

### Über einige echte gefilzte Papiere des frühen Mittelalters<sup>1)</sup>.

Von R. KOBERT.

(Eingeg. 23./5. 1910.)

Bis vor 25 Jahren war es eine von fast allen Naturforschern, Historikern und Philologen geteilte Ansicht, daß unseren jetzigen echten Papieren, d. h. den gefilzten Haderpapieren, eine Periode „schlechten Baumwollpapiers“, lateinisch als *Charta bombycina* bezeichnet, vorausgegangen sei. Es ist das hohe Verdienst zweier ausgezeichneten Wiener Forscher, nämlich der Proff. Wiesner und Karabacek, 1886—1887 darzulegen zu haben, daß es ein solches direkt aus Baumwolle gefertigtes Papier nie gegeben hat. Karabacek hat dies aus den auf Papier bezüglichen Angaben mittelalterlicher, namentlich arabischer Schriftsteller, erwiesen, und Wiesner hat ganz unabhängig davon aus der mikroskopischen und mikrochemischen Untersuchung der dem frühen Mittelalter angehörigen Papiere der Sammlung des Erzherzogs Rainer denselben Schluß gezogen. Später hat er auch noch frühmittelalterliche Papiere, welche in Khotan in Ostturkestan von englischer Seite aufgefunden worden sind und ihm durch unseren deutschen Landsmann, Prof. Hoernle in Oxford, zugänglich gemacht worden sind, nach denselben Gesichtspunkten untersucht; er hat endlich auch viele spätmittelalterliche Papiere verschiedenen Ursprungs noch hinzugenommen und sich von neuem überzeugt, daß es ein direkt aus Baumwolle hergestelltes Papier nie gegeben hat.

Gezwungen durch so schwerwiegende Beweise, hat Wattenbach, der Hauptvertreter der Existenz eines mittelalterlichen Baumwollpapiers, seine Ansicht 1896 fallen lassen. Anstatt jedoch den beiden Begründern einer richtigeren Erkenntnis für die unendliche aufgewandte Mühe Dank zu sagen, spricht er sich in der dritten Auflage seines Schriftwesens im Mittelalter folgendermaßen aus: „Die Streitfragen über die Zeit der Erfindung und über das erste Vorkommen des Baumwollpapiers und des Linnenpapiers sind mit einer Heftigkeit und einem Aufwande von Gelehrsamkeit erörtert worden, die zu der Wichtigkeit der Sache in keinem Verhältnis stehen.“ Ich bin gerade der umgekehrten Ansicht, nämlich der, daß auf eine so hochwichtige Frage, wie die der Zusammensetzung der mittelalterlichen Papiere es ist, es sich sogar lohnt, noch weitere Mühe zu verwenden, namentlich, da soeben von historisch-philologischer Seite aus das kaum in der Versenkung verschwundene Baum-

wollenpapier von neuem hervorgeholt worden ist. Alfr. Gercke und Ed. Norden schreiben in ihrer Einleitung in die Altertumswissenschaft (1910 bis 1911) folgendes: Die Klöster (Monte Cassino usw.) waren lange Zeit die Zentren der Bildung. „Unzählige Abschriften antiker Werke wurden hier angefertigt, die alten Papyrusrollen, die noch existierten, in dauerhafte Pergamentbände übertragen, denen erst seit dem 12.—13. Jahrhundert bisweilen Bücher von schlechtem Baumwollenpapier (*Charta bombycina*) zur Seite traten.“

Unter solchen Umständen begrüßte ich es mit großer Freude, als mir von der deutschen Ausgrabungskommission die kürzlich in Turfan aufgefundenen Papiere des 6.—9. Jahrhunderts, sowie durch Prof. Hoernle auch kleine Reste der in Khotan ausgegrabenen Papiere zugänglich gemacht wurden. Die Papiere aus Turfan wurden bisher überhaupt noch nicht naturwissenschaftlich untersucht. Obwohl ich mit der Untersuchung des in meinen Händen befindlichen kostbaren Materials noch keineswegs fertig bin, reicht das bisher gefundene doch bereits aus, um daraus einige wichtige Schlüsse zu ziehen.

