

Gerhard Banik und Irene Brückle



# Papier und Wasser

Ein Lehrbuch für Restauratoren,  
Konservierungswissenschaftler  
und Papiermacher

Siegl  
München

Papier und Wasser:  
Ein Lehrbuch für Restauratoren,  
Konservierungswissenschaftler  
und Papiermacher

Leseprobe



# Papier und Wasser: Ein Lehrbuch für Restauratoren, Konservierungswissenschaftler und Papiermacher

Gerhard Banik  
Irene Brückle

*Mit Beiträgen von*  
Vincent Daniels  
Ute Henniges und Antje Potthast  
D. Steven Keller  
Joanna M. Kosek  
Reinhard Lacher und Günther Wegele  
Anthony W. Smith  
Alfred Vendl und Stefan Fischer  
Paul M. Whitmore

*Übersetzung aus dem Englischen*  
Hubert Mania

*Redaktionelle Mitarbeit*  
Sigrid Eyb-Green  
Barbara Kunze  
Antje Lomer  
Simona Weber

*Lektorat*  
Martin Thomas Pesl



Für Christopher Tahk

*den visionären Lehrer,  
der Generationen von Studenten  
die wissenschaftlichen Grundlagen  
der Restaurierung erklärte*

*und im Gedenken an*

Günther Wegele,

*der durch seine papiertechnologischen  
Kenntnisse die Bestandserhaltung  
auf eine materialtechnisch gesicherte  
Basis gestellt hat*

Titel der englischen Originalausgabe:  
Paper and Water: A Guide for Conservators  
©2011 Gerhard Banik und Irene Brückle  
Elsevier Butterworth-Heinemann

Bibliografische Information  
der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese  
Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;  
detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über  
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar

1. Auflage  
©2015 deutsche Fassung Gerhard Banik (Wien)  
und Irene Brückle (Stuttgart)  
Verlag und Vertrieb deutsche Fassung: Siegl (München)

Das Werk und seine Teile sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung  
in anderen als den gesetzlich zugelassenen Fällen bedarf der schriftlichen  
Zustimmung der Autoren Gerhard Banik und Irene Brückle.

Für Inhalt und Illustration der Beiträge sind ausschließlich die Autoren  
verantwortlich.

Alle Abbildungen ohne Quellenangabe: Gerhard Banik und Irene Brückle  
Umschlagentwurf: Hellmut G. Bomm

Grafische Gestaltung und Satz:  
Hellmut G. Bomm, Backnang, [www.hgbomm.de](http://www.hgbomm.de)

Druck:  
Druckhaus Waiblingen, Remstal Bote GmbH  
Albrecht-Villinger-Straße 10, D-71332 Waiblingen, [www.dhw.de](http://www.dhw.de)  
Gedruckt auf alterungsbeständigem, säurefreiem Papier  
gemäß DIN EN ISO 9706: 2010 (115 g/m<sup>2</sup> UPM Finesse Silk)

ISBN: 978-3-935643-56-6

Verlag Anton Siegl Fachbuchhandlung GmbH  
Kirchenstraße 7, D-81675 München, [www.siegl.de](http://www.siegl.de)

Papier und Wasser:  
Ein Lehrbuch für Restauratoren, Konservierungswissenschaftler  
und Papiermacher

Inhalt	Vorwort zur deutschen Ausgabe	xv
	Vorwort aus der Perspektive einer Restauratorin <i>Kate Colleran</i>	xvi
	Vorwort aus der Perspektive eines Konservierungswissenschaftlers <i>Jan Wouters</i>	xvii
	Einführung <i>Gerhard Banik und Irene Brückle</i>	xix
	Hinweise für LeserInnen	xxv
	Dank	xlïi
<b>1</b>	<b>Chemisch-physikalische Grundlagen</b> <i>Gerhard Banik</i>	<b>1</b>
	1.1 Aufbau von Materie: Atome, Elemente, Verbindungen	3
	1.2 Molekulare Anziehungskräfte	7
	1.3 Energie, der Antrieb chemischer Reaktionen	9
	1.4 Chemische Bindungen	11
	1.4.1 Die kovalente Bindung	12
	1.4.2 Die Ionenbindung	14
	1.5 Physikalische Wechselwirkungen	15
	1.5.1 Elektronegativität – polare Moleküle	15
	1.5.2 Die Wasserstoffbrückenbindung	17
	1.5.3 Van-der-Waals-Kräfte	19
	1.6 Kohlenstoff	19
	1.6.1 Das Modell der Hybridorbitale	19
	1.7 Ausgewählte Verbindungen des Kohlenstoffs – Glucose und Cellulose	21
	Zusammenfassung	24
	Bibliografie	25
<b>2</b>	<b>Die Eigenschaften von Wasser</b> <i>Gerhard Banik</i>	<b>27</b>
	2.1 Die Struktur des Wassermoleküls	28
	2.2 Aggregatzustände	30
	2.3 Wasser in flüssigem Zustand	32
	2.3.1 Oberflächenspannung	32
	2.3.2 Viskosität	35
	2.3.3 Flüchtigkeit	36
	2.3.4 Dampfdruck	37
	2.4 Wasser als Lösemittel	39



2.4.1	Ionische Feststoffe	39
2.4.2	Polare organische Feststoffe	41
2.4.3	Organische Flüssigkeiten – Lösemittel	43
	<i>Alkohole – Methanol und Ethanol</i>	43
	<i>Aceton</i>	44
	<i>Unpolare organische Flüssigkeiten und Gase</i>	45
2.5	Molekulare Aggregate	46
2.5.1	Die Wasseraktivität ( $a_w$ )	47
2.6	Zusammensetzung natürlicher Wasservorkommen	49
2.6.1	Wasserhärte	50
2.7	Wasseraufbereitung	53
2.7.1	Desinfektion durch ultraviolette Strahlung	54
2.7.2	Filtration	55
2.7.3	Aktivkohlefilter	55
2.7.4	Destillation	56
2.7.5	Entmineralisierung	57
2.7.6	Umkehrosmose	58
2.7.7	Gereinigtes Wasser in der Papierrestaurierung	59
	Zusammenfassung	60
	Bibliografie	61
<b>3</b>	<b>Säuren, Basen und das pH-Konzept</b>	<b>65</b>
	<i>Gerhard Banik</i>	
3.1	Die Dissoziation des Wassers – Autoprotolyse	67
3.2	Säuren und Basen	69
3.3	Das Hydroniumion ( $H_3O^+$ )	72
3.4	Relative Stärke von Säuren und Basen	73
3.5	Das pH-Konzept	76
3.6	Acidität	79
3.7	Alkalinität	80
3.8	Der pH von Salzlösungen	81
3.9	Alaun und Aluminiumsulfat in wässriger Lösung	82
3.10	Pufferlösungen – der Carbonatpuffer	84
	Zusammenfassung	85
	Bibliografie	86
<b>4</b>	<b>Struktur und Eigenschaften von trockenem und nassem Papier</b>	<b>89</b>
	<i>Irene Brückle</i>	
4.1	Cellulose	91
4.2	Sorption von Wasser durch Cellulose	96
4.2.1	»Wasserfreie« Cellulose	97
4.2.2	Monomolekulares Wasser	97
4.2.3	Multimolekulares Wasser	99
4.2.4	Kapillares (freies) Wasser	101
4.3	Gelcharakter der Cellulose	102
4.4	Strukturebenen von Papier – trocken und nass	105
4.4.1	Das Cellulosemolekül (Ebene I)	106
4.4.2	Die Mikrofibrille (Ebene II)	106
4.4.3	Lamellen (Ebene III)	108

4.4.4	Die Faser (Ebene IV)	109
4.4.5	Die Mikrostruktur von Papier (Ebene V)	112
4.4.6	Die Makrostruktur von Papier (Ebene IV)	114
4.5	Die Porosität von Papier	117
4.6	Mechanische Eigenschaften von Papier in Abhängigkeit vom Wassergehalt	120
4.7	Das Papierstrukturmodell in Anwendung	122
	Zusammenfassung	123
	Bibliografie	124
<b>5</b>	<b>Stoffaufbereitung</b>	<b>129</b>
	<i>Irene Brückle</i>	
5.1	Komponenten nativer Cellulosefasern	131
5.1.1	Hemicellulosen	132
5.1.2	Lignin	134
5.2	Aufschlussverfahren	135
5.2.1	Mechanischer Aufschluss	136
5.2.2	Chemischer Aufschluss	137
5.2.3	Stoffbleiche	139
5.3	Auswirkung des chemischen Aufschlusses auf Zellstoffe	140
5.3.1	Porosität	142
5.3.2	Chemische Reaktivität	144
5.4	Stoffmahlung	147
	Zusammenfassung	149
	Bibliografie	150
<b>6</b>	<b>Leimung von Papier</b>	<b>155</b>
	<i>Gerhard Banik, Irene Brückle, Reinhard Lacher und Günther Wegele</i>	
6.1	Leimungsverfahren	158
6.1.1	Oberflächenleimung	158
6.1.2	Weitere Techniken der Oberflächenveredelung	159
6.1.3	Stoff- oder Masseleimung	160
6.2	Oberflächenleimung mit Gelatine	161
6.2.1	Oberflächengeleimte Papiere	164
6.3	Masseleimung mit Harz	167
6.3.1	Harzseifen	167
6.3.2	Harzdispersionen	170
6.3.3	Harzgeleimte Papiere	171
6.3.4	Self-Sizing	174
6.3.5	Abbau der Harzleimung	174
6.4	Masseleimung mit Alkylketendimer (AKD) oder Alkylenbernsteinsäureanhydrid (ASA)	174
6.4.1	AKD- und ASA-geleimte Papiere	176
6.5	Allgemeine Eigenschaften geleimter Papiere	177
	Zusammenfassung	181
	Bibliografie	182

