

von 90 v. H. gebracht und dann eingetragen. Leimung und Verarbeitung geschahen in derselben Weise wie beim ersten Versuch. Auch dieses Papier war leimfest. Die aufbewahrten Proben zeigten indessen eine nach und nach zurückgehende Leimung, sodaß schon nach einem Monat das Papier nicht mehr leimfest zu nennen war und zu Beanstandungen Veranlassung gegeben hätte.

Durch diese Versuche war bewiesen, daß meine Vermutung richtig war, d. h. daß bei 90° C. und höheren Temperaturen getrocknete Zellulose sowie Altpapier bei Leimung mit Harz und freier Schwefelsäure im fertigen Papier eine nachträgliche Entleimung herbeiführen, indem sie sich unter Einwirkung der freien Säure langsam in Hydrozellstoff umsetzen.

Es tritt nun die Frage auf, warum das Papier des ersten Versuches nicht ebenfalls nachträglich entleimt wurde, da bei der Herstellung auf der Papiermaschine doch auch mit hohen Temperaturen getrocknet wurde, und infolgedessen chemische Veränderungen eintreten mußten, die das Papier für Säure leicht angreifbar machten.

Die Beantwortung dieser mit der Preisfrage in engem Zusammenhang stehenden Frage war nicht ganz leicht, doch gelang es mir durch Laboratoriumsversuche auch darüber Aufklärung zu erlangen. Ich stellte mir in kleinem Maßstabe Stoff her, wie ich ihn zu den vorhin geschilderten Versuchen verwendet hatte. Dabei achtete ich besonders darauf, daß kein Säureüberschuß vorhanden sei. Beide Stoffsorten wurden nun bei Zimmertemperatur zur Lufttrockne gebracht und auf Bildung von Hydrozellstoff untersucht. Dabei ergab sich, daß sich der dem zweiten Versuch entsprechende Stoff (getrocknete Zellulose) nach einiger Zeit in Hydrozellstoff umsetzte, während dies bei dem anderen Stoff nicht wahrgenommen werden konnte.

Aus diesen Ergebnissen konnte gefolgert werden, daß der Anlaß zu der späteren Bildung von Hydrozellstoff bereits im Holländer gegeben wird, die weitere Verarbeitung auf der Maschine, besonders die Trocknung auf den Zylindern die Umwandlung aber lediglich beschleunigt. Natürlich wird das ersthergestellte Papier (1. Versuch) durch die Hitze der Trockenzyylinder ebenfalls chemisch verändert und für Säure weniger widerstandsfähig; die Fasern sind aber dann durch Harz und Füllstoffe gleichsam mit einem Mantel umgeben, der sie gegen die Säure schützt, so lange diese eine bestimmte Menge und somit einen bestimmten Grad der Wirkung nicht überschreitet. Dies wurde durch einen Versuch festgestellt, bei welchem Stoff wie zu Versuch 1 mit großem Ueberschuß an freier Säure geleimt wurde. Das Papier war nicht leimfest, wie ja auch erwartet werden mußte. Die Säure hatte eben eine zu starke Wirkung ausüben können, und schon auf den Trockenzyindern hatte sich die Umwandlung in Hydrozellstoff vollzogen.

Man sieht daraus, daß es ein gewagtes Experiment ist, lediglich mit Harz und freier Schwefelsäure zu leimen, selbst wenn keine hochgetrocknete Zellulose verwendet wird. Die geringste Unregelmäßigkeit, ein größerer Säureüberschuß oder zu konzentrierte Zugabe der Säure werden Leimschwierigkeiten verursachen, abgesehen von der größeren Abnutzung an Sieben und Filzen.

Der Fabrikant, der die Vorteile der Leimung mit freier Schwefelsäure in bezug auf Billigkeit ausnutzen will, wird deshalb gut daran tun, die Ratschläge des Herrn Dr. Klemm im W. f. P., Jahrg. 1907 S. 782 zu beachten und nur zum Teil Schwefelsäure zu verwenden, den Rest aber durch schwefelsaure Tonerde zu ersetzen.

* * *

Es war meine Absicht, diese Arbeit, welche ich vor 2 Jahren dem Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker einreichte, und welcher bei genanntem Verein lobende Anerkennung zuteil wurde, selbst weiter auszuführen, doch stieß ich dabei verschiedentlich auf Schwierigkeiten, die mich leider davon Abstand nehmen lassen mußten. Immerhin wird es aber für diejenigen, welche vielleicht auf Grund dieser Zeilen zur Weiterarbeit angeregt werden, interessant sein, zu erfahren, wie ich mir dieselbe gedacht hatte.