Die Geschichte der echten gefilzten Papiere muß in drei Perioden geteilt werden, nämlich in eine Periode der arabischen Papiere, in eine nacharabische Periode und in eine vorarabische. Meine hier folgenden Angaben beziehen sich auf die Papiere der vorarabischen Periode, die man meist als die Periode der chinesischen Papiere zu bezeichnen pflegt. Das Land der Uiguren, in deren Hauptstadt Idikut Schari die Hauptfunde unserer Papiere gemacht worden sind, d. h. eine Gegend, die jetzt als Oase Turfan bezeichnet wird, gehörte im Beginn des Mittelalters jedoch nicht zu China. Die in Turfan und die in Khotan aufgefundenen Papiere sind aner kennenswerte Leistungen der Technik des frühen Mittelalters. Ihr vielsprachiger Inhalt zeigt gleichzeitig, daß damals in Turfan ein Kulturzentrum war, in dem verschiedene hoch entwickelte Religionen nebeneinander bestehen konnten. Dieser Anschauung entsprechen auch die dort gefundenen Kunstgegenstände.

Die in der Angabe von Gercke und Norden implizite enthaltene Annahme, das zu Büchern verwendete Papier sei erst im 12.—13. Jahrhundert aufgetaucht, gilt für Ostturkestan also nicht. Das Papier tritt uns hier schon im 6. bis 9. Jahrhundert in recht verschiedener Form, d. h. als einzelnes Papier für Dokumente, als Buchrolle, als Buch im Sinne der indischen Bücher, d. h. als Serie von an Schnüren befindlichen Blättern und auch als Buch in unserem Sinne entgegen. Da im Text mehrfach unzweifelhaft von Baumwollzeug die Rede ist, und da reife Baumwollsaamen eben-

<sup>1)</sup> Vortrag bestimmt für die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München am 20./5. 1910. Wegen Zeitmangel nur verkürzt mitgeteilt.

falls ausgegraben worden sind, wurden die bei der Ausgrabung gefundenen Zeugreste, welche sich ungefähr wie Baumwolle anfaßten, natürlich für Baumwollstoffe gehalten, und ebenso schien es recht naheliegend, daß die Papiere aus Baumwolle beständen. Wider Erwarten konnte ich jedoch in den Zeugresten nicht einen einzigen Faden Baumwolle auffinden und in den meisten Papiersorten ebenfalls nicht. Da wo sich vereinzelte Baumwollfäden im Papier fanden, machen sie den Eindruck, daß sie zufällig mit hineingeraten sind, wie z. B. einmal auch Wollfäden und zweimal Flaumfedern von Vögeln in der Papiermasse von mir gefunden worden sind. Ein Baumwollpapier hat also auch in Turfan nicht existiert, obwohl die Möglichkeit, ein solches darzustellen, dort gegeben war.

Die einzelnen von mir untersuchten Papierarten sind merkwürdigerweise keineswegs alle gleichartig.

Die Papiere aus Turfan sind zum Teil so dünn, wie unser Seidenpapier, zum Teil gleichen sie starkem Schreibpapier, und vereinzelt sind sie noch dicker. Sie sind sämtlich vergilbt, ja zum Teil dunkelbraun. Dies wird insofern leicht erklärlich, weil der das Vergilben bekanntlich bedingende Eisengehalt bei den meisten Papieren aus Turfan viel beträchtlicher ist als bei unseren modernen Papieren. Während die arabischen Papiere meist aus zwei Lamellen zusammengeklebt sind, konnte ich nur ein einziges solches Doppelpapier unter den aus Turfan stammenden nachweisen. Es wurde 1905 in den Klosterruinen von Toyoq aufgefunden und bildet ein Stück einer im Jahre 602 geschriebenen chinesischen Buchrolle.

Die Grundsubstanz der Papiere aus Turfan sind teils intakte Bastfasern, teils ein Gemisch von intakten und verhaderten Fasern. In vielen Fällen sind die Hader nicht die Überreste abgetragener Gewebstücke von Kleidern, sondern es sind „Kunsthader“, die durch zu energisches Zerklopfen der aus dem Bast der Pflanzen direkt entnommenen Bastfasern entstanden sind. Das Verdienst, systematisch den Lumpenzusatz zur Papiermasse eingeführt zu haben, kommt eben nicht den Chinesen, auch nicht den Ostturkestanern, sondern den Arabern zu, wie dies Wiesner längst dargelegt hat.