<b>7</b>	<b>Trocknungstechniken in der industriellen Papierproduktion</b>	<b>189</b>
	<i>D. Steven Keller</i>	
7.1	Entwässerung	191
7.1.1	Nasspartie	193
7.1.2	Trockenpartie	197
7.2	Trocknungsverhalten einzelner Lignocellulosefasern	201
7.3	Einfluss der Trocknung auf das Fasergefüge	207
7.4	Faser- und Gefügeschrumpfung	207
7.5	Einfluss der Vliesstruktur auf das Schrumpfverhalten	209
7.5.1	Faserorientierung	210
7.5.2	Eingefrorene Spannungen	211
7.6	Verfahrenstechnische Aspekte	213
7.6.1	Zugkräfte und Nassdehnung	214
7.6.2	Schrumpfung in Maschinenlaufrichtung (MD)	215
7.6.3	Trocknungsregime	216
7.6.4	Schrumpfung in Querrichtung (CD)	217
7.6.5	Glanz und Rauheit von Oberflächen	219
7.7	Trocknung handgeschöpfter Papiere	219
7.7.1	Trockenböden	219
7.7.2	Trocknung im Kontakt mit anderen Materialien	220
7.8.	Einfluss der Trocknung auf das Verhalten von Papier bei der Wiederbefeuchtung	221
7.8.1	Dimensionsstabilität	222
7.8.2	Cockling, Verwellungen	226
7.8.3	Verhornung	226
	Zusammenfassung	227
	Bibliografie	229
<b>8</b>	<b>Einfluss des Wassers auf die Papieralterung</b>	<b>237</b>
	<i>Paul M. Whitmore</i>	
8.1	Veränderungen der Papiereigenschaften durch natürliche Alterung	239
8.1.1	Festigkeitsverlust	239
8.1.2	Akkumulation von Abbauprodukten einschließlich saurer Verbindungen	240
8.1.3	Verfärbung	241
8.1.4	Relativer Anstieg der Cellulosekristallinität	241
8.2	Mechanismen des Celluloseabbaus	241
8.2.1	Hydrolyse	241
8.2.2	Oxidation	246
8.2.3	Alkalischer Abbau	250
8.3	Mechanisch induzierte Alterungsschäden	252
8.4	Verfärbung – Chromophorenbildung	256
8.5	Untersuchung der Papieralterung	258
8.5.1	Messverfahren	259
8.5.2	Natürlich gealterte Papiere	262
8.5.3	Beschleunigte Papieralterung	263
8.6	Möglichkeiten der Langzeitstabilisierung von Papier	264
	Zusammenfassung	266
	Bibliografie	267

<b>9</b>	<b>Charakterisierung von Papier</b>	<b>275</b>
	<i>Ute Henniges und Antje Potthast</i>	
9.1	Allgemeine Aspekte	278
9.2	Methoden zur Charakterisierung von Papier	280
9.2.1	Mechanische Papierprüfung	282
	<i>Zugfestigkeit</i>	284
	<i>Nullzugfestigkeit</i>	284
	<i>Weiterreißfestigkeit</i>	285
	<i>Doppelfalzzahl</i>	286
	<i>Berstfestigkeit</i>	286
9.2.2	Mikroskopie	288
9.2.3	pH und alkalische Reserve	289
9.2.4	Farbmessung und Weißgrad	292
9.2.5	Molmasse und Molmassenverteilung	293
9.2.6	Celluloseoxidation	296
9.2.7	Zerstörungsfreie Papieranalytik	299
9.3	Die Bedeutung von Kinetik – Voraussetzungen und Anwendungsmöglichkeiten	301
9.3.1	Einführung in die chemische Kinetik	301
9.3.2	Anwendung der chemischen Kinetik zur Charakterisierung von Papier	302
9.3.3	Der Arrheniusplot: Erstellung und Extrapolation	304
	Zusammenfassung	310
	Bibliografie	310
<b>10</b>	<b>Wasseraufnahme durch Papier: Einfluss von Klimafaktoren</b>	<b>319</b>
	<i>Irene Brückle und Gerhard Banik</i>	
10.1	Feuchte	321
10.2	Die Gleichgewichtsfeuchte	324
10.3	Absorption von flüssigem Wasser	328
10.4	Mechanismen des Wassertransports in Papier	332
10.5	Schwankungen der relativen Feuchte	336
10.6	Papierbefeuchtung in der Restaurierung	340
10.6.1	Befeuchungskammern	343
10.6.2	Vernebelungs- und Sprühtechniken	346
10.7	Benetzungshilfen	348
10.8	Einflussfaktoren	351
10.8.1	Vorangegangene wässrige Behandlungen	351
10.8.2	Vorangegangene Behandlungen mit Lösemitteln	352
10.8.3	Materialspezifische Faktoren	352
	Zusammenfassung	354
	Bibliografie	354
<b>11</b>	<b>Wässrige Extraktion alterungsbedingter Verfärbungen aus Papier</b>	<b>359</b>
	<i>Vincent Daniels</i>	
11.1	Farbige Alterungsprodukte	361
11.2	Wässern von Papier vs. Waschen von Textilien	362
11.3	Diffusion – Massentransport	364

11.3.1	Einfluss von Papierdicke, -typ und Massenstrom	370
11.4	Wässerungsparameter	372
11.4.1	Experimentelle Voraussetzungen	372
11.4.2	Wässerungszeit	373
11.4.3	Wassertemperatur	375
11.4.4	Papierbefeuchtung vor der Wässerung	377
11.4.5	Netzmittelzusatz	378
11.4.6	Zusatz von Entsäuerungschemikalien	380
	Zusammenfassung	381
	Bibliografie	382
<b>12</b>	<b>Wässern von Papier</b>	<b>385</b>
	<i>Joanna M. Kosek</i>	
12.1	Physikalische Grundlagen	390
12.1.1	Diffusion	391
12.1.2	Kapillarität	392
12.1.3	Hydrostatischer oder Gravitationsdruck	392
12.1.4	Unterdruck	393
12.1.5	Temperatur	394
12.2	Vorbereitende Arbeiten	395
12.3	Wässerungstechniken	397
12.3.1	Wässern im Bad (immersion washing)	397
12.3.2	Schwimmend Wässern (float washing)	398
12.3.3	Kapillarreinigung auf Löschkarton (blotter washing)	405
12.3.4	Wässern auf dem Unterdrucktisch (suction table washing)	407
12.4	Kombination wässriger Behandlungsmethoden	410
12.5	Bewertungsmöglichkeiten	411
	Zusammenfassung	412
	Bibliografie	413
<b>13</b>	<b>Wässrige Entsäuerung von Papier</b>	<b>419</b>
	<i>Anthony W. Smith</i>	
13.1	Cellulose als Ionenaustauscher	422
13.2	Grundlagen	425
13.3	Chemie wässriger Entsäuerungslösungen	429
13.3.1	Das System Kohlendioxid-Wasser	429
13.3.2	Calciumhydrogencarbonat – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	432
13.3.3	Magnesiumhydrogencarbonat – $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	437
13.3.4	Calciumhydroxid – $\text{Ca}(\text{OH})_2$	443
13.3.5	Ammoniak – $\text{NH}_3$ / $\text{NH}_4\text{OH}$	446
13.4	Alkalinität	450
13.5	Alkalische Reserve	452
13.5.1	Wirksamkeit	453
13.6	Wässrige Papierentsäuerung in der Praxis	456
13.6.1	Anforderungen	457
13.6.2	Risiken	457
13.6.3	Begleitende Kontrolle	458
13.6.4	Bewertung der Behandlungsqualität	459
	Zusammenfassung	461
	Bibliografie	464

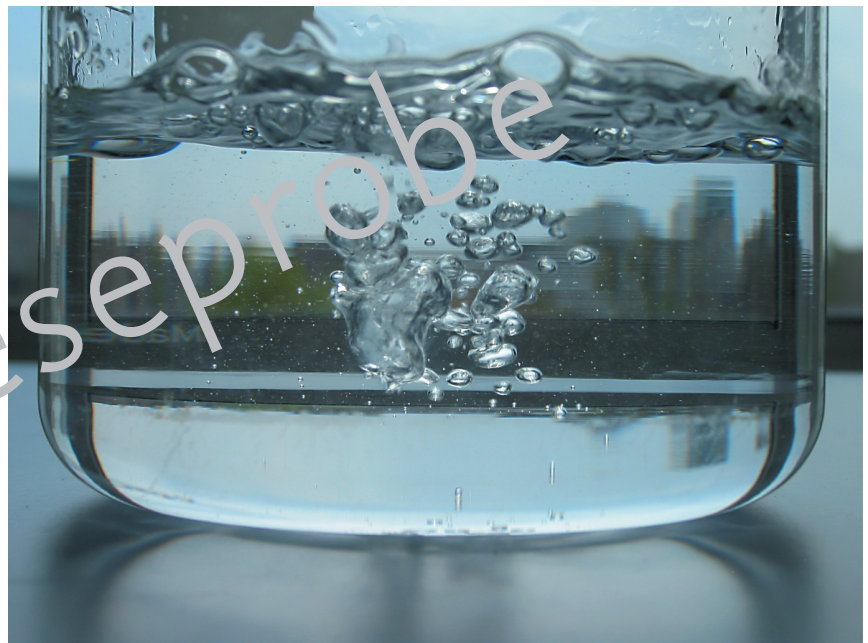
<b>14</b>	<b>Papiertrocknung in der Restaurierung</b>	<b>469</b>
	<i>Irene Brückle und Gerhard Banik</i>	
14.1	Trocknungstechniken der industriellen Papierherstellung und der Restaurierung	473
14.2	Grundlagen	474
14.2.1	Trocknung durch Wasserverdunstung	476
14.2.2	Gefriertrocknung	477
14.3	Wirkung freier Lufttrocknung auf die dimensional- Eigenschaften der Papierstruktur	480
14.3.1	Oberflächen	481
14.3.2	Planlagestörungen	482
	<i>Cockling</i>	483
	<i>Curl</i>	485
14.3.3	Blattdimension	486
14.3.4	Mechanische Eigenschaften	487
14.4	Vorbereitende Überlegungen zur Trocknung von Papier in der Restaurierung	488
14.5	Freie Lufttrocknung	490
14.6	Modifizierte Lufttrocknung	491
14.7	Trocknung unter Druck	491
14.8	Haftungstrocknung	494
14.9	Spanntrocknung	495
14.10	Luftströmungstrocknung	496
14.11	Sonderfälle der Planlegung	497
14.11.1	Schließung klaffender Risse	498
14.11.2	Planlegung gerollter Papiere	499
14.11.3	Planlegung von Knicken	501
14.12	Faktoren bei der Trocknung historischer Papierdokumente	502
	Zusammenfassung	504
	Bibliografie	504
<b>15</b>	<b>Wässrige Behandlungen: Nutzen, Risiken und Folgen</b>	<b>511</b>
	<i>Irene Brückle</i>	
15.1	Nutzen und Risiken wässriger Behandlungen von Papier	512
15.2	Risikofaktoren	515
15.2.1	Alterungsprodukte	516
15.2.2	Blattdimensionen	517
15.2.3	Molekulare Strukturen der Cellulose	517
15.2.4	Farbmittel	518
15.2.5	Veränderungen der Materialzusammensetzung	518
15.2.6	Frühere wässrige Behandlungen	519
15.3	Wissenschaftliche Grundlagen von Behandlungsstrategien	520
15.3.1	Erhalt signifikanter Verfärbungen	520
15.3.2	Kontrolle von Dimensionsveränderungen	523
15.3.3	Extraktion und Abscheidung von Komponenten	523
15.4	Strategien der Entscheidungsfindung	524
15.4.1	Prognose des Behandlungsergebnisses	524
15.4.2	Einbeziehung kultureller Interessen	525
15.4.3	Modelle der Entscheidungsfindung	526
	Zusammenfassung	528
	Bibliografie	529

