

**450. C. Wurster: Zur Kenntniss der Leimung des Papiers.**

(Eingegangen am 30. September; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Die reine Pflanzenfaser besitzt in hohem Maasse capillare Eigenschaften, der dünne Filz von gereinigter, entfaserter Cellulose, wie wir ihn als Papier durch Verfilzung der reinen Fasern erhalten, saugt desshalb mit Begierde Wasser auf.

Mit dieser Eigenschaft des Fliessens begabtes Papier findet nur eine beschränkte Anwendung, als Filtrir-, Löschpapier, zu einigen Drucksorten u. s. w.; für die meisten Verwendungen muss das Papier von Tinte und Wasser nicht benetzt werden und gegen diese Flüssigkeiten ziemlich undurchdringlich sein.

Das Papier wurde früher ausschliesslich dadurch gegen das Fliesen und Eindringen der Tinte geschützt, dass der trockene Bogen in eine Leimlösung getaucht und äusserst vorsichtig und langsam getrocknet wurde. Sollte die Operation mit einer so geringen Menge Leimes gelingen, dass das Papier in seinem Aussehen nicht benachtheiligt werde, so musste auf das Trocknen die äusserste Sorgfalt verwandt werden.

Mit der Steigerung des Papierverbrauchs und der Einführung der Papiermaschine an Stelle des Handverfahrens wurde diese, sowohl kostspielige, als zeitraubende Methode, in Folge der Bemühungen verschiedener Techniker, hauptsächlich der Gebrüder Illig in Erbach durch ein billigeres und schneller zum Ziele führendes Verfahren ersetzt.

Das neue Verfahren besteht darin, dass eine Lösung von Harzseife in dem Ganzstoff-Holländer mit Alaun im Ueberschuss zersetzt wird. Das so erhaltene einmal getrocknete Papier besitzt, wenn die Operation richtig ausgeführt wird, ähnliche Eigenschaften, wie das mit Leim behandelte, die Tinte überschreitet die von der Feder gezogenen Grenzen nicht. Dieses Verfahren wurde mit dem Namen der Harzleimung, Stoffleimung, Massenleimung oder vegetabilischen Leimung, die ältere Methode als animalische Leimung bezeichnet. Man nennt ein Papier leimfest oder gut geleimt, wenn die Tinte beim Schreiben nicht fließt und beim Benetzen mit der Zunge der Speichel nicht durchschlägt.

Die Stoffleimung hat auf dem Continent die animalische Leimung beinahe völlig verdrängt, erst in neuerer Zeit sind in Amerika und England viele Fabriken zu dem älteren, der Papiermaschine angepassten, Verfahren zurückgekehrt; wohl hauptsächlich durch die Schwierigkeiten bewogen, die sich der Stoffleimung häufig in den Weg stellen. Die Erklärung des Vorganges bei der Stoffleimung schien eine sehr einfache, man nahm bisher ganz allgemein an, dass eine

doppelte Umsetzung zwischen dem harzsauren<sup>1)</sup> Natron der Harzseife und der schwefelsauren Thonerde des Alauns, unter Bildung von harzsaurer Thonerde und schwefelsauren Alkalis stattfände. Der harzsauren Thonerde wurden nun die Eigenschaften zugeschrieben das Papier leimfest zu machen.

So einfach wie diese Erklärung des Leimens, so einfach erschien auch die Ausführung der Operation, denn die Bedingungen, unter welchen diese doppelte Umsetzung stattfindet, sind ja leicht einzuhalten.

In der Praxis stösst die Stoffleimung aber auf ganz bedeutende Schwierigkeiten, vielen Papierfabrikanten gelingt es kaum, ihr Papier leimfest zu erhalten. Diese Schwierigkeiten in der Leimung lenkten seit lange die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf dieses Feld, es scheinen jedoch die Früchte, die sie dort geerntet, keineswegs ihren Bemühungen entsprochen zu haben, denn es stehen, speciell was die Leimung anbetrifft, die Theoretiker in sehr schlechtem Rufe bei den Papiertechnikern.

Die Ursache des Misslingens so vieler Anstrengungen ist, wie wir aus Folgendem ersehen werden, leicht aufzufinden. Bisher war die Aufmerksamkeit immer darauf gerichtet, möglichst die Verhältnisse zur Bildung der harzsauren Thonerde auf der Faser einzuhalten, ein Beginnen, welches kaum brauchbare Resultate geben konnte.

