

Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte	83	S. 297 - 304	Halle (Saale)	2000
--	----	--------------	---------------	------

Fettalkoholethoxylate zur Konservierung archäologischen Leders

von Heiko Breuer und Christian-Heinrich Wunderlich, Halle (Saale)

Leder gehört aufgrund seiner hervorragenden Gebrauchseigenschaften zum Bestandteil der menschlichen Kultur, soweit man sie zurückverfolgen kann. Der Grund für den universellen Einsatz des Leders ist der fibrilläre Aufbau der Fasern.

Zerlegt man eine Lederfaser in ihre Bestandteile, erhält man erst die Elementarfaser und dann die Fibrille. Die Fibrillen sind das einzig durchgehende Bauelement im Faseraufbau. Sie bleiben dabei nicht immer in der gleichen Elementarfaser zusammen, sondern trennen sich in Teilbündel, die sich dann wieder mit anderen Teilbündeln zu stärkeren Bündeln vereinen, die sich dann wieder trennen usw. Diese dreidimensionale Verwachsung der Fibrillen zu Elementarfaser und Faser sowie der Zerfall von der Faser zur Elementarfaser und Fibrille verleihen dem Leder seine außergewöhnlich hohe Elastizität und Reißfestigkeit. Die Fibrille ist aber noch nicht der kleinste Baustein der Faser. Sie selbst besteht aus den Mikrofibrillen, die sich wiederum aus kollagenen Makromolekülen, der sogenannten Tripelhelix, aufbauen (s. Abb. 1).¹

Diese Grundbausteine der Lederfaser bestehen wiederum aus Aminosäuren. Neben der Amino- und der Carboxylgruppe verfügen die einzelnen Aminosäuren über spezifische Seitenketten, die unpolar, negativ oder positiv geladen sein können. Durch die Anordnung der Aminosäuren in einer bestimmten Sequenz entstehen unpolare, positive und negative Zonen. Über die letzteren verbinden sich die Makromoleküle untereinander, und diese bestimmen auch das Reaktionsverhalten der Haut bzw. des Leders. Hier setzt schon der Gerber bei der Lederherstellung an, um durch den „Einbau“ des Gerbstoffmoleküls das Annähern der Fasern zu verhindern, wodurch ungegerbte Häute beim Trocknen hart und spröde werden (s. Abb. 2).²

Bei der Lagerung im Boden wird durch den Einfluß verschiedener Parameter nicht nur eine Entgerbung verursacht, sondern es kommt auch zum mikrobiellen Abbau des Leders (s. Abb. 3).

In Ausnahmefällen kann Leder aber durch konservierende Einflüsse auch über Jahrhunderte im Boden erhalten bleiben. Zu solchen günstigen Bedingungen zählen u. a. Sauerstoffarmut und hoher Gehalt an organischen Abbauprodukten. Besonders in den urbanen Sedimenten mittelalterlicher Siedlungen werden diese Bedingungen erfüllt.³ So gehören bei Stadtkerngrabungen Lederfunde schon zum normalen Fundspektrum.

Zwei der Kernprobleme bei der Konservierung solcher Lederobjekte sind die Reinigung und Rückfettung. Beides ist in unmittelbarem Zusammenhang zu sehen, da erst die gründliche Entfernung der Verunreinigungen bis in den Feinaufbau der Lederfaser die Rückfettung, die das Verleimen der Lederfasern beim Austrocknen verhindern soll, möglich macht. Die einfachste Art der Lederreinigung ist das Abspülen unter fließendem Wasser. Da auf diese Art aber nur die aufliegenden Verunreinigungen entfernt werden, ist das Ergebnis recht unbefriedigend.