<b>Anhang</b>	A1	Periodensystem der Elemente (Ausschnitt)	533
	A2	Internationales Einheitensystem (SI)	534
	A2.1	SI-Basiseinheiten	536
	A2.2	Abgeleitete SI-Einheiten	537
	A2.3	SI-Vorsätze	537
	A2.4	Umrechnungsfaktoren: Nicht-SI-Einheiten → SI-Einheiten	538
	A3	Konzentrationen von Lösungen	541
	A3.1	Konzentrationsmaße	542
	A3.1.1		542
	A3.1.2		544
	A3.2	Definitionen	547
	A3.2.1		547
	A3.2.2		547
	A4	Hydrometrisches (psychrometrisches) Diagramm	549
	A5	Hygrometrisches Diagramm (Nomogramm)	550
	A6	Wasseraktivität – Bedeutung für den chemischen und mikrobiellen Papierabbau	551
	A7	Relative Luftfeuchte (rF) über gesättigten Salzlösungen	555
	A8	Prüfung des Wasseraufnahmevermögens und der Benetzung von Papieren	556
	A9	Einfache Untersuchungstechniken Einzuhaltende Sicherheitsstandards	558 558
	A9.1	Visualisierung der Mobilität von Protonen nach dem Grotthuß-Mechanismus	559
	A9.2	Papier und Karton: pH-Bestimmung, Test auf Calciumcarbonat	561
	A9.2.1	Bestimmung des pH im Kaltextrakt nach DIN 53124:1998	562
	A9.2.2	nach TAPPI T529 om88 (modifiziert)	563
	A9.2.3	Hinweise zum Gebrauch von pH-Elektroden	565
	A9.2.4	Schnelltest mit pH-Indikatorstäbchen	566
	A9.2.5	Schnelltest zum Nachweis von Carbonaten	567
	A9.3	Nachweis von Aluminium	568
	A9.4	Nachweis von Eisen nach Neevel	569
	A9.5	Nachweis von Kupfer	571
	A9.6	Nachweis von Lignin nach Wiesner	572
	A9.7	Gruppennachweis von Kohlenhydraten	574
	A9.8	Nachweis von Stärke	576
	A9.9	Nachweis von Proteinen	577
	A9.10	Schnelltest zum Nachweis trocknender Öle	579
	A9.11	Nachweis reduzierender Endgruppen der Cellulose nach Fehling	580
	A10	Ergänzende deutschsprachige Literatur	582
	A11	Normen für die Bestandserhaltung historischer Objekte auf Papier	586
	A11.1	Auswahl relevanter Normen	588
		Glossar	591
		Index	665
		Autoren	675

## Kapitel 2

## Die Eigenschaften von Wasser

Gerhard Banik







**Abb. 2.1** Oberflächenspannung von Wasser. Wasser und Luft sind nur in sehr geringem Ausmaß mischbar, weil die polaren Wassermoleküle nicht mit den unpolaren Gasmolekülen der Luft über physikalische Wechselwirkungen kommunizieren können und wollen. Zwingt man durch intensives Rühren einen Überschuss Luft als Luftblasen in Wasser hinein, verkleinert das Wasser durch seine Oberflächenspannung die Kontaktflächen auf ein Minimum, sodass die Luft im Idealfall die Form kugelliger Blasen annehmen muss.

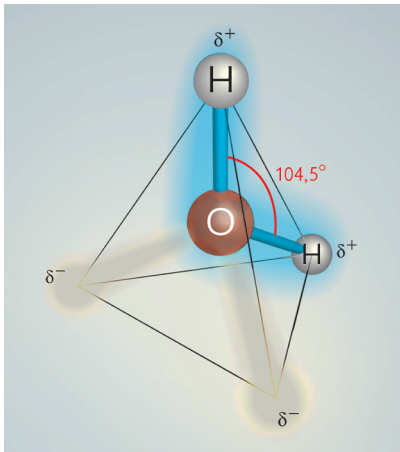
Wasser ist die einzige anorganische Verbindung, die auf der Erde bei atmosphärischem Druck (101,325 kPa) und 20°C in flüssiger Form vorkommt. Außerdem ist es die einzige Verbindung, die unter den auf der Erde herrschenden Umweltbedingungen in den drei möglichen physikalischen Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig als Wasserdampf existiert. Wasser ist ein bedeutendes Lösemittel, das in großen Mengen preisgünstig verfügbar und ungiftig ist. In seinem Buch *Water: A Matrix of Life* führt der bekannte Wissenschaftler Felix Franks neben diesen einleitenden Fakten aus, dass die ungewöhnlichen Eigenschaften von Wasser über Jahrhunderte die Aufmerksamkeit von Künstlern, Schriftstellern, Philosophen und Wissenschaftlern auf sich gezogen haben, unter ihnen auch Leonardo da Vinci.

Trotz intensiver Forschungsbemühungen im vergangenen Jahrhundert, die Mysterien des Wassers wissenschaftlich zu beschreiben, bleiben viele Aspekte seines Verhaltens bis heute ungeklärt (Franks 2000). Wasser erscheint uns auf dem ersten Blick als eine einfache Verbindung. Es besteht aus zwei Wasserstoffatomen, die kovalent, also durch je ein gemeinsames Elektronenpaar, an ein Sauerstoffatom gebunden sind. Betrachtet man aber die gewinkelte Struktur des Wassermoleküls und die Kombination der beiden Elemente Sauerstoff und Wasserstoff, die eine erhebliche Elektronegativitätsdifferenz aufweisen, so stellt man rasch fest, dass dieses Molekül von größerer Komplexität ist, als man es zunächst vermuten würde (**Abb. 2.1**). In der Tat weist Wasser einige recht ungewöhnliche Eigenschaften auf, die in der Literatur häufig als »anomal« bezeichnet werden. Es hat für ein leichtes Molekül mit einer Molmasse von 18 g/mol einen relativ hohen Schmelz- und Siedepunkt, eine hohe Viskosität und Oberflächenspannung sowie eine große Wärmekapazität. Außerdem ist es im Gegensatz zu den meisten anderen Verbindungen in seinem festen Aggregatzustand, also als Eis, im Vergleich zur Flüssigkeit von geringerer Dichte, was den Effekt hat, dass Eis auf Wasser schwimmt. Das folgende Kapitel ist dem Verhalten von flüssigem Wasser gewidmet, das sowohl bei der Papierherstellung als auch in der Papierrestaurierung eine der wichtigsten Substanzen darstellt.

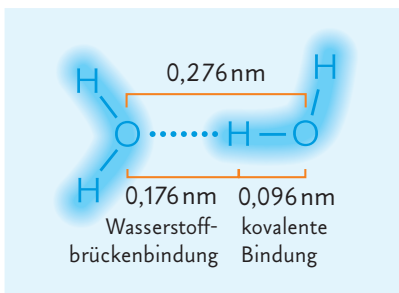
## 2.1 Struktur des Wassermoleküls

Wasser ist polar. Die Polarität des Wassers kann leicht aus der Struktur des Wassermoleküls abgeleitet werden. Es wurde bereits in Kapitel 1 dargelegt, dass die kovalente Bindung des stark elektronegativen Sauerstoffs mit dem wenig elektronegativen Wasserstoff zu einer Trennung der Ladungsschwerpunkte im Wassermolekül führt (siehe 1.5.1 S. 15–17). Es entsteht ein dipolares Molekül, das jedoch als Ganzes elektrisch neutral ist. Ein solches Molekül – ein Dipol – hat auf der einen Seite einen Schwerpunkt negativer Ladung, den negativen Pol, auf der anderen den Schwerpunkt seiner positiven Ladung, den positiven Pol.

