

Iron Gall Inks

Development of Identification Methods

Iron gall inks contain transition metals, such as iron and copper, catalysing the radical oxidation of the substrate. Within the European Project "InkCor—Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper" (InkCor, EVK4-CT-2001-00049), existing identification methods for iron gall inks were evaluated and new techniques developed that could aid the conservators to estimate the potential risk of corrosion. The recently developed non-bleeding test for iron(II) ions uses paper impregnated with the indicator bathophenanthroline and can be modified to detect soluble iron(III) salts as well. This test was applied on 125 manuscript inks (National Archives, The Hague), and 60 drawing inks (Teylers Museum, Haarlem). 96,8 % of the manuscript inks and 70% of the drawing inks had a positive reading for iron(III) ions while no iron ions could be detected in 3,2 % of the manuscript (4 objects) and 30% of the drawing inks. Copper can be present in iron gall inks as an impurity and can act as a strong catalyst of cellulose oxidation, especially under alkaline conditions. To estimate the potential corrosiveness of an ink, a non-bleeding test for copper(II) ions has been developed using a paper impregnated with 2-(4'-nitro-2'-pyridylazo)-1-naphthol, an orange azo dye forming a blue complex with copper(II) ions. Both - the indicator and its copper complex are insoluble in water, causing no risk of bleeding or staining. So far, the test has been applied to 38 manuscript inks (National Archives). Only 3 ink locations reacted positive. To distinguish between brown drawing inks that all may respond positively to the iron and/or copper test, a special spectrophotometer that is equipped with fibre optics (45° illumination, 90° detection angle) was used to obtain reflectance spectra of very small surfaces, e.g. ink lines less than 1 mm thick. Iron gall inks show a characteristic reflection in the near-infrared region (750-1050 nm). Bistre and sepia are much more absorbent in this region. Several brown inks on drawings (Teylers Museum) could be identified as iron gall inks. This method offers a non-destructive and relatively inexpensive opportunity for conservators of graphic collections to identify inks.

Eisengallustinten: Entwicklung von Identifikationsmethoden

Eisengallustinten enthalten Übergangsmetallionen, wie z.B. Eisen und Kupfer, welche die radikale Oxidation organischer Trägermaterialien katalysieren. Im Rahmen des Europäischen Projektes „InkCor – Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper“ (InkCor, EVK4-CT-2001-00049) wurden bestehende Identifikationsmethoden für Eisengallustinten evaluiert und neue Techniken entwickelt, die Restauratoren helfen können, das potentielle Korrosionsrisiko einzuschätzen. Der kürzlich entwickelte nicht-blutende Test für Eisen(II-)ionen mit Bathophenanthrolin als Indikator kann so modifiziert werden, daß auch Eisen(III-)ionen nachgewiesen werden können. Dieser Test wurde auf 125 Schreib- und 60 Zeichentinten (National Archives, The Hague) und 60 Zeichentinten (Teylers Museum, Haarlem) durchgeführt. 96,8 % der Schreib- und 70% der Zeichentinten hatten einen positiven Eisen(III-)ionen Nachweis, während bei 3,2 % der Schreib- und 30 % der Zeichentinten der Test negativ war. Kupfer kann als Verunreinigung in Eisengallustinten anwesend sein und die Oxidation von Zellulose stark katalysieren, besonders unter alkalischen Bedingungen. Ein nicht-blutender Test für Kupfer(II-)ionen wurde entwickelt. Hierfür wird ein Papier mit dem Indikator 2-(4'-nitro-2'-pyridylazo)-1-naphthol, einem orangefarbenen Azofarbstoff, imprägniert. Dieser Farbstoff bildet einen blauen Komplex mit Kupfer(II-)ionen. Sowohl Indikator als auch Reaktionsprodukt sind wasserunlöslich, weshalb das Risiko des Ausblutens minimiert ist. Bis heute wurde der Test auf 38 Schreib- und 60 Zeichentinten (National Archives) angewendet. Nur 3 Tinten reagierten positiv. Zur Identifikation brauner Zeichentinten, die positiv auf den Kupfer- und/oder den Eisentest reagieren könnten, wurde ein spezieller Spektrophotometer mit Glasfaseroptik-Ausstattung (45° Beleuchtungs-, 90° Meßwinkel) verwendet, um die Reflexionsspektren sehr kleiner Oberflächen, z.B. von Tintenlinien, die schmaler als 1 mm sind, aufzunehmen. Eisengallustinten zeigen charakteristische Reflexionen in IR-nahen Wellenbereichen (750–1050 nm). Bistre und Sepia absorbieren deutlich mehr in diesen Bereichen. Verschiedene braune Zeichentinten (Teylers Museum) konnten als Eisengallustinten identifiziert werden. Diese zerstörungsfreie Technik ist eine relativ billige Möglichkeit für Restauratoren Graphischer Sammlungen, um Tinten zu identifizieren.

> Dr. Johan G. Neevel, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Conservation Research dept, P.O. Box 76709, 1070 KA Amsterdam, The Netherlands, Tel. +31-20-3054772, Fax +31-20-3054700, han.neevel@icn.nl