

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 2.

Verhalten der Mineralsäuren im Papier und ihre Wirkung auf die Faserstoffe.

Von Otto Winkler.

In den Vorschriften für Papierlieferung zum amtlichen Gebrauch war anfänglich (s. Bekanntmachung des preußischen Ministeriums für Handel und Gewerbe vom Juli 1886) als eine der Hauptbedingungen festgestellt, daß jedes Papier ohne freie Säure zu liefern sei.

Es ist uns nicht bekannt, auf wessen Antrieb hin diese Bedingung in den am 17. November 1891 herausgegebenen revidierten Vorschriften in Fortfall gekommen ist. Vielleicht geschach es im Anschluß an die im Jahre 1888, geäußerte Meinung des Chemikers Dr. C. Wurster (Papier-Zeitung No. 15, Jahrgang 1888) daß sich Säure im gelagerten Papier nicht halten könne, da sie den Zellstoff desselben in Hydrozellstoff verwandele, wie es bereits im Jahre 1881 von Aimé Girard (s. Hofmanns Handbuch Teil 1 pag. 179—183) nachgewiesen wurde.

Die Tatsache, daß Säuren, in gewisser Konzentration den Zellstoffen zugesetzt, ein Pergamentieren oder Brüchigwerden erzeugen, woran man die Umwandlung in Hydrozellstoff erkennen soll, hat zu der irrigen Meinung geführt, daß bei diesem Prozeß die zugefügte Säure aufgebraucht werde und verschwinde.

Die bei der Papierfabrikation wohl vornehmlich, vielleicht allein in Frage kommenden zwei Mineralsäuren, Salzsäure und Schwefelsäure, verschwinden aber nicht, wenigstens nicht in kürzerer Zeit, sondern Schwefelsäure hält sich jahrelang im Papier, durch Wasser aus der Luft sich fortwährend regenerierend und fortwirkend, wahrscheinlich bis zur Zerstörung des Papiers. Weniger beständig ist die Salzsäure, wie wir durch Versuche nachgewiesen haben.

In unserem demnächst erscheinenden Buche „Papier-Untersuchung“ haben wir des weiteren ausgeführt, wie sehr wir von der Beständigkeit freier Säure im Papier aus der Erfahrung heraus überzeugt waren. Ungemein nachteilig haben säurehaltige Papiere bei verschiedenen Druckverfahren, namentlich bei Farbendruck (Chromo- und Typenbunt-

druck) sich gezeigt. Großer Schaden entstand bei Bronze-, Gold- und Farbenprägung, ganze Sendungen feinfarbiger Seidenwaren kamen im Farbton beeinträchtigt, Stahlwaren verrostet, Gold- und Silberwaren stark korrodiert und oxydiert an, alles infolge säurehaltigen Papiers als Druckgrund oder Einschlagepapier. Selbst Briefumschläge, deren Papier nur Spuren von Schwefelsäure enthielt, hatten Gratulationskarten u. s. w. unbrauchbar gemacht, da deren Goldverzierungen verfärbt und braun geworden waren.

Wir haben in diesem Buche auch weiter ausgeführt, wie leicht eine nicht geringe Menge freier Säure bei den verschiedenen Vorgängen der Papiererzeugung in dasselbe geraten kann und wie fast unmöglich deren Entfernung aus dem Papierstoffe ist. An dieser Stelle wollen wir nur ausführen, wie es uns gelungen ist, freie Säure im Papier einwandfrei nachzuweisen, und mit welchem Erfolge wir die absichtlich dem Papiere zugefügten Säuremengen in ihrem Verhalten und ihrer Wirkung auf die verschiedenen Papiersorten beobachten konnten.