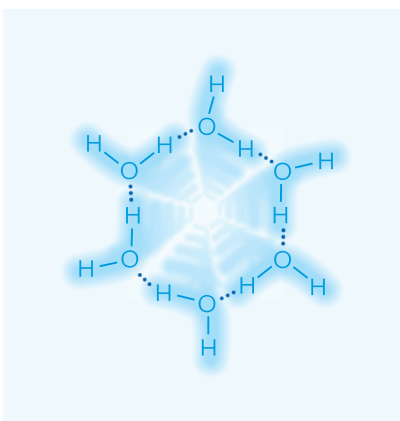
Die geometrische Struktur der Wassermoleküle folgt dem  $sp^3$ -Hybridmodell, das im Zusammenhang mit den Verbindungen des Kohlenstoffs in Kapitel 1 (1.6.1, S. 19–21) bereits erörtert wurde. Nach diesem Modell nimmt das Wassermolekül eine tetraedrische Struktur an, die der des Kohlenstoff- $sp^3$ -Hybrids sehr ähnlich ist. Im Zentrum des Tetraeders steht der Sauerstoff, zwei seiner Ecken sind mit den an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen besetzt und die beiden anderen mit dessen an den Bindungen nicht beteiligten freien Elektronenpaaren (**Abb. 2.2**). Da sich die Orbitale der beiden Wasserstoffmoleküle abstoßen und sie daher die größtmögliche Distanz zueinander annehmen müssen, ist der Tetraeder verzerrt, sodass



**Abb. 2.2 Molekulare Geometrie des Wassermoleküls.** Die molekulare Geometrie des Wassers ist ein leicht verzerrtes Tetraeder, dessen Ecken durch je zwei Wasserstoffatome und durch zwei freie Elektronenpaare (grau) besetzt sind.



**Abb. 2.3 Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen.**

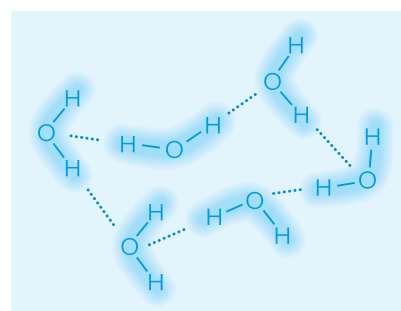


**Abb. 2.4 Anordnung von Wassermolekülen in Eis.** Im festen Zustand sind Wassermoleküle in Kristallen mit hexagonaler Struktur angeordnet, wie sie in der Natur an Schneekristallen zu beobachten ist.

der Bindungswinkel der beiden Wasserstoffatome auf  $104,5^\circ$  gestaucht wird. Die mit den beiden freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs besetzte Seite des Tetraeders muss negativ polarisiert sein. Die gegenüberliegende Seite ist positiv polarisiert, denn die beiden positiv geladenen Wasserstoffkerne können wegen der Verschiebung der Bindungselektronen zum Sauerstoff durch das Molekülorbital nicht ausreichend elektrisch abgeschirmt werden.

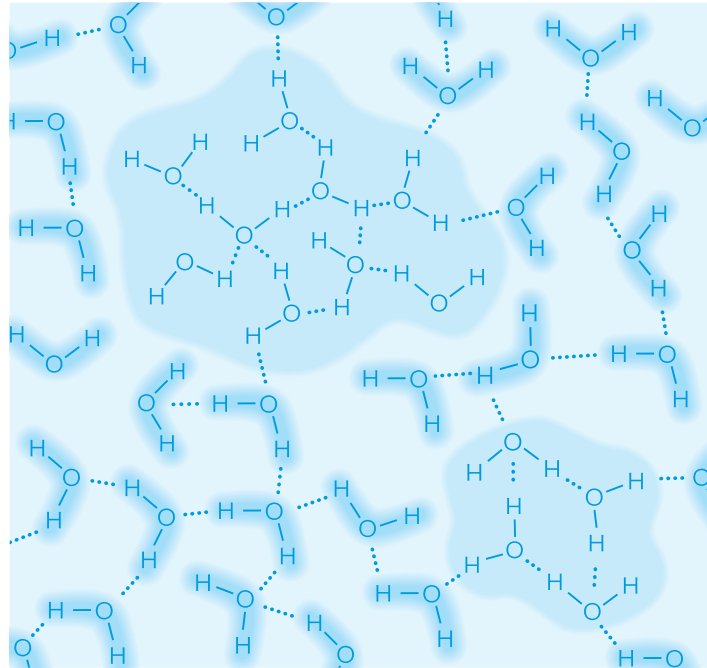
Aus dieser Molekülgeometrie lassen sich viele Eigenschaften des Wassers ableiten, insbesondere seine Fähigkeit, mit benachbarten polaren Molekülen, natürlich auch mit sich selbst, elektrostatische Anziehungskräfte zu entwickeln, d. h. Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen (**Abb. 2.3**). Die Wasserstoffbrückenbindung ist mit moderatem Energieaufwand trennbar, ohne dass dadurch eine chemische Veränderung eintritt. Der Energieaufwand für ihre Trennung liegt bei flüssigem Wasser in der Größenordnung von ca. 25 kJ, bei Eis nur bei 6 kJ, wohingegen die Dissoziationsenergie zur Spaltung der kovalenten OH-Bindung des Wassermoleküls mit ca. 500 kJ mehr als 80 Mal größer ist.

Wenn Wasser in den festen Zustand übergeht, also zu Eis gefriert, müssen die Wassermoleküle eine definierte kristalline Struktur annehmen, die über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. In einem Eiskristall sind sechs Wassermoleküle zu einer sechseckigen, d. h. einer hexagonalen Struktur zusammengeschlossen (**Abb. 2.4**). In deren dreidimensionalen Anordnung ist jedes Sauerstoffatom von insgesamt vier Wasserstoffatomen umgeben. Um 18 g (das entspricht einem Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) Eis zu schmelzen, ist eine nur relativ geringe Energie von rund 25 kJ aufzubringen. Durch den Schmelzvorgang werden die Wassermoleküle aus ihrer starren Anordnung in der hexagonalen Kristallstruktur befreit. Den Zusammenbruch der Kristallstruktur kann man sich so vorstellen, dass durch das Einbringen von thermischer Energie, also eine Erhöhung der Temperatur, die Moleküle in Bewegung versetzt werden, zunächst in Schwingungen. Der Kristall bricht dann zusammen, wenn die Distanzen der Moleküle zueinander zu groß für die Aufrechterhaltung einer statischen Wasserstoffbrückenbindung werden; dann tritt Verflüssigung ein. Nach dem Übergang in den flüssigen Zustand sind individuelle Bewegungen der Moleküle gegeneinander möglich.



**Abb. 2.5 Intermolekulare Wechselwirkung von Wassermolekülen im flüssigen Zustand.** Wassermoleküle bilden vorübergehende Strukturen durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese kohäsive Natur des Wassers ist für seine besonderen Eigenschaften verantwortlich, etwa die hohe Oberflächenspannung und die hohe Viskosität bei Raumtemperatur.

Temperatur ist ja mikroskopisch betrachtet nichts anderes als Bewegung bzw. Geschwindigkeit von Partikeln in einem bestimmten Aggregatzustand. Allerdings sind auch im flüssigen Wasser die Moleküle noch strukturell miteinander verbunden und behalten ihre hexagonalen Strukturen zum Teil bei (**Abb. 2.5**). Im flüssigen Wasser befinden sich die Wassermoleküle in Bewegung, wobei die Geschwindigkeit ihrer Bewegung mit der Temperatur zunimmt. Die molekulare Bewegung steht dabei in Konkurrenz zu den zwischenmolekularen Wechselwir-



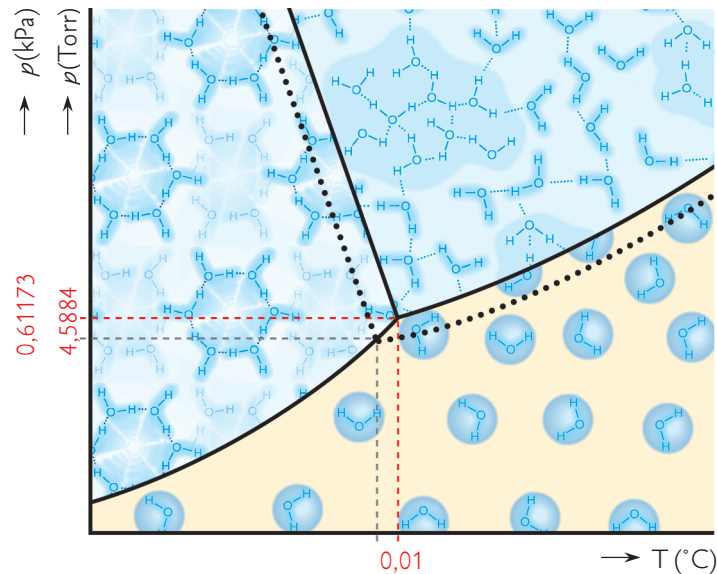
**Abb. 2.6 Die Struktur (kalten) flüssigen Wassers.** Bei 35°C sind rund 35% der Wassermoleküle in kurzlebigen – »flimmernden« – Clustern (dunkelblau) verdichtet (engl. = *flickering clusters*). Diese molekularen Verbände verändern sich innerhalb extrem kurzer Zeitintervalle von  $\leq 10^{-12}$  Sekunden.  
Quelle: Nemethy und Scheraga (1962).

kungen. Trotz dieser Bewegung der Wassermoleküle üben die zwischenmolekularen Wechselwirkungen noch einen derartigen Einfluss aus, dass sich Wassermoleküle in Aggregaten, sogenannten Clustern, zusammenschließen (Abb. 2.6). Diese molekularen Aggregate sind aber nicht stabil, sondern gruppieren sich fortwährend um. Die Lebensdauer eines bestimmten Clusters ist extrem kurz. Sie bewegt sich in der Größenordnung von  $\leq 10^{-12}$  Sekunden (Weingärtner 1996). Deshalb werden sie in der Literatur als kurzlebige oder flimmernde Cluster (engl. = *flickering clusters*) bezeichnet (Animation 2.1). Sie sind in die Masse der nicht verclusterten Wassermoleküle gleichsam eingebettet. Das dreidimensionale Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen in Clustern lässt die Wassermoleküle relativ dicht zusammentreten. Die Dichte dieser Aggregate ist daher hoch. Bei zunehmender Temperatur und steigender Geschwindigkeit der molekularen Bewegung in der Flüssigkeit wird der Anteil der Cluster geringer. Allerdings lassen sich auch durch beträchtliche Temperaturerhöhung die intermolekularen Anziehungskräfte der Wassermoleküle nicht völlig ausschalten. Man schätzt, dass bei 37°C noch rund 15% der Wassermoleküle verclustert sind. Selbst bei der Siedetemperatur von 100°C, ist die Auflösung der Cluster noch nicht vollständig vollzogen (Ojala 1999).