Da die mit Wasser zerkochten Papiere mir wiederholt einen alkalisch reagierenden Brei lieferten, und da die Asche meist kohlen saure Alkalien und kohlen sauren Kalk reichlich lieferte, glaube ich mich zu der Annahme berechtigt, daß die Bastisolierung aus den Mutterpflanzen schon im 7. Jahrhundert häufig mit einem chemischen Zerkochungsprozeß unter Zusatz von Asche und Kalk verbunden war, während vorher nur ein mechanischer Zerklopfungsprozeß der Stengel oder der Rinden stattgefunden haben dürfte. Das Auswaschen der zerkochten Massen war oft ein ungenügendes, so daß alkalisch reagierende Substanzen sowie Eisensalze in der Masse des Papiergutes blieben. Da Aschenbestimmungen von Wiesner nicht ausgeführt worden sind, sind die von mir fest-

gestellten Prozentzahlen die ersten überhaupt vorhandenen. Da zu ihrem Verständnis jedoch die vorherige Besprechung der Appretur notwendig ist, kann ich sie erst weiter unten folgen lassen und bemerke nur im voraus, daß der Aschenrückstand auch bei Papieren ohne anorganische Appretur durchweg höher ist, als es den darin enthaltenen Fasern entspricht. Dieses Plus rührt von der chemischen Bearbeitung der verwendeten Pflanzenteile her.

Was die Faserarten der Papiere aus Turfan anlangt, so sei im voraus bemerkt, daß die Chinesen schon seit dem ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung die Bastfasern des Papiermaulbeerbaumes, *Broussonetia papyrifera* L'Herit (Morac.) zu Papier verarbeitet haben. Sie ist leicht kenntlich durch eine verschiebbliche glashelle Hüllmembran, sowie durch Milchsafröhren mit koaguliertem Inhalt. Einige Jahrhunderte später gingen die Chinesen dazu über, auch die Bastfasern des *Chinagrases*, welches auch *Ramie* genannt wird, mit zu Papier zu verarbeiten. Es stammt von *Boehmeria nivea* Hook. et Arn. (Urticac.) und wird, da der Linnésche Name dafür *Urtica nivea* ist, oft auch als *Nesselfaser* bezeichnet. Die Fasern des *Chinagrases* enthalten zum Teil Mark, und dieses schließt äußerst feine Stärkekörnchen ein. Dadurch wird der Nachweis auch dieser Fasern leicht. Calciumoxalatkristalle können sich sowohl neben den Fasern des *Chinagrases* als neben denen des Papiermaulbeerbaumes finden.

Einige von mir untersuchte ausgegrabene Zeugstücke bestehen im wesentlichen aus *Boehmeriafasern*. Einem der Stücke sind Fasern beigemischt, welche den Eindruck von Leinfasern machen. Die Schnur eines ausgegrabenen Gebetbuches erwies sich als Hanfaschnur. Nach dem Gesagten wird es nicht wundernehmen, daß ich als Hauptbestandteile der Papiere aus Turfan *Broussonetiafasern* und *Boehmeriafasern*, beide teils intakt, teils etwas verhadert, isolieren konnte. Erst an dritter Stelle habe ich Hanfasern zu nennen. Auch diese sind zum Teil verhadert. Diese drei Faserarten hat auch Wiesner in seinen Papieren oft gefunden. Eine vierte von Wiesner gefundene Faserart, die *Mitsumatafaser*, von *Edgeworthia papyrifera* Salzm. (Thymelaeac.) habe ich in den bisher untersuchten Papierarten noch nicht gefunden. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß ich sie in einem der noch untersuchten Papiere noch finde. Eine von Wiesner gefundene stark sklerosierte Zellart, die er nicht deuten konnte, habe ich in einem einzigen meiner Papiere ebenfalls gefunden. Dieses enthielt gleichzeitig auch noch andere bemerkenswerte Zellgebilde, über die ich mich erst später aussprechen möchte.

