhydraten scheinen zwei Mechanismen von Bedeutung zu sein:

1. Kupferazetate (*pH*-Wert der gesättigten Lösung 4,6) vermögen Kohlenhydrate unter Reduktion der Kupferverbindung oxidativ abzubauen<sup>5</sup>.

2. Im alkalischen Milieu reagieren Kupfer(II)-Verbindungen mit reduzierenden Kohlenhydraten, wobei als Hauptumsetzungsprodukte diverse Zuckersäuren sowie Cu<sub>2</sub>O entstehen (*Fehlingsche* Reaktion)<sup>6</sup>.

An Hand von Simulationsversuchen konnte gezeigt werden, daß bei Einstellung des entsprechenden Milieus in Gegenwart von Kupfer(II) beide Reaktionen mit Zellulose ablaufen können.

Zur Klärung der Frage, welche Mechanismen in mit Kupferpigmenten bemalten Graphiken abgelaufen sind, wurden aus einem graphischen Werk des 16. Jahrhunderts (Kostümbuch des Abraham de Bruyn, 1578, Theatersammlung der Österreichischen Nationalbibliothek, 622.191-C Rara) aus degradierten Stellen Papierproben entnommen. Diese Proben wurden mit dest. H<sub>2</sub>O bei 50 °C zwei Stunden lang eluiert und die Eluate in Anlehnung an die von *Scherz*<sup>6</sup> beschriebene Methode zur gaschromatischen Identifizierung der Reaktionsprodukte der *Fehlingschen* Reaktion aufgearbeitet.

Nach Ansäuern mit Eisessig auf *pH* 4,8 wurden die Eluate über einen Kationenaustauscher (Dowex 50 W × 8, 200—400 mesh) von Kupfer befreit. Die Entfernung der Essigsäure erfolgte durch mehrfaches Eindampfen der klaren Lösung im Wasserstrahlvakuum. Der Trockenrückstand wurde sodann mit *n*/10 NaOH versetzt und zur Herstellung der Na-Salze der Säurelaktone ein *pH*-Wert von 9,0 eingestellt. Nach 12stündiger Reaktionszeit wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand zur Herstellung der *O*-Trimethylsilylaldonsäuretrimethylsilylester mit einem Gemisch von 0,2 ml Trimethylchlorosilan, 0,2 ml *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid und 0,2 ml Pyridin zur Reaktion gebracht. Die Analyse der *O*-Trimethylsilylderivate erfolgte in einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen Modell 900. Trennbedingungen: 2,5% OV-17 auf Chromosorb G, 1,8 m Stahlsäule (D<sub>i</sub> 3,2 mm), Trägergasfluß 25 ml Stickstoff/min, Temperaturprogramm 80—200 °C ( $\Delta T$  4°/min). Die Zuordnung der Substanzpeaks erfolgte durch Vergleich mit Standardsubstanzen.

Arabonsäure, Ribonsäure-K-Salz, Ribonsäurelaktone, Glycerinsäure und Glykolsäure wurde käuflich erworben. Synthetisch hergestellt wurden Pentosemetasaccharinsäure aus *L*-Arabinose nach *Venner*<sup>7</sup> und Erythronsäure aus *D*-Erythrose nach *Clowes* und *Tollens*<sup>8</sup>.

Entsprechend der gaschromatographischen Bestimmung enthielt das Eluat Glykolsäure, Glycerinsäure, Erythronsäure, Threonsäure, 3-Desoxypentonsäuren, sowie Ribonsäure bzw. Arabonsäure. Unter den