## 2.2 Aggregatzustände

Der jeweilige physikalische Zustand, in dem Wasser existiert, hängt von der vorherrschenden Temperatur und vom Druck ab. Die Existenzbereiche von Eis, flüssigem Wasser und Wasserdampf lassen sich daher in einem zweidimensionalen Koordinatensystem darstellen, in dem auf der horizontalen x-Achse die Temperatur in °C und auf der y-Achse der Druck ( $p$ ) in Kilopascal (kPa) aufgetragen ist. In diesem System entsprechen die Verhältnisse für jede Kombination von Druck und Temperatur dem Schnittpunkt der Linien, die jeweils senkrecht von den ausgewählten Werten von Druck und Temperatur ausgehen. Sind alle Punkte in dem Koordinatensystem vermessen und bewertet, so ergeben sich die Existenzbereiche für die drei Aggregat-

**Abb. 2.7 Das Phasendiagramm des Wassers.** Die Existenzbereiche der drei Aggregatzustände (Phasen) des Wassers: Feststoff (oben links), Flüssigkeit (oben rechts) und Gas (unten) sind in Abhängigkeit von Druck (y-Achse) und Temperatur (x-Achse) dargestellt. Die Linien zwischen den Phasenfeldern stellen die Gleichgewichte zwischen jeweils zwei Phasen dar. Die negative Steigung der Gleichgewichtslinie zwischen Eis und flüssigem Wasser zeigt die geringere Dichte von Eis gegenüber flüssigem Wasser an. Am Schnittpunkt der Gleichgewichtslinien – dem Tripelpunkt – existieren die drei Phasen gleichzeitig nebeneinander. Aus den gepunkteten Linien geht die Verschiebung der Gleichgewichtslinien bei wässrigen Lösungen (ohne Konzentrationsangabe) hervor. Der Wasserdampfpartialdruck über einer Lösung ist niedriger, der Siedepunkt ist erhöht und der Gefrierpunkt erniedrigt.



zustände des Wassers (**Abb. 2.7**). Der Bereich, in dem ein Material einen bestimmten Aggregatzustand annimmt, nennt man Phase. Eine Phase ist dadurch charakterisiert, dass sich der Stoff – in diesem Fall Wasser – innerhalb der Phasengrenzlinien physikalisch und chemisch absolut gleich, d. h. homogen verhält. In der Darstellung in **Abb. 2.7**, dem Phasendiagramm des Wassers, sind alle Phasen durch Phasengrenzlinien getrennt, entlang denen die angrenzenden Phasen miteinander koexistieren. Im Schnittpunkt der drei Phasengrenzlinien des reinen Wassers, dem Tripelpunkt bei einer Temperatur von 0,01°C und einem Druck von 0,61 kPa, befinden sich alle drei Aggregatzustände im Gleichgewicht und existieren gleichzeitig nebeneinander.

Enthält Wasser gelöste Ionen oder polare Moleküle, so müssen diese Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen eingehen, die so einflussreich sind, dass sich die Gleichgewichtslinien zwischen den Phasenfeldern im Phasendiagramm verschieben. Dieser Effekt ist durch die gestrichelten Linien in der **Abb. 2.7** angedeutet. Die gelösten Stoffe halten Wassermoleküle fest. Sie erschweren damit die Phasenübergänge von fest zu flüssig und von flüssig zu gasförmig. Der Siedepunkt steigt, der Gefrierpunkt sinkt und die Gleichgewichtskurve zwischen Flüssigkeit und Wasserdampf über einer Lösung verschiebt sich parallel nach unten zu niedrigerem Dampfdruck.

Aus dem Phasendiagramm des Wassers lässt sich Folgendes ablesen:

- Als Feststoff – also als Eis – liegt Wasser bei hohem Druck und niedriger Temperatur vor.
- Flüssiges Wasser existiert bei hohem Druck in einem relativ gemäßigten Temperaturbereich.
- Wasserdampf bevorzugt einen geringen Druck und hohe Temperaturen.

Die negative Steigung der Phasengrenzlinie zwischen festem und flüssigem Wasser ist ein Indiz dafür, dass die Dichte von Eis geringer ist als die des flüssigen Wassers. Wasser verhält sich in dieser Hinsicht im Vergleich zu einem Großteil der uns bekannten Materialien nicht »normal«, denn es erreicht seine höchste Dichte im flüssigen Zustand bei 101,325 kPa (760 Torr) und 4°C, während im Normalfall ein Material seine höchste Dichte im festen



Zustand erreicht. Wird Eis jedoch einem erhöhten Druck ausgesetzt, ohne dass die Temperatur verändert wird, so muss es eine Struktur höherer Dichte annehmen. Sein Kristallgitter bricht zusammen, das Eis schmilzt – ein Effekt, der das Gleiten von Schlittschuhkufen auf Eis ermöglicht.

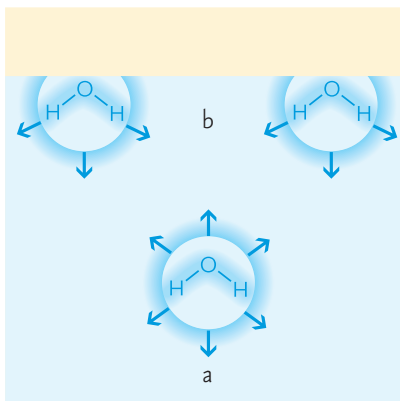
Wird in einer Vakuumkammer der Druck auf Eis bei konstanter Temperatur reduziert, so wird bei einem bestimmten Unterdruck die Phasengrenzlinie zwischen Feststoff und Gas im Phasendiagramm überschritten. Dort tritt ein Übergang vom festen zum gasförmigen Zustand ein. Das Eis verdunstet zu Wasserdampf, ohne dabei zu schmelzen – es sublimiert und »trocknet« dabei ab. Die Sublimation von Eis zu Wasserdampf findet in der Papierrestaurierung großtechnische Anwendung in der Vakuumgefriertrocknung (Neuvirt 2010). Mit dieser die Materialien schonenden Technik lässt sich Wasser aus durchfeuchteten und anschließend eingefrorenen Beständen weitgehend risikolos entfernen (siehe 14.2.2., S. 477–480).

## 2.3 Wasser in flüssigem Zustand

Wasser ist bei Normalbedingungen flüssig (23°C, 101,325 kPa, siehe Fußnote, S. 4). Wegen ihres polaren Charakters gehen Wassermoleküle miteinander starke Wechselwirkungen ein. Diese sind Ursache der besonderen physikalischen Eigenschaften von Wasser, die für die Papierherstellung und in der Papierrestaurierung von Bedeutung sind. Dazu gehören insbesondere:

- Die Oberflächenspannung, die die Benetzungsfähigkeit von Wasser in Bezug auf eine Papieroberfläche bestimmt.
- Die Viskosität, die das Eindringen von flüssigem Wasser in eine poröse Substanz wie z. B. Papier beeinflusst.
- Die Flüchtigkeit, die für die Entfernbarekeit von Wasser aus einer Papiermatrix, der Trocknung, bestimmend ist.

### 2.3.1 Oberflächenspannung



**Abb. 2.8 Oberflächenspannung von Wasser.** In flüssigem Wasser treten gleiche intermolekulare Anziehungskräfte in alle Richtungen auf (a); an der Grenzfläche zur unpolaren Luft können Wassermoleküle ihre intermolekularen Anziehungskräfte nur in das Flüssigkeitsvolumen hinein ausrichten (b).  
Quelle: Holum (1975).

Im Inneren des Flüssigkeitsvolumens sind die Wassermoleküle ausschließlich von anderen Wassermolekülen umgeben, sodass die Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen in allen Richtungen gleich wirksam werden können (Abb. 2.8a). Die Verhältnisse verändern sich an der Grenzfläche des flüssigen Wassers zu einer unpolaren Substanz. An dieser Grenzfläche kann es keine Wechselwirkungen nach außen geben, d.h. in Richtung der unpolaren Substanz. Die möglichen intermolekularen Kräfte des Wassers richten sich folglich ausschließlich nach innen (Abb. 2.8b). Eine solche Situation findet man an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft. Luft ist unpolar, sie besteht zu rund 78% aus Stickstoff, zu 21% aus Sauerstoff, zu 1% aus Argon und zu ca. 0,03% aus Kohlendioxid und Spuren anderer Gase. Alle diese Gasmoleküle sind unpolar, und Wasser ist außerstande, mit ihnen über physikalische Wechselwirkungen zu kommunizieren. Daher müssen sich die Wechselwirkungskräfte der Wassermoleküle an der Grenzfläche zur Luft einseitig in das Innere des Flüssigkeitsvolumens richten, wodurch sich der Abstand zwischen den Molekülen verringert und eine neue molekulare Anordnung entsteht, die als hautähnliche Membran bezeichnet werden kann. Von Luft umgebene Wassertropfen nehmen die Form einer Kugel an, denn die Kugelform stellt die kleinstmögliche Oberfläche und damit auch die geringste Kontaktzone zur unpolaren Luft dar (Abb. 2.9 und 2.10); Wasser kapselt sich gewissermaßen gegenüber der Luft in sich ab.