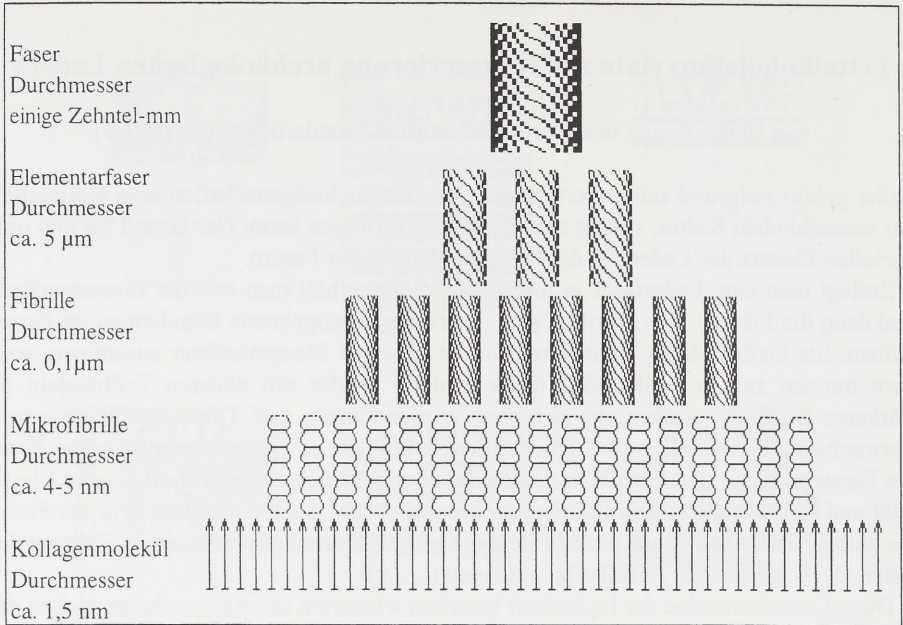
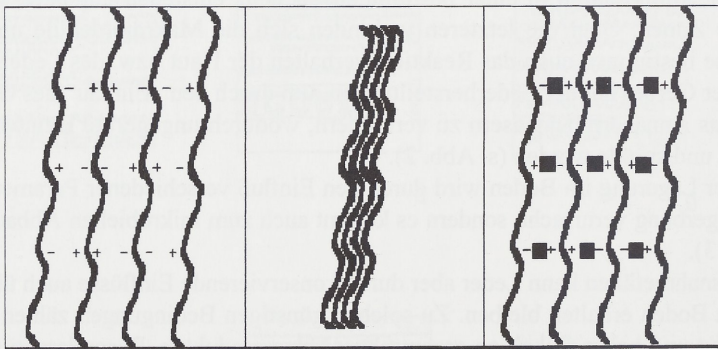
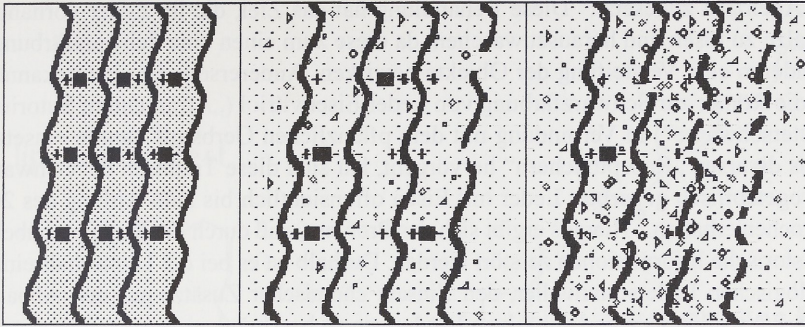


Abb. 1: Organisationsprinzip der Lederfaser



<p>Natürlicher Zustand im lebenden Organismus, die Faserzwischenräume werden von amorphen, halbflüssigen Eiweißen ausgefüllt, womit eine hohe Beweglichkeit der Fasern zueinander gewährleistet wird</p>	<p>Annäherung der Fasern in der ausgetrockneten Haut (Verleimung)</p>	<p>Die bei der Gerbung eingebauten Gerbstoffmoleküle dienen als Abstandhalter zwischen den morphologischen Gebilden des Leders (vom Kollagenmolekül bis zur Elementarfaser)</p>
--	---	---

