

heißem Wasser vom anhaftenden Lötmittel. Nach dem Behandeln mit einer Drahtbürste ist die Lötstelle von sauberem, metallischem Aussehen.

Bei Anwendung geeigneter Lote, insbesondere Aluminiumzinnlegierungen und anderen unterscheidet sich die Lötstelle in der Farbe nicht von reinem Aluminium.

Sudal 21 eignet sich zum Löten bei der Herstellung von Haushaltungsgegenständen, sowie zur Reparatur derselben; zum Ausflicken fehlerhafter Aluminiumgußstücke, zur Reparatur beschädigter Motorgehäuse u. dgl. mehr.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es mit Hilfe von Sudal 21 nunmehr unter fast allen Umständen möglich ist, Aluminium einwandfrei zu löten. [A. 105.]

## Studien über Leim und Gelatine.

Von H. BECHHOLD und S. NEUMANN.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 20.5. 1924.)

### III. Die Zerreißfestigkeit von Verleimungen und das Wesen der Verleimung.

Das Hauptanwendungsgebiet des Leimes ist die Verbindung von Hölzern, Leder usw. Durch die Bestimmung der Zerreißfestigkeit verleimter Hölzer müßte man somit das sicherste Urteil über einen für diesen Zweck bestimmten Leim zu gewinnen. Die Ergebnisse solcher Versuche sind aber sehr entmutigend<sup>1)</sup>. Der Grund liegt vor allem darin, daß der gleiche Leim an der gleichen Holzsorte geprüft, verschiedene Werte gibt. Um einigermaßen vergleichbare Werte zu erhalten, muß man die Versuche an der gleichen Holzlatte vornehmen. Aber selbst mit den exaktesten Methoden, wie sie Rudeloff ausgearbeitet hat, beträgt die Fehlergrenze noch 20%. Muß man die Versuche an verschiedenen Stücken des gleichen Holzes vornehmen (z. B. Rotbuche), so sind Abweichungen von 50% nichts Ungewöhnliches. Da solche Zerreißversuche recht kostspielig nicht nur in der Apparatur, sondern auch in der Ausführung des einzelnen Versuchs sind, da sie hohe Anforderungen an persönliche Geschicklichkeit und Genauigkeit stellen, da sie auch dem, der lange Zeit hindurch mit der Methode befaßt ist, stets neue Unregelmäßigkeiten und Fehlerquellen bringen, da schließlich Vergleichsversuche oft unmöglich sind (wegen der Unmöglichkeit der Wiederbeschaffung desselben Holzes<sup>2)</sup>), so verzichtet die Industrie im allgemeinen auf die Bestimmung der Zerreißfestigkeit und beschränkt sich auf die Untersuchung der Viscosität. Dabei geht sie von der unbewiesenen Voraussetzung aus, daß Zerreißfestigkeit und Viscosität parallel gehen.

Deshalb lag uns daran, eine den Bedürfnissen der Leimindustrie entsprechende Methode zur Prüfung der Klebkraft von Leimen auszuarbeiten, die womöglich eine exakt reproduzierbare zahlenmäßige Bewertung mit einfachen Mitteln ermöglicht.

Am „Institut für Kolloidforschung“ wurde bereits früher mit einer ähnlichen Methodik, wie der von Rudeloff angegebenen, an der Bestimmung der Zerreißfestigkeit gearbeitet. Da die Zerreißfestigkeit weitgehend von der Beschaffenheit (Porosität, Feuchtigkeit, Harzgehalt und sonstigen kaum kontrollierbaren Eigenschaften) des

<sup>1)</sup> Vgl. Kissling, Ch.-Ztg. 1893, S. 726; Bauschinger, Bayr. Industrie- u. Gewerbebl. 1884, S. 1; Rudeloff, Mitteilung des Materialprüfungsamtes 1918, Heft 1 u. 2, u. 1919, Heft 1 u. 2.

<sup>2)</sup> Die Gründe für die Unbrauchbarkeit von Zerreißversuchen an verleimten Hölzern zum Vergleich der Qualität verschiedener Leimsorten wird sich aus den theoretischen Folgerungen unserer Versuche ergeben (vgl. S. 536).