Dieses Verhalten von Wasser gegenüber unpolaren Medien nennt man Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung kann als Widerstand bezeichnet werden, den eine Flüssigkeit einer Vergrößerung ihrer Oberfläche



Abb. 2.9 Wassertöpfchen in einem unpolaren Medium. Wasser kann nur in geringem Ausmaß mit unpolaren Gasen oder Flüssigkeiten in Wechselwirkung treten; wird ein Wassertropfen von einem unpolaren Medium umhüllt, so minimiert er die Kontaktfläche, indem er die Form einer Kugel annimmt.

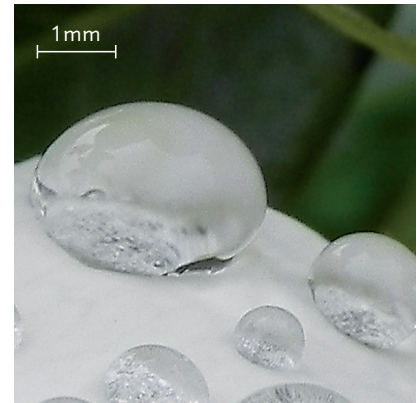


Abb. 2.10 Pflanzenblätter – hier das Blütenblatt einer Rose – besitzen hydrophobe Oberflächen, daher bildet Wasser hohe Tropfen und perlt ab.

Flüssigkeit	Oberflächenspannung (mN m <sup>-1</sup> )
Toluol	28,4
Propanol-2	27,7
Aceton	23,7
Methylalkohol	22,6
Ethylalkohol	22,3
Diethylether	16,9
n-Hexan	18,4
Wasser (20°C)	72,8
Wasser (40°C)	69,6
Wasser (50°C)	68,0
Wasser (90°C)	60,8

Tabelle 2.1 Oberflächenspannung ausgewählter organischer Lösemittel bei 20°C sowie des Wassers bei 20, 40, 50 und 90°C.

entgegengesetzt, weil diese seinen intermolekularen Wechselwirkungen entgegenwirkt. Im Vergleich zu anderen polaren Lösemitteln, wie z. B. Ethanol, ist die Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen erheblich größer als jene, die zwischen Molekülen des Ethanols möglich sind. Aus diesem Grund ist der Widerstand gegen eine Vergrößerung der Oberfläche durch intermolekulare Wechselwirkungen bei Ethanol deutlich geringer, d. h. die Oberflächenspannung von Ethanol liegt weit unter der des Wassers (Tabelle 2.1).

Die Oberfläche von flüssigem Wasser wird dann vergrößert, wenn es mit einem Material in Kontakt kommt, mit dem es entsprechende Wechselwirkungen eingehen kann. Man nennt diesen Vorgang Benetzung. Die Intensität der Wechselwirkungen mit einer polaren, durch Wasser benetzbaren Oberfläche muss von vergleichbarer Stärke zu jenen Wechselwirkungskräften sein, die zwischen den Wassermolekülen wirksam sind. Dazu muss das Material an seiner Oberfläche entsprechende polare funktionelle Gruppen haben, die den Wassermolekülen zugänglich sind. Ein von Wasser benetzbares Material wird hydrophil (gr. *hydor* = Wasser, *philia* = Liebe; wasserliebend) genannt. Die Benetzungsfähigkeit einer Kontaktfläche mit Wasser charakterisiert man durch den Kontaktwinkel, der zwischen einem aufgetragenen Wassertropfen und dem entsprechenden Kontaktmaterial gebildet wird. Der Kontaktwinkel ( $\theta$ ) wird durch Anlegen einer Tangente an die Krümmung bestimmt, die der Wassertropfen an der Kontaktoberfläche ausbildet (Abb. 2.11). Je größer dieser Winkel ist, desto höher und kugelförmiger ist der Wassertropfen. Ein hoher Kontaktwinkel zeigt die schlechte Benetzbarkeit einer Oberfläche an. Sie ist wasserabweisend, d. h. hydrophob (gr. *hydor* = Wasser, *phobos* = Furcht). Auf molekularer Ebene betrachtet ist der Zusammenhalt der Wassermoleküle durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, ihre Kohäsion, größer als ihre Haftung, die Adhäsion, auf der Kontaktoberfläche. Cellulose ist durch ihre zahlreichen polaren Hydroxylgruppen ein sehr hydrophiles Material und wird durch Wasser problemlos benetzt. Wasser breitet sich daher leicht auf reiner Cellulose oder einem Material auf Cellulosebasis aus und kann in deren offene Strukturen eindringen. Es bildet dabei einen nied-

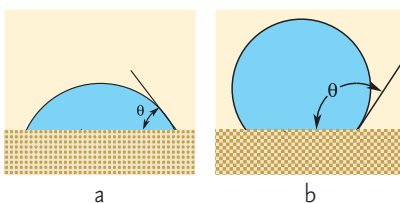
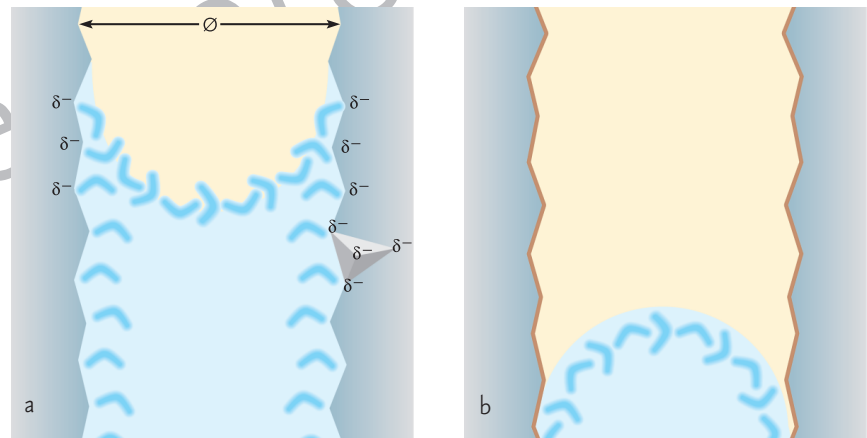


Abb. 2.11 Von Wassertropfen auf Oberflächen gebildeter Kontaktwinkel. Auf einer mäßig benetzbaren Oberfläche bildet Wasser einen Tropfen mit einem Kontaktwinkel unter 90° (a); auf einer nicht benetzbaren Oberfläche (dunkelbrauner Raster) entsteht ein Wassertropfen mit einem Kontaktwinkel über 90° (b).

**Abb. 2.12 Kapillarität des Wassers.** Kapillarität ist die Fähigkeit einer Flüssigkeit, in Poren oder Kapillaren ohne äußere Einwirkung – sogar entgegen der Schwerkraft – zu fließen. (a) Wasser steigt in einer sauberen Glaskapillare nach oben, weil die Wand des Glasröhrchens (grau) aus stark polaren  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern besteht, die es durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Adhäsionskraft) benetzt. Die Wassermoleküle »kriechen« quasi an der Glaswand in die Höhe und »ziehen« durch ihre an der Grenzfläche zur unpolaren Luft (gelb) wirksame Oberflächenspannung die Flüssigkeit mit sich, es bildet sich dabei ein konkaver Flüssigkeitsmeniskus, d. h. eine nach innen – in die Flüssigkeit – gewölbte Grenzfläche; die Steighöhe des Wassers in einer Kapillare wird durch deren Durchmesser bestimmt. (b) Ist die Polarität der Glasoberfläche durch eine unpolare Schicht kaschiert (braun), so kann Wasser mit der Wand der Kapillare keine Wechselwirkung eingehen, die Kohäsionskraft in der Flüssigkeit überwiegt und sie verkleinert die Kontaktflächen auf das Minimum. Es bildet sich ein konvexer Flüssigkeitsmeniskus, und das Einfließen des Wassers in die Kapillare ist unterbunden.



rigen Kontaktwinkel mit der Materialoberfläche aus. Wird ein Rohpapier mit wasserabweisenden Substanzen ausgerüstet, d. h. geleimt (siehe 6.1, S. 158–160), werden dabei die polaren Gruppen der Cellulose maskiert, die Benetzbarkeit wird herabgesetzt und das Wasser perlt im Extremfall ab.

Wenn Wasser mit einem polaren und zusätzlich porösen Material in Kontakt kommt, so benetzt es nicht nur seine Oberfläche, sondern dringt auch in die Poren ein, denn die Porenwände sind ebenfalls polar. Diese Migration von Wasser in das Innere eines porösen Materials lässt sich einfach mit einer Glaskapillare demonstrieren. Glas ist ein amorpher Festkörper. Es besteht aus einem Netzwerk von  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraedern, deren negative Ladung durch Calcium- oder Natriumionen im Glaskörper kompensiert wird. Der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder ist an seinen Ecken mit negativ polarisierten Sauerstoffatomen besetzt. Eine Glasoberfläche ist daher stark negativ polarisiert (Abb. 2.12a) und im sauberen Zustand durch Wasser gut benetzbar. Wenn man das Ende einer Glaskapillare in Wasser eintaucht, bleiben die Wassermoleküle an der polaren Glasoberfläche durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen haften. Wasser wird in das Rohr hineingezogen, seine Moleküle kriechen auch gegen die Schwerkraft die polare Glaswand hinauf und ziehen durch die hohe Oberflächenspannung die Flüssigkeit mit sich. An der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft entsteht ein konkaver Meniskus, d. h. eine nach innen gewölbte Oberfläche. Die Steighöhe des Wassers in einer Pore hängt von deren Durchmesser ab: Wasser steigt umso höher, je kleiner der Porendurchmesser ist (siehe auch 12.1.2, S. 392).

