

# Ionenaustauschfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit von Papier.

Von

**T. Schönfeld und M. Reinharz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem II. Physikalischen Institut  
der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 4. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Zellulose enthält stets eine gewisse Anzahl von Karboxylgruppen, die in der Hauptsache durch Oxydation von primären Hydroxylgruppen in 6-Stellung der Glukosereste entstehen dürften. Auf etwa 100 Glukosereste kommt eine Karboxylgruppe<sup>1</sup>. Broda und Schönfeld<sup>2,3</sup> konnten mit Hilfe radioaktiver Indikatoren zeigen, daß die Karboxylgruppen der Zellulose Papieren die Eigenschaften von Ionenaustauschern mit entsprechend kleinen Kapazitäten verleihen (ungefähr  $5 \times 10^{-5}$  Äquivalent pro Gramm). Durch Behandlung mit Salzlösungen ist es daher möglich, die an den Karboxylgruppen adsorbierten Kationen durch andere Kationen zu ersetzen. Eine gewisse Sonderstellung nimmt hierbei das Wasserstoffion ein: während andere Ionen nur elektrostatisch adsorbiert werden, wird das Wasserstoffion durch Bildung der schwach dissoziierten Karbonsäure auch kovalent gebunden. Dadurch wird die Adsorptionsfestigkeit des Wasserstoffions im Vergleich zu anderen einwertigen Kationen, z. B. den Alkaliionen, bedeutend verstärkt und übertrifft auch die Adsorptionsfestigkeit vieler zweiwertiger Ionen, z. B. der Erdalkalitionen. Ordnet man die Ionen nach der Stärke ihrer Adsorption an Papier an, so erhält man eine Reihe, die mit der analogen Reihe für karboxylgruppenaktive Kunstharzaustauscher mit großen Kapazitäten gut übereinstimmt.

---

<sup>1</sup> E. Husemann und O. H. Weber, J. prakt. Chem. **159**, 335 (1941).

<sup>2</sup> E. Broda und T. Schönfeld, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).

<sup>3</sup> T. Schönfeld und E. Broda, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951).

Der Unterschied im Adsorptionsmechanismus für Wasserstoffionen einerseits und Metallionen andererseits bewirkt, daß Papiere, deren Karboxylgruppen mit Wasserstoff abgesättigt wurden (H-Papiere), wesentlich weniger Ionen enthalten als Papiere mit adsorbierten Metallionen (Me-Papiere). Dies gilt insbesondere für vollkommen getrocknetes Papier, wo die dissoziierende Wirkung des exothermen Hydratationsvorganges wegfällt, sodaß praktisch für alle adsorbierten Wasserstoffionen ein kovalenter Bindungszustand angenommen werden kann.

Wir haben nun untersucht, ob die elektrischen Eigenschaften von Papier von der Natur der adsorbierten Ionen beeinflußt werden. Hier soll über Durchschlagsmessungen an Papierfolien berichtet werden, die auf Grund einer entsprechenden chemischen Vorbehandlung als H-Papiere, Na-Papiere und Ca-Papiere zu betrachten sind.

Die Papierfolien für die Durchschlagsmessung wurden aus lignin-freiem Natronzellstoff und ohne Zugabe von Leim oder Füllstoffen hergestellt. Eine größere Menge Zellstoff wurde nach den ersten Arbeitsgängen (Mahlen und Waschen) in mehrere gleiche Teile aufgeteilt, die dann mit verschiedenen Elektrolytlösungen (0,001 n HCl, 0,05 n NaCl, 0,05 n CaCl<sub>2</sub>) oder nur mit destilliertem Wasser behandelt wurden. Die Konzentration dieser Lösungen, die zur Aufbringung der gewünschten Ionendichten, wurde so gewählt, daß sie die praktische Absättigung der Karboxylgruppen des Papiers mit den Kationen der Lösung bewirkte<sup>3</sup>. Nach Behandlung mit diesen Elektrolytlösungen wurde der Zellstoff aus allen Bädern so lange unter identischen Bedingungen gewaschen, bis in keinem der Waschwässer Ionen durch Fällungsreaktionen oder Indikatorumschlag nachgewiesen werden konnten. Dann wurden die Papierfolien durch Aufgießen, Pressen und Trocknen hergestellt.