Abb. 2: Schematisierte Darstellung des Verleimens und des Gerbefeffektes



<p>Beim intakten Leder sind die Fasern miteinander vernetzt, nach der Gerbung eingebrachtes Fett verbessert die Beweglichkeit der Fasern zueinander</p>	<p>Im Boden sind die Lederfasern durch das Wasser gequollen, Gerbstoffe werden ausgelaugt und Verunreinigungen dringen bis in den Feinaufbau der Lederfaser vor</p>	<p>Mit der fortschreitenden Entgerbung geht die mikrobielle Zerstörung der Lederfaser einher, bestimmte Verunreinigungen, wie z. B. Eisensalze, reichern sich im Leder an</p>
---	---	---

Abb. 3: Schema des Abbauprozesses von Leder im Boden

Deshalb machte man sich schon 1954 Gedanken, um die mineralischen Verunreinigungen aus dem Inneren des Leders zu entfernen.⁴ Bei der Methode nach A. Gansser-Burckhardt trinkt man das Leder dazu in einer Natriumbicarbonatlösung und danach in verdünnter Salzsäure. Die starke Entwicklung von Kohlensäure lockert die anhaftenden Teilchen, so daß diese leichter entfernt werden können. Danach wässert man gründlich, wobei Gansser-Burckhardt meint, daß eine leichte Acidität dem Leder nicht schadet.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure (selbst wenn sie sehr stark verdünnt ist) sinkt der pH-Wert aber so rapide, daß eine Schädigung des Kollagens möglich ist. Hier wäre der Gebrauch einer anderen, weniger starken Säure, z. B. Essigsäure, sicherlich günstiger.

Heute wird diese Methode kaum noch angewandt, da man mit einem unbedenklichen Ultraschallbad ebenso gute Ergebnisse erzielt. Die Reinigungswirkung wird dabei vor allem vom Ultraschall und der verwendeten Reinigungslösung bestimmt. Ultraschall pflanzt sich in flüssigen Medien in Form einer Längswelle (Longitudinalwelle) fort. Infolge des Schallwechseldruckes kommt es dabei zu Verdichtungen und Verdünnungen. Die Zugkräfte in der Sogphase der Schwingung können die Flüssigkeit zerreißen, so daß es durch Unterdruck zur Bildung von mikroskopisch kleinen Hohlräumen in der Flüssigkeit kommt. Diese sogenannten Kavitationsbläschen schlagen in der Druckphase wieder zusammen und erzeugen dadurch Druckwellen, die die mechanische Reinigungswirkung verursachen. Dabei wirkt jeder Fremdkörper im Bad, also auch die eingetauchten Objekte und sich im Bad befindende Verschmutzungen, als Kavitationskeim. Die Reinigungslösung hat vor allem die Aufgabe, die Schmutzpartikel zu unterwandern und den durch die Wirkung des Ultraschalls gelösten bzw. suspendierten Schmutz abzutransportieren. Durch chemische Zusätze kann die Wirkung der Reinigungslösung wesentlich verbessert werden. Bei der Ultraschallreinigung archäologischer Leder werden oft Stoffe

wie Komplexon III (= Dinatrium-ethylendiamintetraacetat) oder andere komplexbildende Agenzien zugesetzt.⁵ Diese Behandlung hat das Ziel, die im Leder vorhandenen Eisensalze zu lösen und herauszuwaschen, da diese zum einen eine Schwarzfärbung und zum anderen eine Versteifung der Objekte bewirken. Andererseits ist aber bekannt, daß schon die Römer zur Schwarzfärbung von Leder Eisenvitriol („Atramentum Sutorium“ = „Schusterschwärze“) in Verbindung mit dem pflanzlichen Gerbstoff Tannin einsetzten.⁶ Wie aus diversen „Rezeptbüchern“ hervorgeht, hat sich diese Tradition der Schwarzfärbung vegetabilisch gegerbter Leder mit Eisen offensichtlich bis zum Anfang des 20. Jh. ungebrochen erhalten.⁷ Hieraus ergibt sich das Problem, daß durch die Komplexonbehandlung historische Informationen zerstört werden. Deshalb ist es bei der Ultraschallreinigung archäologischen Leders sinnvoller, den Einsatz chemischer Zusätze auf den Abbau von Oberflächenspannungen und adhäsiven Bindungen zu beschränken.