Holzes und seiner Poren abhängt, wurde versucht, ein einheitlicheres Material zu finden. Diese Versuche wurden von Dr. L. Zakarias und später von Dr. L. Guttlohn ausgeführt. Als vollständig untauglich erwiesen sich Metalle und Hartgummi. Bei all diesen Materialien ist die Haftfestigkeit eine viel zu geringe; es scheint die Porosität der zu verklebenden Stoffe eine unerlässliche Bedingung für die Verklebung von Materialien mit Leim zu sein. Vulkanfiber und andere plastische Massen, sowie zwischen die Hölzer geklebtes Papier, erwiesen sich als zu wenig widerstandsfähig.

#### Papierzerreißversuche.

Wir gingen deshalb dazu über, glattes, ungeripptes Filterpapier in einer Leimlösung von bestimmter Konzentration bei bestimmter Temperatur zu tränken. Die Streifen wurden nach dem Tränken an der Luft getrocknet und die Zerreißfestigkeit festgestellt<sup>3)</sup>.

Sämtliche Zerreißversuche wurden mit einem Zerreißapparat der Firma „Düsseldorfer Maschinenbau A.-G. vorm. Losenhausen, Düsseldorf“ vorgenommen<sup>4)</sup>.

Die Streifen werden in die Klemmköpfe des Apparates vertikal eingespannt. Durch Drehung einer Kurbel wird ein Zug auf das eingespannte Material ausgeübt, dessen Intensität durch Verschiebung des Laufgewichtes auf dem Wagebalken auf 100 g genau gemessen werden kann. Der Stand des Laufgewichtes im Augenblick des Abreißens ergibt die Zerreißfähigkeit in Kilogramm. Im Laufe der Versuche machte sich am Apparat als Mangel bemerkbar, daß die Klemmköpfe nicht geeignet sind, dünne Gegenstände mit genügender Festigkeit festzuhalten. Dieser Mangel brachte es mit sich, daß wir erst auf Umwegen zur Ausarbeitung der einfachsten Methode zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit kamen. Trotzdem müssen wir die Methode hier beschreiben, da mit ihr eine Anzahl wichtiger Resultate erzielt wurden.

Filterpapierstreifen (aus der Sorte 57/44, Nr. 1506 von Schleicher & Schüll, Düren) von der Größe 57 : 4,5 cm wurden mit der zu untersuchenden Leimlösung (hergestellt durch 24 stündiges Quellen des Leimes und nachheriges Erhitzen auf 60°) von der Konzentration 1 : 10 bei einer Temperatur von 60° zwei Minuten lang getränkt und 24 Stunden an der Luft getrocknet. Die lufttrockenen Streifen wurden, da am Ende eine starke Leimanreicherung stattfindet, von beiden Seiten auf 51 cm Länge zugeschnitten, sechsfach zusammengefaltet und in einem Becherglase 15 Minuten lang von neuem mit Wasser getränkt. Durch diese Operation tritt eine Quellung des Leimes ein und beim darauffolgenden Pressen ein Zusammenkleben der Streifen<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> Nachdem wir unsere Methode auf der Hauptversammlung der „Kolloidgesellschaft“, 1. Oktober 1923 (Koll.-Z. 1923, XXXIII, Heft 6) bekanntgegeben hatten, machte uns Prof. Kraus darauf aufmerksam, daß auch er eine ähnliche Methode ausgearbeitet habe (Textile Forschung, Dezember 1923), und wir vereinbarten, auf Grund unserer beiderseitigen Erfahrungen gemeinsam eine Standardmethode zu bearbeiten. Ähnliche Versuche sind schon früher von Chr. Setteberg (Ch.-Ztg. Rep. 1898, S. 283) ausgeführt, jedoch nicht weiter verfolgt worden.

<sup>4)</sup> In Gemeinschaft mit der Düsseldorfer Maschinenbau A.-G., vorm. Losenhausen, Düsseldorf-Gräfrath, hat der eine von uns (Bechhold) einen kleinen Zerreißapparat konstruiert, welcher an Stelle des von uns benutzten, sehr kostspieligen Apparates, auch für das Laboratorium zu Zerreißversuchen dienen soll. Eine Beschreibung dieses Apparates wird demnächst an dieser Stelle erfolgen.