Bei einem längeren Aufenthalte in einigen der bedeutendsten Papierfabriken Deutschlands und Oestreichs erregte die Frage der Leimung des Papiers mein Interesse in hohem Grade. Nach vielen theoretischen und praktischen Versuchen, die ich leider nicht so vollständig, wie ich wünschte, zum Abschluss bringen konnte, ist es mir gelungen, einiges Licht in das Chaos, das in der ganzen Leimungsfrage und den Leimungsverfahren herrschte, zu bringen. Ich verkenne dabei nicht, dass meine Ansichten und Erfahrungen mich nöthigen, meistentheils gerade das Gegentheil von dem zu vertreten, was bis jetzt angenommen wurde, und ich will versuchen, diese meine Ansichten hier in Kürze darzulegen, und zu begründen.

Beim Beginne meiner Studien über die vegetabilische Leimung des Papieres suchte ich vor allen Dingen die Bekanntschaft des Körpers zu machen, dem eine so grosse Rolle zugeschrieben wird, und der täglich in Tausenden von Centnern dargestellt werden sollte, nämlich der harzsauren Thonerde.

Alaun bewirkt in einer kalten Lösung von harzsaurem Natron einen gelatinösen weissen Niederschlag, der immer als harzsaure Thonerde angesprochen wurde.

<sup>1)</sup> Die in der vegetabilischen Leimung Anwendung findenden Harze sind die verschiedenen Colophoniumsarten. Ich gebrauche hier für die Säuren des Colophoniums, den in der Technik gebräuchlichen Collectivnamen Harzsäure.

Setzt man zu der Harzseife den Alaun in dem Verhältnisse, wie es in der Praxis geschieht, so zeigt die einfachste Prüfung des Niederschlags, dass dessen Eigenschaften denen, die wir der harzsauren Thonerde von vornherein zuzuschreiben wohl berechtigt sind, keineswegs nahe kommen.

Der Niederschlag ballt sich beim Kochen zusammen und schmilzt schon, wenn man den Siedepunkt der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Kochsalz erhöht.

Der Niederschlag löst sich in kochendem Alkohol beinahe vollständig bis auf wenige weissliche Flocken, die zurückbleiben, auf, ebenso verhält er sich beim Schütteln mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel hinterbleibt freies Harz mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Alaun im Ueberschuss zersetzt also die Harzseife in freies Harz, schwefelsaures Natron und basisch schwefelsaure Thonerde.

Bringt man zu der Harzseife nur so viel Alaun, dass die Flüssigkeit noch schwach alkalisch oder neutral ist, so besitzt der unter diesen Verhältnissen entstehende Niederschlag wesentlich andere Eigenschaften. Beim Kochen verändert er sich kaum, er schmilzt nicht, Alkohol nimmt nur wenig davon auf, Aether, Benzol u. s. w. lösen Etwas davon, beim Verdampfen hinterlassen sie ein weisses Pulver, in welchem sowohl Harz als Thonerde nachgewiesen werden können. Es scheint demnach dieser Niederschlag aus den Thonerdesalzen der Säuren des Colophoniums zu bestehen. Man kann diese Thonerdeverbindungen reinigen durch Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, zur Entfernung des freien Harzes. Der Niederschlag wird zur Trennung von vorhandener Thonerde durch Auflösen in Aether gereinigt.

Nach diesem Verhalten des Alauns im Ueberschuss der Harzseife gegenüber zu schliessen, scheint man wohl berechtigt im Grossen bei der Fällung im Papierbrei ähnliche Resultate zu erwarten.

Dies ist auch der Fall. Durch zahlreiche Analysen der Bestandtheile verschiedener Schreibpapiere habe ich gefunden, dass in denselben zwar viel freies Harz vorhanden ist, die harzsaure Thonerde aber gar nicht, oder nur in verschwindenden Mengen auftritt.

Es muss demnach das freie Harz derjenige Körper sein, welcher das Leimen des Papiers bewirkt. Diese Annahme wird durch das physikalische Verhalten des Harzes wesentlich unterstützt.

Bringt man Harz in Pulverform auf Wasser, so schwimmt es oben auf, ohne benetzt zu werden und hält sich lange Zeit, ohne unterzusinken. Kommt jedoch die geringste Spur Alkali hinzu, so genügt diess, um das Harz sofort zu benetzen und untersinken zu machen. Am schönsten zeigt sich dieses Verhalten, wenn man das, auf einem Uhrglase voll Wasser schwimmende Harzpulver mit Am-

moniak haltiger Luft anbläst. Das weisse Pulver sinkt augenblicklich unter, indem es eine gelbe Farbe annimmt. — Die unlöslichen harzsauren Salze zeigen zwar ähnliche Eigenschaften, jedoch in geringerem Maasse.