Zur Konservierung von archäologischen Leder wurden bisher einerseits PEG 400 und Glycerin als Konservierungsmittel mit hydrophilen Eigenschaften eingesetzt und verwendete andererseits eine breite Palette an verschiedenen Fetten, wie Lanolin, Zedernholzöl, Klauenöl, Neutralfett und verschiedene Licker⁸ als Konservierungsmittel mit lipophilen Eigenschaften verwendet⁹. Es fehlt auch nicht an Versuchen, die Eigenschaften der Konservierungsmittel zu kombinieren, indem man das Leder z. B. erst mit PEG 400 und dann mit Licker-Fettemulsion behandelt.¹⁰ Dabei gelangen die unterschiedlichsten Lickertypen zur Anwendung. Die Arbeit mit solchen Lickeremulsionen birgt aber einige Schwierigkeiten. Licker werden von der chemischen Industrie hergestellt. Bei industriell gefertigten Produkten besteht immer die Gefahr, daß im Lauf der Zeit Bestandteile ausgewechselt und Rezepturen verändert werden. Zwar gibt es immer einen Ersatzstoff mit ähnlichen Eigenschaften, aber dieser ist auch wieder Veränderungen unterworfen.

Die Fettlicker wie auch die meisten natürlichen Fette sind nicht von einheitlicher chemischer Zusammensetzung. Es sind Gemische eines breiten Spektrums gesättigter und ungesättigter Fettsäurederivate, die naturgemäß stark in ihrer Zusammensetzung schwanken, und folglich ist deren Alterungsverhalten nicht vorhersagbar. Von vielen natürlichen Fetten ist bekannt, daß sie unter Oxidation und Molekülvergrößerung irreversibel aushärten und „verharzen“ können.

Im Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt wurde daher nach einer möglichst einheitlichen, dokumentierbaren Substanz gesucht, die die hydrophilen Eigenschaften von PEG oder Glycerin und die lipophilen Eigenschaften von Fetten und Fettlickern schon in einer einheitlichen chemischen Verbindung enthält.

Die Wahl fiel dabei auf die Fettalkoholethoxylate.¹¹ Dies sind Ether von langkettigen aliphatischen Alkoholen („Fettalkohole“) mit Polyethylenglykolen. Ihre allgemeine Formel lautet: $F-O-(CH_2-CH_2-O)_n$, wobei n je nach Produkt Werte zwischen 2 und 20 annimmt. F ist ein langkettiger, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit durchschnittlich 10 bis 20 Kohlenstoffatomen (s. Abb. 4). Fettalkoholethoxylate werden gewöhnlich als nichtionische Tenside verwendet und industriell in großem Umfang hergestellt. Die Vereinigung von lipophilen und hydrophilen Eigenschaften in einem Molekül macht Fettalkoholethoxylate auch zum idealen Konservierungsmittel für archäologisches Leder.

Gegenüber den chemisch kaum eindeutig definierten „Lickern“ und natürlichen Fetten bieten die Fettalkoholethoxylate Gewißheit darüber, daß hier chemisch relativ eindeutige und stabile Verbindungen vorliegen. Die Fettalkoholethoxylate bilden in Alkohol-Was-