Der qualitative Nachweis freier Säure im Papier ist nicht so schwer, wie Prof. Rossel (Bern) in seinem Buche angibt. Im Kongorot haben wir einen Farbstoff, dessen Farbe sich nur durch freie anorganische Säure ändert, durch sauerreagierenden Alaun oder Tonerdesulfat jedoch nicht. Nicht ganz so einfach zeigte sich die Mengenbestimmung der Säure durch Titration; hierbei läßt uns Kongorot im Stiche, zumal bei Gegenwart von Alaun (da der Farbenwechsel von „blau“ in „rot“ nicht scharf genug hervortritt, ja sogar durch Ausscheiden von Tonerdeverbindungen ganz gehindert werden kann). Das von Rasenack in Dammers „Lexikon der Verfälschungen“ als Indikator empfohlene Blauholzextrakt kann wegen des im Papier auch vorhandenen Eisens, das ebenfalls die Farbe des Extraktes verändert, nicht angewendet werden. Dagegen hat sich Methylviolett und bei den in Frage kommenden stark verdünnten Lösungen auch Methylorange gut bewährt.

Nachdem wir durch Versuche festgestellt hatten, daß bei Anwendung dieser Indikatoren auch ganz geringe Mengen freier Säure in Gegenwart von Alaun bestimmbar waren,

konnten wir auch Säure im Papier quantitativ nachweisen.

Wir hatten uns Papiere hergestellt, die mit den beiden hauptsächlich wohl in Betracht kommenden Säuren, Schwefel- und Salzsäure, in verschiedenen Konzentrationen getränkt waren. Wir wählten für unsere Versuche die Verdünnungen 1:100, 1:300, 1:800, 1:1000, 1:5000, 1:10000, 1 zu 20000, 1:50000. In diese angesäuerten Wässer wurden von verschiedenen Papiersorten eine Anzahl Bogen eingetaucht und wenn sie sich vollgesogen hatten, herausgenommen, abgeschwenkt und schnell getrocknet. Dann wurden diese Bogen zum Teil in einem trockenen Zimmer, zum Teil in einem luftig trockenen Gartenhaus und andere in einem feuchten Kellerraum gelagert. Anfänglich wurden die Papiere alle 8 Tage auf Gegenwart von Säure, Widerstand gegen Reiben und Knittern, sowie auf Leimfestigkeit geprüft, später in immer größeren Zeiträumen. Der Beginn der Versuche war bei den drei stärksten Konzentrationen der 13. Dezember 1899, bei den anderen der 28. Juli 1898; die Enduntersuchung fand statt am 4. Februar (1902), also nach 25 $\frac{1}{2}$ und 43 Monaten.

Die verwendeten Papiere waren Fließpapier, Normalschreibpapier 2b, 4a und 6, sowie Druckpapier halbleimt und leimfest. Von diesen war nur das Fließpapier und eine Sorte Druckpapier völlig säurefrei, die andern enthielten ganz geringe Spuren von freier Säure, wie die meisten harzgeleimten Papiere.

Nach vier Wochen war noch in allen Papieren das Vorhandensein freier Säure ebenso stark wie gleich nach dem Säurebad nachzuweisen. Von diesem Zeitpunkt ab verändert sich aber das Verhalten der Säuren. Salzsäure wird immer schwieriger nachweisbar, und bei den höchsten Verdünnungen gelingt dies schließlich garnicht mehr. Bei der Verdünnung 1:1000 konnte nach 43 Monaten Silbernitratlösung nur noch leicht getrübt werden, Kongorot wurde von dieser Verdünnung kaum noch verändert, dagegen gelang die Titration mit Methylorange als Indikator sehr gut; es fanden sich 0,0002 Proz. Salzsäure. Die stärkeren Konzentrationen ließen sich am Ende der Versuchszeit besser nachweisen, färbten auch Kongorot kräftiger; die Konzentrationen 1:100 und 1:300 gaben auch nach dieser Zeit mit Silbernitratlösung noch einen deutlichen Niederschlag; gefunden wurde 0,03 Proz. und 0,02 Proz. Salzsäure. Die quantitativen Säurebestimmungen wurden nur an dem mit den erwähnten Säuren getränkten Fließ-