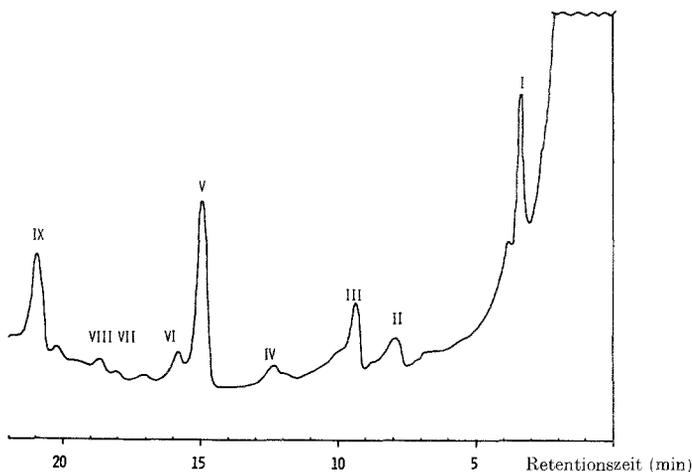


Abb. 1. Ergebnis der gaschromatographischen Trennung der *O*-Trimethylsilylaldonsäuretrimethylsilylester; *I* Glykolsäure, *II* unbekannt, *III* Glycerinsäure, *IV* unbekannt, *V* Erythronsäure, *VI* Threonsäure, *VII* und *VIII* 3-Desoxypentonsäuren, *IX* Ribonsäure und/oder Arabonsäure

Analysenbedingungen waren auf Grund ihres minimalen Unterschiedes in den Retentionszeiten Ribonsäure und Arabonsäure nicht unterscheidbar. Ameisensäure wurde direkt aus dem Vakuumdestillat des Kationenaustauschereluats nach *Krauss* und *Tampke*<sup>9</sup> nachgewiesen, die Anwesenheit von  $\text{Cu}^{1+}$  mittels 2,2'-Dichinoly (Cuproin)<sup>10</sup> im wäßrigen Auszug der untersuchten Papierproben. Nicht bestimmt wurden Verbindungen wie 2,4-Dihydroxybuttersäure, 3-Desoxyhexonsäuren, Gluconsäure, Mannonsäure und Mannose, die zwar ebenfalls bei der *Fehlingschen* Reaktion entstehen jedoch nur in sehr geringen Mengen<sup>6</sup>. Abb. 1 zeigt das erhaltene Gaschromatogramm. Mit den zu Vergleichszwecken herangezogenen Standardsubstanzen ist in den Retentionszeiten volle Übereinstimmung gegeben. Mehrere Proben von verschiedenen Seiten des Untersuchungsobjektes ergaben identische

Chromatogramme. Es scheint somit erwiesen zu sein, daß mit der von Kupferpigmenten verursachten Zerstörung von Papier eine *Fehling*-sche Abbaureaktion einhergehen kann, welche — von anderen Auswirkungen abgesehen — zur Verbräunung des Papierträgers entscheidend beitragen dürfte.

### Dank

Der Stiftung Volkswagenwerk wird für die Ermöglichung dieser Untersuchungen durch ihre finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Van't Hul-Ehrnreich E. H., Hallebeek P. B.*, A New Kind of Old Green Copper Pigments Found, ICOM-Committee for Conservation, 3rd Meeting, Madrid 1972.
- <sup>2</sup> *Michie R. I. C., Neale S. M.*, J. Textile Inst. Trans. **55**, 129 (1964).
- <sup>3</sup> *Mairinger F., Banik G., Koehler W., Stachelberger H.*, Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. **14**, 91 (1981).
- <sup>4</sup> *Banik G., Ponahlo J.*, Some Aspects Concerning Degradation Phenomena of Paper Caused by Green Copper-Containing Pigments, ICOM-Committee for Conservation, 6th Meeting, Ottawa 1981.
- <sup>5</sup> *Evans W., Nicoll W. D., Strouse G. C., Waring C. E.*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2267 (1928).
- <sup>6</sup> *Scherz H.*, Z. Lebensm. Unters. Forsch. **168**, 91 (1979).
- <sup>7</sup> *Venner H.*, Chem. Ber. **90**, 121 (1957).
- <sup>8</sup> *Clowes G. H. A., Tollens B.*, Liebigs Ann. Chem. **310**, 164 (1900).
- <sup>9</sup> *Krauss F., Tampke H.*, in: Die Organische Analyse (*Bauer T. H., Moll L. H.*, Hrsg.), 4. Aufl., S. 288. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1960.
- <sup>10</sup> *Okáč A.*, Qualitative Analytische Chemie, S. 346. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1960.