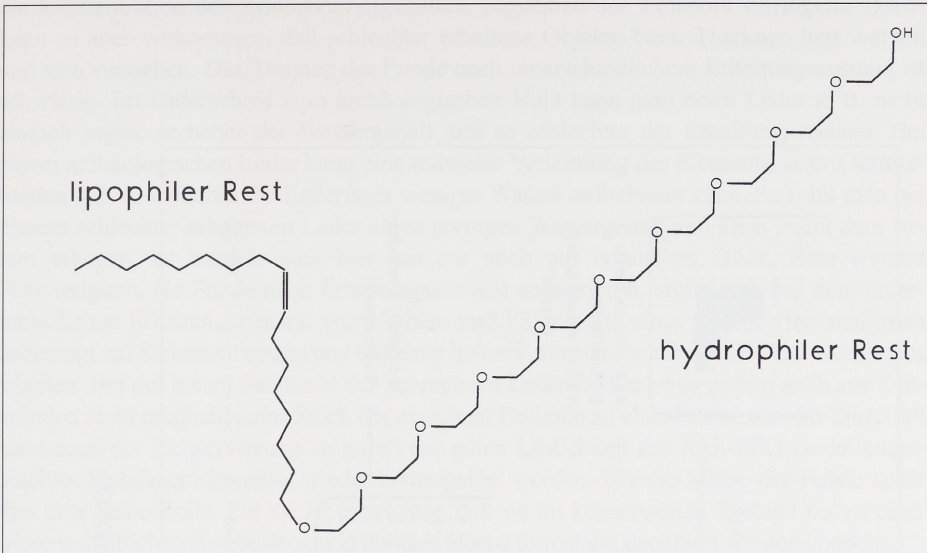


Abb. 4: Fettalkoholethoxylat: Polyoxyethylenglykoleylether mit 10 EO („Brij 96“)

ser-Gemischen echte Lösungen, während die Fettlicker nur Emulsionen bilden. Dies, verbunden mit der Tatsache, daß die Fettalkoholethoxylate oberflächenaktive Stoffe sind, scheint das Penetrationsverhalten und damit den Tränkungseffekt günstig zu beeinflussen.

In unseren Experimenten an archäologischem Leder konzentrierten wir uns vorerst auf folgende Produkte, die sich als besonders geeignet herauskristallisierten:

Genapol 0-100 = Oleylalkohol-Polyoxyethylenglykolether mit 12 Ethylenoxideinheiten
(Hersteller: Clariant, eine Tochter der Hoechst AG)

sowie das chemisch verwandte

Brij 96 = Oleylalkohol-Polyoxyethylenglykolether mit 10 Ethylenoxideinheiten
(Hersteller: ICI) (s. Abb. 4)

Als Versuchsobjekte dienten mittelalterliche Lederfunde aus der Grabung Halle/Trödel, kreisfreie Stadt Halle. Bei unseren Versuchen wurde das Leder in einer Abfolge von fünf Bädern mit Ethanol vorsichtig entwässert und gleichzeitig der Fettalkoholethoxylat(FAE)-PEG-Anteil erhöht (s. Abb. 5). Dieser setzt sich aus 1/3 FAE und 2/3 PEG 400 zusammen. Ein leichtes Walken des Leders erleichtert der Konservierungslösung das Vordringen in den Feinaufbau der Lederfaser. Zwischen Bad 2 und Bad 3 wird das Leder in der Lösung des Bades 3 für ca. 30 min im Ultraschallbad behandelt.

Bei der Ultraschallbehandlung werden am Leder anhaftende Schmutzpartikel gelockert und entfernt, dieser Prozeß wird durch die Netzmittelwirkung und „Waschaktivität“ der FAE begünstigt.

Pro Bad gingen die Verfasser von einer Tränkungsdauer von ca. zwei bis drei Tagen aus. Die fertig konservierten Objekte werden anschließend zwischen Fließpapier getrocknet. Durch die hohe Konzentration der Konservierungsstoffe PEG und FAE behalten sie auch im getrockneten Zustand einen leicht feuchten Griff. Will man dies vermeiden, muß man