Zunächst genügen die Versuche, die ich zum Beweis meiner Behauptung, daß der bei hohen Temperaturen getrocknete Zellstoff die Schuld an der nachträglichen Entleimung trage, noch nicht. Herr Dr. Klemm hat in den

vergangenen Jahren im W. f. P. in einer Reihe interessanter Artikel über Leimung auch den Einfluß der verschiedenen Verhältnisse auf der Papiermaschine auf die Leimung nachgewiesen, und man müßte also Versuche anstellen, bei welchen man nicht den Zufälligkeiten bei der Papiermaschinenarbeit ausgesetzt ist. Man wird also Büttenpapierproben herstellen und den Stoff dazu in einem Versuchsholländer mahlen und leimen müssen. Dies ist zugleich die einzige Möglichkeit, ohne Störung der Fabrikation der Fabrik, in der man tätig ist, möglichst viele verschiedene Verhältnisse zu schaffen, die zugleich erkennen lassen, inwiefern auch Zugabe von zu konzentrierter Säure, Ueberschuß an Säure, zu rasche Zugabe der Säure u. a. m. Einfluß auf die Leimung haben können, da bei der Leimung mit Säure wahrscheinlich auch diese Dinge eine erhebliche Rolle spielen. Voraussetzung ist jedenfalls, daß man einen Versuchsholländer zur Verfügung hat, der die Wirklichkeitsverhältnisse nach Möglichkeit zur Darstellung bringen läßt.

Es wäre nun empfehlenswert, so vorzugehen, daß man zunächst die Versuche auf der Papiermaschine, die ich oben beschrieben habe, mittels Büttenmuster wiederholt.

Weiterhin würde man zu erforschen haben, welche Wirkung die verschiedenartige Zugabe der Säure ausübt, indem man etwa folgende Verhältnisse schafft:

1. Langsame Zugabe von sehr verdünnter Säure
2. " " " weniger " "
3. " " " starker Säure "
4. Rasche Zugabe von sehr verdünnter Säure
5. " " " weniger " "
6. " " " starker Säure "

Stoffeintrag, Zugabe des Leims und Säuremenge müssen sich gleichbleiben. Letztere ist an einem Liter Stoff, der vorher auf die notwendige Verdünnung gebracht worden ist, empirisch mittels Reagenspapiers auszuprobieren, vorher aber annähernd durch Titration zu bestimmen, indem man etwa 250 ccm des Stoffes mit $\frac{1}{10}$ Norm. Schwefelsäure (Methylorange als Indikator) titriert.

Ferner wird man zu erfahren suchen, welchen Einfluß ein Ueberschuß an Schwefelsäure auf die Leimfestigkeit des Papiers ausübt. Man wird dabei etwa so zu verfahren haben, daß man durch Zugabe verschiedener Säuremengen einen sehr geringen, dann einen größeren und schließlich einen großen Ueberschuß an Säure bei gleichem Eintrag und gleicher Leimmenge erhält.

Auch die Stoffzusammensetzung ist von großer Wichtigkeit, und man wird Versuche mit verschiedenen Stoffmischungen machen müssen, um außer dem von mir festgestellten verschiedenen Verhalten der Zellulose Aufschlüsse über das Verhalten von Lumpen, Strohstoff, Altpapier und Holzschliff bei Leimung mit freier Säure zu gewinnen.

Des weiteren ist der Konzentrationsgrad der verwendeten Harzmilch in Frage zu ziehen und besonders auch die verwendete Harzseife in bezug auf Freiharz.

Bei gewissenhafter Bearbeitung des Stoffes werden sich auf Grund der Ergebnisse der hier angeregten Versuche von selbst weitere Fragen aufdrängen, deren Beantwortung ebenfalls zur Beurteilung der Preisfrage wichtig sein kann.

Die Versuche, die mit den fertigen Büttenmustern vorzunehmen sind, wären folgende. Man müßte mit ihnen sogleich und dann in regelmäßigen Zwischenräumen während wenigstens drei Monaten genaue Leimproben machen. Zu empfehlen ist das von Dr. Klemm angewandte und im W. f. P. 1908 Seite 4121 veröffentlichte Verfahren, da es selbst sehr geringe Aenderungen in der Leimfestigkeit erkennen läßt. Sehr wichtig ist es ferner, sich ein klares Bild über die Harzverteilung in den Papierproben zu machen. Man verschafft sich dieses in der Weise, daß man das Papier zunächst in Wasser legt, um die Faser zu durchfeuchten, dann auf Löschpapier abpreßt, um das überschüssige Wasser zu entfernen und schließlich in eine Farblösung von Sudan III bringt. Dr. Klemm hat diese Untersuchung im W. f. P. 1908 S. 1372 genau beschrieben.

Außerdem muß man die Papierproben von Zeit zu Zeit auf freie Säure untersuchen. Dies geschieht entweder durch Prüfung mit Kongorot oder durch Titration eines wässerigen Auszuges mit Normal-Alkalilösung (Phenolphthalein als Indikator). Auch Untersuchungen auf etwa entstandene Hydrozellulose werden wertvoll sein. Diese wird von Chlorzinkjod und Jod-Jodkaliumlösung blau gefärbt und reduziert Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalische Silbernitratlösung.