Was die Appretur oder Füllung der Papiere aus Turfan anlangt, müssen wir organische und anorganische Substanzen, die allerdings oft genug gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind, unterscheiden.

Von organischen Appretur- und Füllsubstanzen sind zwei *Amylum*-

und zwei Schleimarten zu nennen. Daß man schon in jenen weit entlegenen Zeiten die Reindarstellung von Amylum verstanden hat, ist recht bemerkenswert. Ich muß die dahingehenden Angaben Wiesners betreffs seiner Papiere für die meinigen durchaus bestätigen. Es handelt sich bei mir teils um Reisstärke, teils um Weizenstärke. Beide Stärkesorten finden sich in meinen Papieren teils als Kleister und teils als prachtvoll erhaltene Körner. Namentlich die Weizenstärkekörner sind tadellos erhalten und völlig frei von Kleberbestandteilen. In einigen Papieren wurden die Amylumkörnerchen auf das mit Kleister befeuchtete Papier aufgetragen; in seltenen Fällen sind sie aber auch trocken, also ohne Kleister auf das Papier aufgetragen und hineingewalzt worden. Eine von mir untersuchte Tempelfahne aus Idikut Schari ist nach allen Regeln der Kunst vor mehr als 1000 Jahren gestärkt und dann gebügelt oder gepreßt worden, und auf der Oberfläche dieser Appretur wurde sie dann auch noch bemalt. Alles dies läßt sich noch heute nachweisen.

Wiesner hat unter seinen mit Stärkekleister appretierten Papieren einige gefunden, welche bei Zusatz von Jodjodkalium sich nicht bläuen, wohl aber, wenn noch ein Tropfen Mineralsäure zugefügt wurde. Er nimmt an, daß es sich hier um eine durch Mikrobenfermente bedingte Umwandlung der Stärke handelt. Ich halte eine andere Auffassung für näherliegend. Auch ich fand nämlich unter meinen Papieren ein solches. Bei diesem erklärte sich das Nichtreagieren auf Jodjodkalium aber sehr einfach dadurch, daß die Papiermasse infolgedes vorhin besprochenen alkalischen Zerkochungsprozesses noch deutlich alkalisch reagierte. Sobald ich diese alkalische Reaktion beseitigte, trat prompt Bläung ein.

Noch interessanter als die beiden Stärkesorten sind die beiden Schleimarten. Beide enthalten Pentosane und geben daher beim Zerkochen mit Salzsäure die Pentosenreaktionen. Am brauchbarsten fand ich das Reagens von Bial (eisenchloridhaltige Orcinsalzsäure). Der sich dabei bildende dunkelgrüne Farbstoff läßt sich mittels Amylalkohol ausschütteln und zeigt vor dem Spektralapparate namentlich den Streifen zwischen C und D. Der eine der beiden Pentosanschleime enthält als Nebenbestandteil minimale Mengen rundlicher Amylumkörnerchen. Dies ist für Tragantgummi charakteristisch. Offenbar liegt hier entweder echtes Tragantgummi oder eine diesem verwandte Gummisorte vor. Der andere Pentosanschleim enthält als mikroskopisch leicht nachweisbaren Nebenbestandteil kleine von einer deutlich sichtbaren Membran umgebene kreisrunde Zellen, die bei mir mit den von Wiesner abgebildeten genau übereinstimmen. Es handelt sich hier offenbar um eine zerkochte Flechte, deren pilzlicher Teil beim Kochen den Schleim liefert, während die Algenzellen erhalten bleiben.

Mit Leim appretierte Papiere haben Wiesner und ich nicht gefunden; diese Art der Appretur war dem frühen Mittelalter fremd.

Von anorganischen Appretursubstanzen fand ich Kreide, Gips und Kieselstaub. Natürlich erhöhen diese Substanzen den Prozentgehalt des Papiers an Asche. Ich komme damit auf die schon vorhin erwähnten Aschenanalysen zurück.