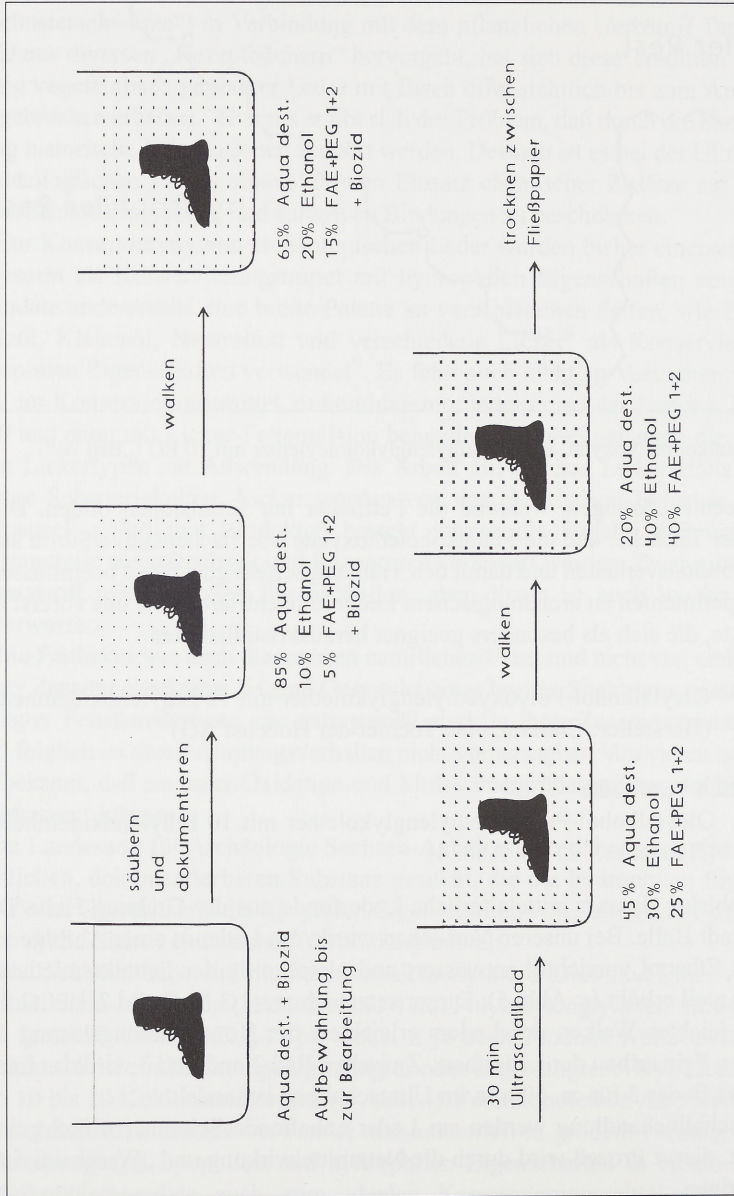


Abb. 5: Flußdiagramm Lederkonservierung mit FAE/PEG

die Konzentration des Konservierungsmittels zugunsten des Ethanols verringern. Dabei kann es aber vorkommen, daß schlechter erhaltene Objekte beim Trocknen hart werden und sich verziehen. Das Trennen der Funde nach unterschiedlichem Erhaltungszustand ist schwierig. Im Unterschied zum archäologischen Holz kann man beim Leder z. B. nicht einfach sagen: je höher der Wassergehalt, um so schlechter der Erhaltungszustand. Bei einem archäologischen Leder kann eine teilweise Verleimung der Elementarfasern stattgefunden haben, wodurch die Lederfaser weniger Wasser aufnehmen kann. So mißt man bei diesem schlechter erhaltenen Leder einen geringen Wassergehalt und kann leicht dem Irrtum erliegen, es handele sich hier um ein noch gut erhaltenes Stück. Eine weitere Schwierigkeit, die Funde nach Erhaltungszustand zu sortieren, ergibt sich aus dem unterschiedlichen Erhaltungszustand von Narben- und Fleischseite eines Leders. Hier muß man unbedingt auf Sicherheit setzen und mit einer hohen Konzentration des FAE-PEG-Gemisches arbeiten. Bei der hohen Stückzahl der geborgenen Lederobjekte ist es zudem auch aus Zeitgründen nicht möglich, jedes Stück der einzelnen Befunde zu charakterisieren. Im Einzelfall kann nach der Konservierung aufgrund der guten Löslichkeit des FAE-PEG zuviel eingebrachtes Stabilisierungsmittel wieder herausgelöst werden. Für die Masse der Funde spielt dies aber keine Rolle. Für sie ist es wichtig, daß sie im konservierten Zustand bis zu einer wissenschaftlichen Bearbeitung und darüber hinaus formstabil deponiert werden können.

Die in der Versuchsreihe konservierten Leder haben nach einem Jahr Lagerung unverändert einen Wassergehalt von ca. 12 % (bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 60 %) und einen „Fettgehalt“ von ca. 30 %, wobei die Extraktion problemlos mit Ethanol durchgeführt werden konnte. Die Schrumpfung der Objekte bei der Konservierung betrug ca. 0-2 %.