<sup>5)</sup> Dies ist erforderlich, da sonst beim Einklemmen in den Apparat Stauchungen eintreten und der Riß bei den einzelnen Streifen an verschiedener Stelle erfolgt.

Nach dem Tränken in Wasser wurden die Streifen gut abtropfen gelassen, mit Filterpapier oberflächlich getrocknet, dann in einen Umschlag von Filterpapier gelegt, 25 Minuten in einer Kopierpresse gepreßt und 24 Stunden mit 0,5 kg pro Quadratdezimeter belastet. Die nun wie Papierbretchen aussehenden Streifen wurden von beiden Seiten geradegeschnitten, um die durch das Falten hervorgerufenen Ungleichmäßigkeiten zu beseitigen, so daß ihre Größe nun 8,5 : 4 cm beträgt. Um die Zerreißlänge genauer zu definieren, und um ein leichteres Einklemmen zu ermöglichen, wurde an den beiden Enden der Brettchen je ein paar Backen aus Pappdeckel (Größe 5 : 2,25 cm) angeklebt. Diese Streifen wurden zur Befestigung der Backen noch 25 Minuten in der Kopierpresse gepreßt und 24 Stunden lang mit 0,5 kg pro Quadratdezimeter belastet. Nach weiterem 48 stündigem Trocknen an der Luft waren die Streifen fertig für den Versuch. Die in den Tabellen 1 und 3 angegebenen Zerreißversuche wurden unter diesen gleichen Bedingungen ausgeführt.

Zu den Zerreißversuchen wurden sieben verschiedene Leime verwendet, von denen A und B Knochenleime sind, C, D, E, F Lederleime und G Gelatine.

In Tabelle 1 haben wir die bei den Vorversuchen erhaltenen Werte zusammengestellt. Es ist immer nur der höchste Wert (H. W.), der niedrigste Wert (N. W.) und der Mittelwert (M. W.) einer ganzen Reihe von Werten angegeben.

Tabelle 1 (Vorversuche).

H. W. = Höchster Wert; N. W. = Niederster Wert;  
M. W. = Mittelwert.

Leimsorte	Zerreißfestigkeit der Streifen		
	H. W.	N. W.	M. W.
A	88 kg	75 kg	82,1 kg
C	116 "	103 "	109,0 "
G	133 "	121 "	129,0 "

Wie ersichtlich, weisen die Resultate dieser Methode zwar noch Schwankungen von etwa 6—8% auf, doch ist die Übereinstimmung schon eine bedeutend bessere als bei den Holzzerreißversuchen. Bei sämtlichen Papierzerreißversuchen wurde gefunden, daß eine Leimsorte, die höhere Zerreißfestigkeit bei Holzzerreißversuchen besitzt, auch bei den Papierzerreißversuchen höhere Werte ergibt, doch treten die Zerreißfestigkeitsunterschiede verschiedener Leimsorten bei den Papierzerreißversuchen deutlicher hervor und die verschiedenen Zerreißwerte ein und derselben Leimsorte stimmen nur bei den Papierzerreißversuchen eindeutig und ohne erhebliche Abweichungen überein.

Tabelle 2. Holzzerreißversuche zum Vergleich.

Mit den 33%igen Leimlösungen A bis G wurden Eschenholzstücke Stirnfläche gegen Stirnfläche verleimt. Die Leimlösungen waren 60° warm und die verleimten Hölzer waren 48 Stunden lang mit 5 kg/qcm belastet.

Leimsorte	Leimfl./qcm	Leimsorte	Leimfl./qcm
A	12—13 kg	E	36—41 kg
B	15—19 "	F	47 "
C	27—32 "	G	44—47,5 "
D	33—40 "		

#### Zerreißfestigkeit und Feuchtigkeitsgehalt.

Wir haben nun mit der Papierstreifenmethode vorerst die Zerreißfestigkeit für die gleichen sieben Leime bestimmt, an denen auch die Holzzerreißversuche vor-

genommen waren. Um bei konstanter Wasserdampftension zu arbeiten, wurden die Streifen 48 Stunden vor dem Zerreißen in einen Exsiccator gelegt, der mit einem Schwefelsäurewassergemisch beschickt war, das einer Wasserdampftension von 5,8 mm Quecksilber bei 20° entsprach.