Fast immer waren folgende Bestandteile in den Aschen nachweisbar: 1. Alkalien, 2. Calcium, 3. Magnesium, 4. Eisen, 5. Salzsäure, 6. Schwefelsäure, 7. Kieselsäure. Nachstehende Tabelle orientiert über den Aschengehalt einiger lufttrockener Papiere aus Turfan:

Nr.	Schriftzüge	Appretur	Asche %
1	Uigurisch . . . .	Kreide . . . . .	5,6
2	Sogdianisch . . . .	Stärke . . . . .	5,6
3	Chinesisch . . . . .	Kreide . . . . .	6,2
4	Uigurisch . . . . .	Kreide . . . . .	6,7
5	Uigurisch . . . . .	Stärke . . . . .	6,7
6	Brahmi . . . . .	Kleister u. Gips .	6,9
7	Chinesisch . . . . .	Schleim u. Gips .	7,5
8	Sogdianisch . . . .	Ohne Appretur . .	7,7
9	Unbeschrieben . .	Schleim. Kreide .	8,9
10	Sogdianisch . . . .	Stärke . . . . .	9,5
11	Chinesisch . . . . .	Schleim u. Gips .	9,7
12	Bemalt mit Buddas	Schleim u. Gips .	10,4
13	Chinesisch . . . . .	Schl. u. Kieselstaub	10,4
14	Chinesisch . . . . .	Nur Schleim . . .	12,1
15	Chinesisch . . . . .	Gips . . . . .	17,0
16	Chinesisch . . . . .	Gips . . . . .	22,3
17	Brahmi . . . . .	Schleim u. Gips .	24,4

Ein einziges Papier, welches auch nach anderer Richtung hin sich abweichend verhielt, hatte einen wesentlich niedrigeren Aschengehalt.

Zum Schluß sei noch ein von mir untersuchter in Turfan ausgegrabener Beschreibstoff erwähnt, welcher sich als nicht in die Gruppe der gefüllten Papiere gehörig erwies. Er machte den Eindruck eines glatten Kartons oder eines glatt gehobelten, sehr dünnen Brettchens. Die mikroskopische Untersuchung ergab auf der Oberfläche in regelmäßigen Abständen sich findende, prachtvoll erhaltene typische Spaltöffnungen und zwischen diesen rechteckige, in Längsreihen angeordnete Oberhautzellen. Dieser Oberflächenbefund, sowie die Anordnung und das Aussehen der drei in der Tiefe verlaufenden Gefäßschichten charakterisierten das Ganze als ein Stück eines in Papier umgearbeiteten Blattes der Talipotpalme, *Corypha umbraculifera* L., die ja in Indien noch heute in gleicher Weise benutzt wird.

Meine Untersuchungen sind fast Punkt für Punkt Bestätigungen dessen, was Wiesner an Papieren ganz anderer Fundstellen bereits gefunden hatte. Es gereicht mir zur besonderen Freude, dies hier zu konstatieren. In Deutschland bin ich meines Wissens der erste, welcher sich mit derartigen Untersuchungen beschäftigt hat. Hoffen wir, daß

Philologen und Historiker die auf naturwissenschaftlichem Wege nun zum zweiten Male gefundenen Tatsachen nun nicht länger ignorieren werden!

Die ausführliche Arbeit wird nach Abschluß aller Untersuchungen anderweitig erscheinen.

[A. 114.]

## Untersuchungen zur Holzverkohlung.

Von PETER KLASON, GUST. V. HEIDENSTAM und

EVERT NORLIN.

(Eingeg. d. 11./4. 1910.)

### II. Die trockene Destillation des Holzes von

#### Kiefer, Fichte, Birke und Buche.

Diese Untersuchung ist in derselben Weise wie bei der trockenen Destillation der verschiedenen Cellulosearten im ersten Teil unserer Arbeit<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Die Verkohlungen sind in derselben Apparatur gemacht und die erhaltenen Produkte sind auch nach denselben Methoden analysiert worden.

Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle I (s. S. 1253) zusammengestellt. Zuerst ist der Gehalt des Verkohlungsmaterials an Wasser, Asche und organischer Substanz angegeben, dann die Zusammensetzung des Rohmaterials, der Holzkohle, der organischen Substanz im Natriumacetat und des Teers. In der dritten Abteilung der Tabelle sind die Verkohlungsprodukte sowohl als deren Elementarbestandteile: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Prozenten von dem Verkohlungsmateriale angegeben.

Die Tabelle II enthält die direkt bestimmten Wärmewerte und die Zusammensetzung des Gases in Volumenprozenten.

Tabelle II.

Produkte	Kiefernholz Cal.	Fichtenholz Cal.	Birkenholz Cal.	Buchenholz Cal.
Verkohlungsmaterial	5070	4910	4910	4790
Holzkohle . . . .	7685	7695	7680	7555
Anorgan. Substanz in NaOCOCH <sub>3</sub> .	3960	4275	3395	3680
Teer . . . . .	7405	7125	7080	6395
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
CO <sub>2</sub> . . . . .	56,37	56,50	58,67	56,97
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	2,00	1,72	1,75	1,63
CO . . . . .	32,64	32,55	30,77	34,68
CH <sub>4</sub> . . . . .	8,99	9,23	8,81	6,72

Die Verteilung des Kohlenstoffs auf die verschiedenen Produkte der trockenen Destillation in Gew.-% vom Kohlenstoffgehalte des Holzes ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

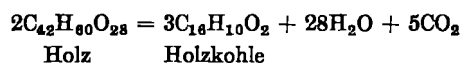
	Kiefernholz	Fichtenholz	Birkenholz	Buchenholz
Holzkohle . . . .	61,3	62,1	53,5	59,0
Teerstoffe . . . .	24,1	19,9	19,2	17,1

<sup>1)</sup> Diese Z. 22, 1205 (1909).

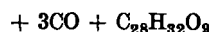
	Kiefernholz	Fichtenholz	Birkenholz	Buchenholz
Summen der Holzkohlen und Teerstoffe . . . .	85,4	82,0	72,7	76,1
Essigsäure . . . .	3,4	2,5	5,8	5,0
Kohlensäure . . . .	5,4	5,6	5,6	6,1
Kohlenoxyd . . . .	3,1	3,2	2,9	3,7
Übrige Stoffe . . . .	2,7	6,7	13,0	9,1

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, verteilt sich der Kohlenstoff im Holze auf die verschiedenen Destillationsprodukte ziemlich gleich bei Kiefer und Fichte, während die Birke davon sehr bedeutend abweicht, indem deren Holzkohle nur 53,5% gegen 62% bei Kiefer und Fichte annimmt. Die Buche nimmt eine Zwischenstellung ein.

Der Verlauf der Verkohlung des Holzes kann approximativ durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Holz                      Holzkohle



Übrige Produkte,

wie die folgende Tabelle III zeigt:

Tabelle III.

Produkte	Berechnete Prozentgehalte	Erhaltene Prozentgehalte von			
		Kiefer	Fichte	Birke	Buche
Holzkohle . . . .	34,8	37,83	37,81	31,80	34,97
Wasser . . . . .	24,9	22,27	25,70	27,81	26,58
Kohlensäure . . . .	10,9	10,13	10,30	9,96	10,90
Kohlenoxyd . . . .	4,1	3,74	3,78	3,92	4,22
Übrige Produkte . .	25,3	26,03	22,41	27,11	23,33

Die Zusammensetzung der Holzkohle gibt:

Tabelle IV.

Ursprung	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	Ausbeute von trockener aschefreier Substanz.
Kiefer . . . . .	82,5	4,0	13,5	37,83
Fichte . . . . .	82,5	4,1	13,4	37,81
Birke . . . . .	82,2	3,8	14,0	31,80
Buche . . . . .	82,1	4,1	13,8	34,97
C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	82,1	4,2	13,7	—

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, haben die Holzkohlen von den verschiedenen Holzarten eine beinahe konstante Zusammensetzung entsprechend der Formel C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Dagegen ist die Holzkohlenausbeute niedriger bei Birken- und Buchenholz. Calorienzahl der verschiedenen Arten von Holzkohlen sind die folgenden:

Kiefer	Fichte	Birke	Buche
7685	7695	7680	7555