Restlose Entfernung zurückgehaltener Salzmengen ist zwar nur nach Säurebehandlung — nicht nach Salzbehandlung — möglich, da die Wasserstoffionen im destillierten Wasser auf adsorbierte Metallionen immer verdrängend wirken, so daß sich bei jeder Waschung ein neues Adsorptionsgleichgewicht einstellen muß; die Salzmengen, die durch diesen Umstand im Papier zurückbleiben, sind jedoch äußerst gering — vor allem um vieles kleiner als die an den Karboxylgruppen adsorbierten Kationenmengen.

Chemische Analyse der auf diese Weise hergestellten Papiere zeigte, daß neben den adsorbierten Kationen kleine Mengen anorganischer, in Wasser schwerlöslicher Stoffe vorhanden sind (darunter Gips). Diese Mengen sind jedoch von der zur Behandlung verwendeten Elektrolytlösung unabhängig.

Vergleichende Durchschlagsmessungen wurden nun an H-Papier, Na-Papier, Ca-Papier und unbehandeltem Papier angestellt, die — mit Ausnahme des Elektrolytbades — unter den gleichen Bedingungen her-

gestellt worden waren. Die Papiere wurden vor der Durchschlagmessung mindestens 12 Std.n. bei 110° C getrocknet; die Messung erfolgte bei 70° C. Da innerhalb der einzelnen Folien bisweilen erhebliche Dichte- und Dickschwankungen auftraten, wurde an jeder Folie eine größere Zahl von Durchschlagswerten bestimmt. Für jede Durchschlagsstelle wurde dann das Gewicht einer kleinen normierten, die Stelle umgebenden Fläche bestimmt und daraus die „charakteristische Durchschlagsspannung“ ( $\varepsilon$ ) in Volt  $\text{mg}^{-1} \text{cm}^2$  bestimmt:  $\varepsilon = V \cdot F/W$ , wobei  $V$  die

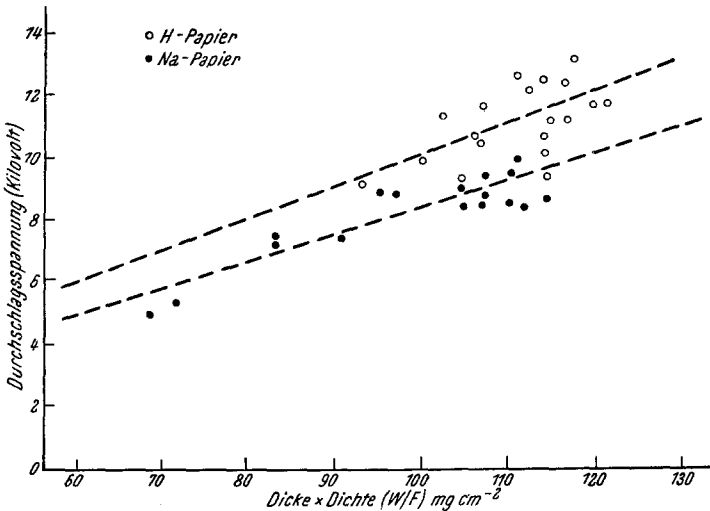


Abb. 1. Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von Dicke und Dichte der Papierfolie.

gemessene Durchschlagsspannung,  $F$  die normierte Fläche und  $W$  das Gewicht der normierten Fläche um die Durchschlagsstelle bezeichnet. Abb. 1 zeigt die an einer H-Papier- und einer Na-Papierfolie gemessenen Durchschlagswerte in Abhängigkeit von  $W/F$ . Da sich die einzelnen Meßpunkte um zwei durch den Ursprung gezogene Gerade scharen, stellt  $\varepsilon$  ein geeignetes Maß zum Vergleich der Durchschlagsmessungen dar.