Wir dürfen aus den angeführten Thatsachen wohl mit Recht folgern, dass die Leimung des Papierees darin bestehe, die Faser mit möglichst fein vertheiltem Harze zu umhüllen. Die Harzmenge, die nöthig ist, um ein Papier leimfest zu machen, hängt lediglich ab von der Grösse der Oberfläche des Harzes in Verhältniss zu seinem Gewichte. Je kleiner die Harzpartikeln, desto grösser wird die dem Wasser entgegengesetzte Oberfläche sein. Durch mechanische Theilungsmittel erhaltenes Harzpulver wird kaum zum Zwecke führen, da die so erreichte Vertheilung des Harzes nur eine grobe ist. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man das Harz in einem flüchtigen Körper auflöst, ungeleimtes Papier mit dem Lösungsmittel tränkt und trocknen lässt. Das Papier ist nach dem Verjagen des flüchtigen Körpers durch das zurückbleibende Harz völlig gegen die Benetzung des Wassers geschützt, es ist gut geleimt.

Die Praxis hat es hier wieder ohne Theorie, oder trotz einer falschen Theorie dennoch verstanden, den ganz richtigen Weg zu finden, d. h. die Vertheilung des Harzes so zu sagen bis zur molecularen zu bewerkstelligen, allerdings ohne sich im Geringsten darüber Rechenschaft zu geben.

Die eine Art der Vertheilung des Harzes haben wir schon kennen gelernt; nämlich das Fällen des freien Harzes aus der Harzseife mittelst Thonerdesalzen im Ueberschuss.

Der Theilungszustand, in welchem hierbei das Harz erhalten wird, ist allerdings schon ein ziemlich bedeutender, die einzelnen Harztheilchen sind jedoch immerhin gross genug, um leicht von dem Filter zurückgehalten zu werden.

Es ist aber möglich die Vertheilung des Harzes noch weiter zu treiben. Verdünnt man eine Lösung von Harzseife mit grösseren Mengen etwas Kohlensäure enthaltenden Wassers, so wird die Lösung durch abgeschiedenes freies Harz milchartig getrübt. In dieser Milchform ist das Harz in solch kleinen Partikeln vorhanden, dass diese ungehindert durch die Poren des Filters hindurchlaufen und wochenlang in der Flüssigkeit suspendirt bleiben.

Das Harz muss in dieser Milchform eine verhältnissmässig viel grössere Oberfläche besitzen, als das mit dem Alaun gefällte, es wird deshalb das Milchharz beim Leimen des Papierees sich auch bedeutend wirksamer zeigen. Viele Fabrikanten haben diesen Vortheil des weissen Harzleimes erkannt und deshalb sehr verdünnte Lösungen angewendet. Die weisse Trübung wurde entweder gar nicht erklärt, oder der Bildung harzsauren Kalkes zugeschrieben, obwohl die ein-

fachste Prüfung es ausser allen Zweifel stellt, dass die Trübung grösstentheils aus freiem ungelösten Harze besteht.

Bis jetzt besitzt beinahe jede Fabrik ihr besonderes Leimverfahren und ihre besonderen Verhältnisse von Soda und Harz zur Darstellung von Harzseife.

100 Silvinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  verlangen theoretisch 45.6 krystallirtes kohlenensaures Natron zur Auflösung.

Um 100 Harz vollständig in lösliche Harzseife überzuführen, genügen jedoch 40—41 Kgr. krystallisirte Soda.

Betrachten wir die Mengenverhältnisse von Harz und Alkali der zahlreich angewandter und veröffentlichten Verfahren zur Darstellung der Harzseife, so finden wir solche, in denen beinahe gleiche Theile Harz und Soda angegeben sind; und andere, wo das Verhältniss der Soda bis auf 25 für 100 Harz sinkt.

Alle Verhältnisse, die weniger wie 40 Soda auf 100 Harz angeben erscheinen theoretisch falsch und unausführbar, und dennoch wird seit langen Jahren nach diesen Verhältnissen Harzseife dargestellt und werden gute Resultate damit erhalten.

Da 100 Harz ungefähr 40 Kgr. Soda zur Bildung des Natronsalzes brauchen, so muss in allen diesen, mit weniger Soda dargestellten Harzseifen noch freies Harz vorhanden sein. Dies ist auch thatsächlich der Fall, das freie Harz ist in allen Fällen nachzuweisen. Beim Verdünnen der Harzseife fällt das freie Harz in Milchform aus. Harzseifen, die 20 pCt. freies Harz enthalten, sind leicht darzustellen.