papiere, welches durchaus rein war, vorgenommen. Schwefelsäure konnte durch Kongorot stets leichter nachgewiesen werden als Salzsäure, und die Intensität der Verfärbung des Farbstoffes nahm bei den drei stärkeren Konzentrationen mit der Zeit kaum ab. Nur bei den größeren Verdünnungen scheint die Menge der im Papier aufgespeicherten Säure abgenommen zu haben, wie aus dem Schwächerwerden der Verfärbung des Kongorots hervorgeht. Bei 1:1000 konnte nach 43 Monaten noch 0,0009 Proz. freie Schwefelsäure nachgewiesen werden. Bei noch größeren Verdünnungen war schon von Anfang an die Reaktion der Säure mit Kongo äußerst schwach, eine quantitative Bestimmung nicht mehr möglich; hier wirkten nur die gut geleimten Normalpapiere, bei denen von vornherein ein Säuregehalt nachgewiesen, stärker auf Kongo ein. Viel empfindlicher als Kongorot zeigte sich Lackmus bei dem mit Säure getränkten Fließpapiere.

Die qualitative wie die quantitative Bestimmung der freien Säure wurde stets in einem Auszuge gleicher Mengen Papier in heißem Wasser vorgenommen.

Nachdem so nachgewiesen ist, daß selbst nach langer Zeit (bis zu 43 Monaten) noch freie Säure, nachdem sie absichtlich ins Papier gebracht war, in ihm vorhanden ist, wollen wir den Einfluß dieser Säure auf die Leimfestigkeit des Papiers und auf dessen Widerstand gegen Reiben und Knittern betrachten. Die zu diesen Versuchen benutzten Normalpapiere waren außerordentlich leimfest (IV. Grad), die Druckpapiere jedoch leim schwach (I. und II. Grad).

Das Imprägnieren der Papiere mit den Säureverdünnungen 1:100 und 1:300 hob die Leimfestigkeit aller Papiere auf oder drückte sie auf den geringsten Grad (0) herunter. In der Nachwirkung zeigten die beiden Säuren jedoch einen größeren Unterschied. Die mit Schwefelsäure getränkten Papiere blieben gleich leim schwach wie zu Anfang, nahmen sogar noch weiter ab, wo es möglich war, während die mit Salzsäure behandelten allmählich nahezu dieselbe Leimfestigkeit (durch die Eisenchloridtropfenprobe ermittelt) wieder gewannen, welche sie ursprünglich hatten.

Bei den größeren Verdünnungen 1:800 und 1:1000 nahm die Leimfestigkeit durch Schwefelsäure nicht so rasch und bedeutend ab wie bei den stärkeren Konzentrationen, nach vier Wochen um nur etwa einen Grad, sank aber mit der Zeit immer weiter, wenn auch nur sehr langsam. Salzsäure wirkte in der Verdünnung 1:1000 nicht mehr auf

die Leimung ein, bei der Verdünnung 1 zu 800 nur anfänglich, doch schon nach ziemlich kurzer Zeit ging die Leimfestigkeit wieder auf ihren alten Stand zurück. Bei noch größeren Verdünnungen versagt die Eisenchloridprobe gänzlich, die Leimfestigkeit scheint nach dieser nicht verändert zu sein, aber dicke Tintenkreuze schlagen durch, ein Zeichen, daß die Leimfestigkeit doch nicht ganz die frühere geblieben ist.

Ähnlich dem Einfluß der Säuren in Bezug auf Leimfestigkeit ist auch der auf Widerstand gegen Reiben und Knittern. Die Schwefelsäure in den Verdünnungen 1:100 und 1:300 hebt den Widerstand gegen Reiben und Knittern sofort auf; in den Verdünnungen 1:800 und 1:1000 schwindet er erst allmählich, so z. B., daß er bei Normal 2b nach vier Wochen erst um eine Klasse gesunken ist, um schließlich auf die unterste Klasse hinabzugehen.

Wie Schwefelsäure in den größeren Verdünnungen, so wirkt auch Salzsäure. Nicht plötzlich, sondern nur ganz allmählich schwindet der Widerstand gegen Reiben und Knittern, geht aber nicht ganz soweit zurück wie bei Schwefelsäure.