Für jede Folie wurde sodann aus den einzelnen Meßwerten ein Mittelwert von  $\varepsilon$  ( $\bar{\varepsilon}$ ) und als Maß der Streuung  $\Sigma(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2$  ermittelt. Zur Prüfung, ob es sich bei den Unterschieden zwischen den Mittelwerten der charakteristischen Durchschlagsspannung von zwei Folien ( $\bar{\varepsilon}_1$  und  $\bar{\varepsilon}_2$ ) bloß um zufällige Differenzen handelt oder ob man mit Sicherheit von einem Effekt der adsorbierten Ionen sprechen kann, wurde die „t-Verteilung“<sup>4</sup> herangezogen. Man berechnet hierzu „t“ aus den einzelnen Meßwerten nach der Formel:

$$t = (\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2) \sqrt{\frac{n_1 + n_2 - 2}{\Sigma(\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}_1)^2 + \Sigma(\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}_2)^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Anzahl der an den beiden Papierfolien ausgeführten Messungen bezeichnet. Dieser Wert von  $t$  wird nun mit einem aus Tabellen<sup>4</sup> entnommenen Wert verglichen, der angibt, wie groß  $t$  sein muß, damit man mit 99%iger Wahrscheinlichkeit von einem wirklichen Unterschied der beiden Wertegruppen sprechen kann. Ist der berechnete Wert größer als der tabellierte, so spricht man von einem gesicherten Unterschied zwischen den beiden Papieren.

Es wäre immerhin möglich, daß ein gesicherter Unterschied zwischen zwei Papierfolien mit verschiedenen adsorbierten Ionen nicht auf diese, sondern auf einen unbemerkt gebliebenen Unterschied in der Herstellung zurückzuführen ist. Deshalb wurden Papiere unter verschiedenen Bedingungen der Waschung, des Mahlungsgrades usw. hergestellt und jeweils die unter den gleichen Bedingungen hergestellten Na-Papiere, H-Papiere usw. miteinander verglichen. In allen Fällen ergab sich ein gesicherter Unterschied der Durchschlagsspannung zwischen den H-Papieren einerseits und den Me-Papieren andererseits (Tabelle 1).

Tabelle 1. Durchschlagsspannung von H-Papier und Me-Papier.

Vers. Nr.	H-Papier			Na-Papier oder unbehandeltes Papier*			$t$		
	$\bar{\epsilon}_H$	$\Sigma (\epsilon_H - \bar{\epsilon}_H)^2$	$n_H$	$\bar{\epsilon}_{Na}$	$\Sigma (\epsilon_{Na} - \bar{\epsilon}_{Na})^2$	$n_{Na}$	aus Versuch	aus Tabellen	
1	98,1	1490	19	82,8	981	19	5,76	2,72	~
2	128,1	2154	15	115,8	1130	15	3,22	2,76	~
3	199,3	1869	10	179,1	653	10	3,40	2,87	=
4	73,8	909	32	66,5	992	32	5,10	2,66	~
5	82,1	694	18	73,3	456	18	4,50	2,72	~
6	70,7	201	18	65,9	260	18	3,84	2,72	~

~ = Wechselspannung.

= = Gleichspannung.

Der experimentell ermittelte Wert für  $t$  überschreitet den tabellierten in den meisten Fällen sehr beträchtlich, so daß eine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit von Papier durch Verdrängung der an den Karboxylgruppen adsorbierten Metallkationen durch Wasserstoff bewiesen erscheint. Die beobachteten Unterschiede in der Durchschlagsspannung zwischen Papieren, die verschiedene Metallkationen enthalten (Na-Papier, Ca-Papier und unbehandeltes Papier), sind hingegen auf Grund der statistischen Analyse als nicht gesichert zu betrachten.

<sup>4</sup> Siehe z. B. A. Linder, Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure. Basel: Verlag Birkhäuser. 1951.

\* In Versuch 4 wurde unbehandeltes Papier verwendet — sonst Na-Papier.

Wir danken Prof. Dr. *L. Ebert* und Doz. Dr. *E. Broda* für die Förderung unserer Arbeit. Die Herstellung der Papierfolien wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Doz. Dr. *Sadler* in der Abteilung für Zellulosechemie und Papierfabrikation der Technischen Hochschule Wien ermöglicht. Die Durchschlagsmessungen mit Gleichspannung wurden am Prüfstand der Fa. *Kapsch* durchgeführt, wofür wir dieser Firma und insbesondere Dr. *Erber* unseren Dank aussprechen.