Die anticapillarischen Eigenschaften dieses Harzes in Milchform sind ganz ausserordentliche.

Mit 2.5 Kgr. Harz in Form von weissem Leime, der 20 pCt. freies Harz milchförmig suspendirt enthält, erreicht man dieselbe Wirkung, wie mit 5 Kgr. völlig aufgelöstem Harze in Form von braunem Leim, es sind also die 20 pCt. Milchharz oder 0.5 Kgr. so wirksam, wie  $5 - (2.5 - 0.5) = 3$  Kgr. durch Alaun gefälltes Harz<sup>1)</sup>.

Mit der Erkenntniss der Natur der Harzleimung ist nun auch der einzig richtige Weg, den man in der Praxis einzuschlagen hat, ganz genau vorgezeichnet.

Alle unsere Bestrebungen werden dahin zielen müssen, möglichst viel des Harzes in dieser Milchform auszuschcheiden.

Dieser Zweck lässt sich auf verschiedenen Wegen erreichen, der einfachste wird der sein, eine zum Lösen des Harzes ungenügende Menge Alkali anzuwenden.

<sup>1)</sup> Es wäre zwar immerhin möglich auch mit harzsaurer Thonerde zu leimen. Doch würde dieser Körper, der immer in ziemlich dichten Zuständen ausfällt und nicht so entschiedene anticapillarische Eigenschaften, wie das freie Harz selbst, zeigt, die Anwendung viel grösserer Harzmengen bedingen. Setzt man bei der Fällung im Holländer nur so viel Alaun zu als der Bildung von harzsaurer Thonerde entspricht, so ist das Papier sehr schlecht geleimt.

Wir werden also bei der Wahl eines Leimverfahrens demjenigen den Vorzug geben, welches die geringste Sodamenge aufweist; also einen möglichst weissen Leim darstellen, den braunen Leim, der völlig gelöstes Harz enthält, aber ganz verwerfen.

So einfach auch die Leimungsfrage sich nun gestaltet, so war sie, trotzdem in der Technik vielfach ganz sachgemäss gearbeitet wurde, doch ganz und gar missverstanden.

Dr. L. Müller in seinem ganz vortrefflichen Werke über Papierfabrikation IV. Auflage, obwohl er darin die ganz richtigen Leimungsverfahren angibt, sogar eine Bereitung der Harzseife anempfiehlt, die 40, vielleicht sogar 50 pCt. freies Harz enthalten muss, sagt trotzdem:

„Eine grosse Hauptsache bei der Anfertigung dieser Harzseife ist, dass das Harz in der kochenden alkalischen Flüssigkeit vollständig aufgelöst werde, und ist daher ein Ueberschuss von Harz sorgfältig zu vermeiden; nicht so ist es mit dem Alkali, von welchem ein geringer Ueberschuss ohne nachtheiligen Einfluss ist, daher auch die verschiedenen Vorschriften zum Leimkochen geringe Unterschiede in den Quantitätsverhältnissen darbieten, die jedoch nicht als wesentliche Verschiedenheiten zu betrachten sind.“

Alle Erfahrungen die ich bis jetzt auf dem Gebiete der Papierleimung zu sammeln Gelegenheit hatte, und die ich theilweise hier durchgesprochen habe, zwingen mich, allen bisherigen Ansichten entgegenzutreten und folgendes aufzustellen:

Die Leimung des Papiers wird bewirkt durch freies Harz.

Bei der Bereitung der Harzseife ist jeder Ueberschuss an Alkali peinlichst zu vermeiden, hingegen dafür Sorge zu tragen, so viel wie möglich freies Harz in die Flüssigkeit zu bringen. Die Kunst des Leimens wird darin bestehen, das Harz so aufzulösen, dass es beim Verdünnen der Lösung nicht in Flocken ausfällt, die im Papier als gelbe durchsichtige Fleckchen erscheinen, sondern dass dasselbe milchförmig ausgeschieden wird.

Die Thonerdesalze spielen bei der Leimung nur eine secundäre Rolle, sie wirken lediglich als Säuren.

Das mit freiem Harz beladene Papier wird geleimt sein für Wasser und schwach saure Flüssigkeiten, nicht aber für alkalische und andere Körper, die Harz ebenfalls aufzulösen, oder zu benetzen im Stande sind.

Die Tinte mit der wir schreiben, sollte also immer schwach sauer gehalten werden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Für weitere Einzelheiten über die Leimung des Papiers verweise ich auf eine demnächst in Dingler's Polytechnischem Journal erscheinende ausführliche Abhandlung.