Dieselben miteinander konkurrierenden Kräfte, die die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch Wasser beeinflussen, bestimmen auch dessen Eindringen in poröse Festkörper. Eine davon, die Adhäsion, lässt Flüssigkeit und Kontaktfläche aneinander haften; die Kohäsion wiederum verursacht die gegenseitige Anziehung der Moleküle in der Flüssigkeit. Dominiert die Adhäsion, benetzt die Flüssigkeit die Wandflächen der Poren. Es tritt Kapillaraszension ein, d. h. die Flüssigkeit wird in eine Pore hineingezogen und bildet an der Grenzfläche zur Luft den konkaven Meniskus (Abb. 2.12a). Ist hingegen die Kohäsion zwischen den Molekülen der Flüssigkeit dominierend, so muss Flüssigkeit die Kontaktfläche zur Wand verkleinern und nimmt eine kugelförmige Gestalt an. Es bildet sich ein konvexer Flüssigkeitsmeniskus, und das Eindringen der Flüssigkeit in die Pore wird weitestgehend verhindert. Man nennt diesen Effekt Kapillardepression (Abb. 2.12b).

Bei der Penetration von Wasser in Papier laufen dieselben Mechanismen ab. Je nach Dominanz der beiden konkurrierenden Kräfte wird bei Kontakt von Papier und Wasser letzteres entweder mühelos in das Papier eindringen oder verbleibt auf seiner Oberfläche. Ein »Löschpapiereffekt« tritt ein, wenn Wasser mit ungeleimtem Papier in Kontakt kommt und in seine Interfaserporen eindringt. Bei geleimten Papieren ist das Eindringvermögen des Wassers reduziert, und im Extremfall bleibt das Wasser als Tropfen auf der Papieroberfläche stehen.

### 2.3.2 Viskosität

Die Viskosität ist das Maß für die Mobilität einer Flüssigkeit hinsichtlich ihres Fließverhaltens. Die Fließfähigkeit einer Flüssigkeit ist stark, aber nicht ausschließlich von den intermolekularen Kräften der Flüssigkeitsmoleküle abhängig. Diese müssen theoretisch imstande sein, sich voneinander zu trennen, sodass sie sich frei bewegen und aneinander vorbei fließen können. Je stärker die intermolekularen Kräfte sind, desto weniger mobil sind die einzelnen Moleküle und desto zäher wird daher das Fließverhalten der Flüssigkeit. Dazu kommt noch, dass Moleküle in der Flüssigkeit Aggregate bilden, die als solche beim Fließvorgang übereinandergleiten müssen, sodass der Fließwiderstand auch durch die Reibung miteinander verzahnter Molekülverbände stark beeinflusst wird.

Wassermoleküle sind im flüssigen Zustand erheblichen molekularen Wechselwirkungskräften unterworfen und bilden außerdem molekulare Aggregate, die Cluster. Ihre Beweglichkeit ist daher eingeschränkt, und flüssiges Wasser mit  $1001 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  bei  $20^\circ\text{C}$  ist relativ viskos. Im Vergleich dazu haben andere Flüssigkeiten, z. B. der Kohlenwasserstoff n-Hexan ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), der aus größeren, aber unpolaren Molekülen besteht, bei gleicher Temperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) eine wesentlich geringere Viskosität. Die niedrige Viskosität von n-Hexan ( $320 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) ist darauf zurückzuführen, dass zwischen den Molekülen nur schwache physikalische Wechselwirkungen, die Van-der-Waals-Kräfte, wirksam werden können.

Die Viskosität ist temperaturabhängig. Wenn man die Temperatur erhöht, beschleunigt man die molekulare Bewegung in der Flüssigkeit. Die Bewegungsenergie konkurriert mit zunehmender Temperatur erfolgreicher mit den auf die Moleküle einwirkenden Kohäsionskräften. Ein Temperaturanstieg führt damit zu einer Verringerung der Viskosität, die Flüssigkeit wird dünnflüssiger und fließt leichter (Tab. 2.2). Im Gegensatz dazu bewirkt ein Abkühlen der Flüssigkeit einen Viskositätsanstieg. Die Verringerung der Wassertemperatur von  $25^\circ\text{C}$  auf  $5^\circ\text{C}$  lässt dessen Viskosität auf fast das Doppelte ansteigen. Die Viskosität wässriger Systeme lässt sich also durch ziemlich moderate Temperaturänderungen leicht den Erfordernissen einer Behandlung anpassen. Die Möglichkeiten, durch Einsatz erwärmter Behandlungslösungen die Effektivität wässriger Behandlungen in der Papierrestaurierung zu steigern, sollten in Zukunft besser untersucht werden (siehe 12.1.5, S. 394). (Trojan-Bedynsky et al. 2003).

Zusätzlich wird die Viskosität maßgeblich durch die Größe der Flüssigkeitsmoleküle beeinflusst, und zwar aus folgenden Gründen:

- Langkettige Moleküle können sich verknäulen oder verknoten, was ihre Beweglichkeit gegeneinander erheblich einschränkt.
- Unpolare Moleküle, die nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wie z. B. Van-der-Waals-Kräfte, miteinander eingehen können, werden mit zunehmender Molekülgröße stärker zusammengehalten, weil

Wassertemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Viskosität ( $\eta$ ) ( $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
5	1518,0
10	1306,0
20	1001,0
30	797,6
40	653,3
50	537,1
60	466,6
70	404,1
80	354,5
90	314,6

Tabelle 2.2 Viskosität von flüssigem Wasser im Temperaturbereich von  $20 - 90^\circ\text{C}$ .



sich die schwachen Anziehungskräfte über die Moleküllänge zu einer beachtlichen Gesamtkraft addieren. Die Viskosität ( $\eta$ ) von n-Dodecan, einem linearen Kohlenwasserstoff mit 12 Kohlenstoffatomen, ist mit  $1520 \mu\text{Pa} \cdot \text{s}$  bei  $20^\circ\text{C}$  ungefähr um den Faktor fünf größer als die von n-Hexan (sechs Kohlenstoffatome) mit  $\eta = 320 \mu\text{Pa} \cdot \text{s}$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

Die Viskosität von Wasser lässt sich erheblich steigern, indem polymere Substanzen darin gelöst werden, die bewirken, dass die Mobilität der Wassermoleküle eingeschränkt wird. Die Wirksamkeit eines Polymers ist abhängig von der Anzahl seiner polaren, funktionellen Gruppen sowie seiner molekularen Struktur und Größe. Vereinfacht kann man sagen: Je höher die Anzahl polarer funktioneller Gruppen ist, desto höher ist auch das Potenzial für die Verdickung, also den Viskositätsanstieg der jeweiligen Lösung. Zu den als Verdicker eingesetzten polymeren Substanzen gehören Celluloseether, unter anderen Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Celluloseether werden durch Modifizierung der Hydroxylgruppen von Cellulose erzeugt. Dazu werden Wasserstoffatome an den Hydroxylgruppen gegen Methyl- ( $-\text{CH}_3$ ) bzw. Carboxyethylgruppen ( $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ) ausgetauscht. Die dabei gebildeten Verbindungen  $\text{Cell}-\text{O}-\text{CH}_3$  oder  $\text{Cell}-\text{O}-\text{CH}_2\text{COONa}$  sind Ether. Wurde eine geeignete Zahl von Ethergruppen in die Cellulose eingeführt, sind Methylcellulose und Carboxymethylcellulose in kaltem Wasser löslich. Beide Verbindungen sind für Wasser Strukturbildner und schränken so die Mobilität der Moleküle ein. Carboxymethylcellulose tut das in erheblich größerem Maß als Methylcellulose, weil die eingeführte Gruppe das Salz einer organischen Säure ist und durch seine starke Polarität viele Wassermoleküle bindet. Es verursacht daher in geringerer Konzentration einen erheblich größeren Anstieg der Viskosität als Methylcellulose mit vergleichbarer Molekülgröße. Außer den Celluloseethern gibt es noch zahlreiche weitere Verdickungsmittel wie Proteine, Stärken, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol oder Polyacrylsäure. Viele von ihnen finden Anwendung bei der Papierproduktion und in der Papierrestaurierung (Feller und Wilt 1990, Haller 1995).

### 2.3.3 Flüchtigkeit

Unter Flüchtigkeit versteht man das Bestreben einer Substanz zu verdunsten. Sie hängt vom Dampfdruck der jeweiligen Substanzen ab und schwankt beträchtlich. Flüssigkeiten mit geringer intermolekularer Anziehung haben einen hohen Dampfdruck bei Normalbedingungen, sie sind flüchtig und verdunsten schnell aus einem offenen Behälter. Demgegenüber haben Flüssigkeiten, die von starken intermolekularen Kräften beherrscht sind, einen niedrigen Dampfdruck bei Normalbedingungen. Sie sind schwer flüchtig, weil die Moleküle aus der Flüssigkeit nicht ohne weiteres entkommen können, es sei denn, es wird Energie zugeführt. Wasser ist ein Beispiel für eine solche Flüssigkeit.

Verdunstung ist ein Phasenübergang vom flüssigen bzw. festen Zustand in den gasförmigen, der ausschließlich an der Materialoberfläche stattfindet. Das Verdunstungsverhalten von Wasser ist für die Steuerung vieler Prozesse entscheidend, bei denen Wasser für eine Behandlung in ein poröses Material, wie z. B. in Papier, eingebracht und nach deren Beendigung durch kontrollierte Trocknung wieder aus ihm entfernt werden muss. Trocknungsprozesse erfordern das Einbringen von Energie, die in der industriellen Papierproduktion der Papierbahn in der Trockenpartie über beheizte Trockenzylinder zugeführt wird (siehe 7.1.2., S. 197–200).