Fettalkoholethoxylate gibt es auch in anderen Molekülgrößen, bei denen die Eigenschaften des Fettsäurerestes durch kürzere Polyethylenglykolketten überwiegen. Diese sind also nicht so gut wasserträglich, so daß die Objekte vor einer Behandlung stärker entwässert werden müssen. Grundsätzlich scheint aber eine Konservierung auch mit diesen Chargen möglich. Sie sollen in folgenden Versuchsreihen auf ihre Eignung untersucht werden.

Summary

Fatty alcohol ethoxylates for the conservation of archaeological leather

The authors developed a new method for archaeological leather conservation by applying a solution of polyethylenglycol and fatty alcohol polyethoxylates in ethanol/water. The method was tested on medieval leather.

Anmerkungen

¹ Herfeld 1990, S. 125, Tab. 6

² Faber 1985

³ Sterz 1993, S. 3

⁴ Gansser-Burckhardt 1954, S. 84

⁵ Newton 1987, S. 4

⁶ Plinius, Buch XXXIV, Cap. XXXII, Sätze 123-127

⁷ Steyer 1904, S. 158 ff.

⁸ Licker ist eine Sammelbezeichnung für unterschiedliche Fettemulsionen, die mit einem geeigneten Emulgator stabilisiert werden, als auch für Emulsionen von leicht emulgierbaren Fettsäurederivaten.

- ⁹ Carlsson 1980, S. 181 ff.
¹⁰ Goedecker-Ciolek 1994, S. 107
¹¹ Fettalkoholethoxylate wurden bereits früher gelegentlich in der Lederkonservierung verwendet, hier aber nur als gering konzentriertes Detergens (Starling 1984, S. 19). Dies ist nicht zu wechseln mit dem hier vorgeschlagenem Weg, Fettalkoholethoxylate in hoher Konzentration direkt als Konservierungsmittel einzusetzen.

Literaturverzeichnis

- Carlsson, M. 1980
 Konservering af vådt arkæologisk Læder-Forskellige Metoder og Principper - Konservering og restaurering af læder, skind og pergament, Kopenhagen, S. 165-197
- Faber, K. 1985
 Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung - Bibliothek des Leders, 3, Frankfurt a. M.
- Gansser-Burckhardt, A. 1954
 Über die Herstellung des Leders im Altertum und dessen Konservierung - Das Leder 30, Darmstadt, S. 83-86
- Goedecker-Ciolek, R. 1994
 Konservierung der Beifunde einer Gletschermumie vom Ende der Steinzeit - Bekleidung - Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 9, Heft 2, Mainz, S. 105-127
- Herfeld, H. 1990
 Die tierische Haut - Bibliothek des Leders, 1, Frankfurt a. M.
- Newton, C. L. 1987
 Chemical cleaning of wet Leather - Journal of the International Institute for Conservation, Canadian Group 12, Ottawa, S. 3-8
- Plinius, C.
 C. Plinii Secundi Naturalis Historiae Libri XXXVII - neu hrsg. von Bayer, K./König, R., C. Plinii Secundi Naturalis historiae libri XXXVII, Buch XXXIV, Metallurgie, München/Zürich, 1989
- Starling, K. 1984
 The freeze-drying of leather pretreated with glyzerol - ICOM Committee for conservation, 7th Triennial Meeting, Gruppe 18, Kopenhagen, S. 19-21
- Sterz, P. 1993
 Gefriertrocknung von Naßleder - unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Technologie der Malerei an der Staatlichen Akademie der bildenden Künste Stuttgart
- Steyer, R. 1904
 Die verschiedenen Gerbverfahren und Gerbereirezepte - Berlin/Frankfurt a. M.

Abkürzungsverzeichnis

EO	Ethylenoxid
FAE	Fettalkoholethoxylat
PEG	Polyethylenglykol

Anschrift: Heiko Breuer und Dr. rer. nat. Christian-Heinrich Wunderlich, Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte Sachsen-Anhalt, Richard-Wagner-Str. 9-10, D - 06114 Halle (Saale)

Abbildungsnachweis: 1-3 H. Breuer, 4 C.-H. Wunderlich, 5 H. Breuer/C.-H. Wunderlich