In den größten Verdünnungen, 1:5000 bis 1:50000, ist das Schwinden des Widerstandes gegen Reiben und Knittern nicht mehr deutlich nachweisbar. Alle diese Papiere bleiben in derselben Klasse, da eine empfindlichere Prüfungsmethode, welche auch die geringste Abweichung scharf erkennen läßt, hierfür fehlt und bei der ungleichen Beschaffenheit des Materials auch wenig nützen würde.

Das Schwinden der Festigkeit ließ sich auch durch Abnahme des Reißgewichtes für Streifen gleicher Breite feststellen, doch war auch diese Methode bei den Verdünnungen 1:1000 und noch schwächeren nicht empfindlich genug; die erhaltenen Zahlenangaben fielen alle innerhalb der Fehlergrenzen für die gleiche Bestimmung am nicht getränkten Papiere. Unsere Versuche ergaben somit folgende Ergebnisse:

1. Säure wirkt, selbst in sehr großer Verdünnung in das Papier gebracht, schädlich auf dasselbe, denn sowohl dessen Widerstand gegen Reiben und Knittern als auch seine Leimfestigkeit nahmen ab.

2. Schwefelsäure wirkt energischer als Salzsäure; die im Papiere verbleibende Säure wirkt noch lange nach, vielleicht bis zur gänzlichen Zerstörung des Papiers.

3. Eine Umwandlung des Zellstoffes in Hydrozellstoff durch Säure

ist als tatsächlich anzusehen, aber durch dieselbe wird Säure nicht aufgebraucht, wenigstens nicht stets und unter allen Umständen.

Nachdem so experimentell der Nachweis geführt wurde, daß auch geringe Mengen Säure, die absichtlich dem Papiere einverleibt wurden, sehr nachteilige Wirkungen auf dasselbe ausüben, darf man den Beschluß der Kgl. preuß. mechanisch-technischen Versuchsanstalt, welcher die Forderung von Säurefreisein für Normalpapiere aufhob, nicht mehr beistimmen. Gewiß ist die Prüfung hierauf nicht einfach, weil in dem Papieren ja auch Salze der betreffenden Säuren vorkommen, aber bei Papieren zu wichtigen Dokumenten, die eine fast unbegrenzte Lebensdauer des Materials erwünscht sein lassen, hätte diese Prüfung unseres Erachtens nicht aufgehoben werden sollen.

Die Papierfabrikanten wollen aber aus unseren Versuchen ersehen, wie sehr zum Schaden ihres Produktes sie handeln, wenn sie, um die Arbeit zu erleichtern, mit Säurezusatz das Bleichen und Leimen beschleunigen wollen oder des billigeren Preises halber eine nicht säurefreie Füllmasse, Tonerde u. s. w., der reinen vorziehen. Groß, im landläufigen Sinne gemeint, sind die dadurch in das Papier gelangenden Mengen freier Säure ja nicht, aber diese arbeitet stetig in dem fertigen Produkt weiter und führt dasselbe einem frühzeitigen Verfall entgegen.

Handelt es sich um Herstellung von Papier, welches Oxydation von Metallen oder Veränderung von Farbdrucken nicht befördern, sondern hindern soll, so wird man gut tun, möglichst wenig gebleichte aber holzfreie Stoffe (auch im Holzschliff entsteht leicht Säure) zu verwenden und dieselben ohne Leimung oder nur schwach geleimt, sowie wenig oder nicht gefärbt zu liefern, da reiner Zellstoff, dicht gearbeitet und möglichst wenig hygroskopisch bereitet (nicht zermahlen), als rostschützendes Mittel angesehen werden kann. Jedenfalls werden solche Papiere ihren Zweck besser erfüllen, als die meisten dem bisherigen Gebrauche entsprechend gefertigten.

Leipzig, Papierprüfungs-Anstalt, November 1902.

Über das Welser Erdgas.

Von Dr. Otto Stephani.

In Deutschland dürfte die Existenz ergebiger Gasquellen in Wels in Oberösterreich nur wenig bekannt sein. Der Grund dafür liegt wohl darin, daß bisher wenig über die Bil-