Für das Verdunsten einer Flüssigkeit muss die durchschnittliche Geschwindigkeit der molekularen Bewegung durch Wärmezufuhr mindestens so weit beschleunigt werden, dass Moleküle die zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte überwinden, die Flüssigkeitsoberfläche durchbrechen (Garai 2009) und in den Luftraum entweichen können. Die eingebrachte thermische Energie wird als kinetische Energie – als Bewegungsenergie – auf die Moleküle übertragen und von ihnen in die Gasphase mitgenommen. Ein solcher Prozess wird endotherm genannt (gr. = *nach innen erwärmen*). Dem System, aus dem Moleküle entweichen, hier flüssiges Wasser, wird die Energie entzogen, und es tritt ein Abkühlungseffekt ein. Die Verdunstung von Wasser ist also mit einem Kühleffekt verbunden, ein Phänomen, das aus der Kühlwirkung von verdunstendem Hautschweiß allgemein bekannt ist.

Die Kondensation, also der Übergang von Wasserdampf in flüssiges Wasser, ist ein der Verdunstung entgegen gesetzter Prozess. Damit Kondensation eintreten kann, muss die Geschwindigkeit der Wassermoleküle in der Gasphase so stark reduziert werden, dass ihre intermolekularen Wechselwirkungen wieder überwiegen. Die für die Verdampfung vorher aufgewendete Energie wird als Kondensationswärme erneut freigesetzt, es handelt sich bei Kondensation also um einen exothermen Prozess (gr. = *nach außen erwärmen*).

Flüssiges Wasser verdunstet schon bei Raumtemperatur, es sei denn, die Umgebungsluft enthält bereits die maximale Menge Wasserdampf, die sie bei der gegebenen Temperatur aufnehmen kann, d. h. sie ist bereits mit Wasserdampf gesättigt. Verdunstung und Kondensation befinden sich bei konstanter Temperatur in einem Gleichgewicht. Jede Befeuchtung oder Trocknung stört dieses Gleichgewicht und verursacht eine Verschiebung in die jeweilige Richtung.

### 2.3.4 Dampfdruck

Wassermoleküle werden vom Luftraum aufgenommen, und ihre Präsenz dort macht einen Teil des atmosphärischen Gesamtdrucks aus. Dieser Teildruck wird als Wasserdampfpartialdruck (lat. *pars* = Teil) oder vereinfacht als Wasserdampfdruck bezeichnet. Er wird von den anderen Gasmolekülen in der Atmosphäre nicht beeinflusst, denn es gibt keinerlei Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen der Luft und den Wassermolekülen. Vielmehr ist der Wasserdampfdruck über einer Wasseroberfläche nur von der Temperatur abhängig. Aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen in der flüssigen Phase ist der Dampfdruck des Wassers bei niedrigen bzw. moderaten Temperaturen verhältnismäßig klein, bei 10 °C beträgt er 1,23 kPa, eine Temperaturerhöhung auf 20 °C führt fast zu seiner Verdopplung (**Tabelle 2.3**). Wenn die Temperatur des flüssigen Wassers erhöht wird, so steigt damit der Anteil der Moleküle an, die über genügend kinetische Energie verfügen, um aus der Flüssigkeit austreten zu können. Daraus ergibt sich ein exponentieller Anstieg der Dampfdruckkurve zwischen dem Gefrierpunkt des reinen Wasser bei 0 °C und seiner Siedetemperatur bei 100 °C (**Abb. 2.13**). Auch über Wasser im festen Zustand, also über einer Eisoberfläche, existiert ein Phasengleichgewicht zwischen fest und gasförmig. Der Wasserdampfdruck über Eis beträgt bei 0 °C immerhin noch 0,61 kPa.

T (°C)	<i>p</i> (Torr)	<i>p</i> (kPa)
0	4,6	0,61
10	9,2	1,23
20	17,5	2,39
40	55,3	7,37
60	149,4	19,92
70	233,7	31,16
80	355,1	47,34
90	525,8	70,46
100	760,0	101,33

**Tabelle 2.3 Sättigungsdampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur.**  
Bei Siedetemperatur (100 °C) ist der Dampfdruck von Wasser gleich dem Atmosphärendruck von 101,33 kPa (760 Torr).

Die Flüchtigkeit flüssigen Wassers hängt aber auch von den in ihm gelösten Stoffen wie Ionen und polaren Verbindungen ab. Ihre Präsenz in einer wässrigen Lösung verringert die Flüchtigkeit des Wassers, was zur Folge hat, dass über derartigen Lösungen der Dampfdruck des Wassers geringer ist.

Abb. 2.13 Verlauf der Dampfdruckkurve im Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C.  
Quelle: Munowitz (2000).

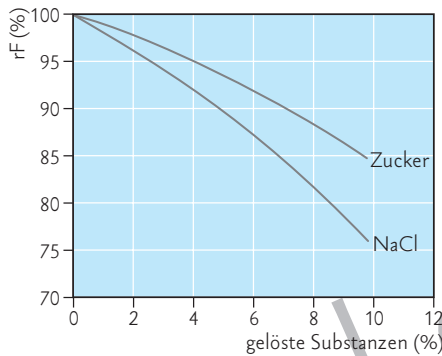
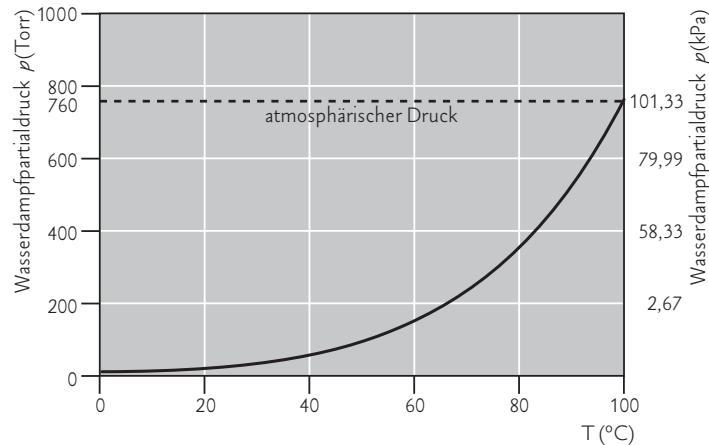


Abb. 2.14 Dampfdruckerniedrigung des Wassers durch gelöste Stoffe, hier ausgedrückt als relative Feuchte (rF): Dem Raoult'schen Gesetz zufolge nimmt der Wasserdampfdruck über wässrigen Lösungen mit steigender Konzentration eines gelösten Stoffes ab. Allerdings ist diese Beziehung nicht linear, weil der Effekt nicht ausschließlich von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Die Reduzierung des Dampfdrucks (Dampfdruckerniedrigung) wird von den physikalischen Kräften beeinflusst, die zwischen gelösten Teilchen – Molekülen oder Ionen – und den Wassermolekülen herrschen. In diesem Diagramm ist der Dampfdruck des Wassers in der y-Achse als relative Feuchte (rF) (siehe 10.1, S. 321–324) gegen die Konzentration Natriumchlorid (NaCl) und Zucker (x-Achse) in der wässrigen Lösung ausgedrückt. Natriumchlorid verursacht gegenüber Zucker ein stärkeres Absinken der relativen Feuchte, weil es in Lösung in zwei Ionen zerfällt, die Anzahl der Teilchen ist daher doppelt so groß. Außerdem binden die beiden Ionen erheblich mehr Wassermoleküle in ihren Hydrathüllen, die so am Übertritt in die Gasphase gehindert sind.  
Quelle: Bohren (1987).

Die Beziehung zwischen dem Dampfdruck über einer Lösung und ihrer Zusammensetzung ist im Raoult'schen Gesetz beschrieben. Es besagt vereinfacht, dass der Wasserdampfdruck über einer Lösung, z. B. einer wässrigen Zucker-(Glucose)lösung, im Vergleich zu dem des reinen Wassers absinkt (Abb. 2.14), und zwar proportional zur Konzentration der gelösten Substanz im Wasser (Bohren 1987).

Zucker oder gelöste Salze können nicht verdunsten, sondern werden bei vollständiger Verdunstung des Wassers wieder als kristalline Feststoffe abgeschieden. Als Ursache für die Senkung des Wasserdampfdrucks über einer Lösung lässt sich als Modell postulieren, dass Wasser durch die gelösten Stoffe verdünnt wird. Die verfügbare Oberfläche der Flüssigkeit ist teilweise durch die gelösten Teilchen besetzt und bietet daher Wassermolekülen weniger Platz, die flüssige Phase zu verlassen. Außerdem wird Wasser durch starke Anziehungskräfte zu Ionen oder polaren Molekülen an diese fixiert und daher in seiner freien Bewegung stark eingeschränkt. Es wird durch seine Einbindung in diese Strukturen in der Flüssigkeit festgehalten und der Wasserdampfdruck über der Lösung sinkt. Der Einfluss von solchen Struktur bildenden gelösten Stoffen ist aus der Abb. 2.14 ersichtlich. Natriumchlorid (NaCl) dissoziiert in Wasser zu zwei entgegengesetzt geladenen Ionen, die beide eine Umhüllung von Wassermolekülen für ihre Stabilisierung benötigen. Im Vergleich zur Glucose fixiert Natriumchlorid ungleich mehr Wassermoleküle und verhindert so, dass diese von der flüssigen Phase in die Gasphase überwechseln. Die Verringerung des Wasserdampfpartialdrucks über einer gesättigten Natriumchloridlösung ist daher größer als über einer gesättigten Zuckerlösung. In der Abb. 2.14 ist der Abfall des Dampfdrucks indirekt als relative Feuchte ausgedrückt, die als Verhältnis des Dampfdrucks über der Flüssigkeit und des Sättigungsdampfdrucks über reinem Wasser als prozentuale Luftfeuchtigkeit definiert ist (siehe 10.1, S. 321–324).

Auch wasserunlösliche, aber hygroskopische organische Polymere wirken durch die Zahl ihrer Wasserstoffbrückenbindungen auf Wasser als Struktur bildner. Cellulose ist dafür ein Beispiel. Über ihre vielen Hydroxylgruppen zwingt sie dem adsorbierten Wasser Strukturen auf (siehe Abb. 2.24, S. 46), wodurch der Wasserdampfdruck in der Cellulosematrix absinkt.