Die großen Schwankungen bei Leim A und B sind darauf zurückzuführen, daß diese Streifen infolge der schlechten Qualität des Leimes nicht aneinander klebten und sich beim Einspannen stauchten; dadurch kam es, daß der Riß nicht plötzlich an einer Stelle, sondern bei den einzelnen Streifen hintereinander erfolgte.

Tabelle 3.

Leimsorte	Zerreißfestigkeit der Streifen		
	H. W.	N. W.	M. W.
A	85 kg	60 kg	74,8 kg
B	106 "	60 "	83,4 "
C	128 "	110 "	116,5 "
D	132 "	116 "	124,2 "
E	* 120 "	* 105 "	* 109,4 "
F	* 121 "	* 105 "	* 110,2 "
G	* 140 "	* 116 "	* 124,2 "
E	** 140 "	** 123 "	** 127,6 "
F	** 132 "	** 120 "	** 126,4 "
G	** 146 "	** 131 "	** 137,6 "

Die mit \* bezeichneten Werte sind nach 48 stündigem, die mit \*\* bezeichneten nach 96 stündigem Trocknen erhalten.

Bei den Leimen E, F und G machten wir die Beobachtung, daß bei längerem Trocknen, d. h. bei abnehmender Feuchtigkeit die Zerreißfestigkeit der Streifen ansteigt. Außerdem war zu beobachten, daß die Abgabe der Feuchtigkeit bei den verschiedenen Leimen verschieden rasch erfolgte. Bei gleicher Trocknungsduer wiesen die mit Leimen guter Qualität getränkten Streifen noch einen erheblichen Feuchtigkeitsgehalt auf, während der Trocknungsprozeß bei den mit schlechteren Leimen getränkten Streifen erheblich rascher vor sich ging. Es muß noch erwähnt werden, daß der mit G bezeichnete Stoff Gelatine war.

Die an Leim E, F und G gemachten Beobachtungen veranlaßten uns, die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt näher zu untersuchen.

Da bei Streifen mit größerem Feuchtigkeitsgehalte der Riß meist an der Backe erfolgt, so gingen wir auf Anregung von Herrn Dr. Karpplus dazu über, statt der angeleimten Backen Metallklemmen zu verwenden, die mit Gummi ausgekleidet sind. Dies bewährte sich sehr und ermöglichte nun, statt der sechsfach zusammengeklebten Streifen, die Zerreißversuche mit einzelnen Streifen vorzunehmen, die ebenso wie die zusammengeklebten Streifen auf 8,5 : 4 cm zugeschnitten wurden. Die Eichungsversuche dieser Einstreifenmethode ergeben sehr gut übereinstimmende Resultate.

Mit dieser einfacheren und exakteren Methode wurde nun die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt für sieben Leime untersucht. Die 12 Stunden an der Luft getrockneten Streifen kamen in einen Schwefelsäureexsiccator, der im fortgeschrittenen Stadium des Trocknens evakuiert wurde, um eine raschere Feuchtigkeitsabnahme der Streifen zu erzielen. Es wurden je zehn kleine Streifen, hergestellt aus zwei großen Streifen, bei bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt zerrissen.

Bei diesen wie auch bei unsrern früheren Versuchen machten wir die Beobachtung, daß man auch bei lang dauerndem Trocknen im evakuierten Schwefelsäureexsiccator unter einer bestimmten Feuchtigkeitsgrenze, die bei den einzel-

nen Leimen verschieden ist, nicht gelangen kann. In Tabelle 4 sind die bei diesen Versuchen für die einzelnen Leime erhaltenen Werte, in Fig. 1 die daraus resultierenden Kurven dargestellt. Der angegebene Mittelwert wurde aus zehn Einzelwerten gefunden, die obersten kleinen Streifen wurden verworfen.

Tabelle 4.

H. W. = höchster Wert; N. W. = niedriger Wert; M. W. = Mittelwert; Z. F./qcm = Zerreißfestigkeit der leimgetränkten Streifen (Papier + Leim) pro Quadratzentimeter; L. Z. F./qcm = Zerreißfestigkeit des Leims in den Streifen (also abzüglich Papier) pro Quadratzentimeter.

Leimsorte	Zerreißfestigkeit ein. Streifens			Z. F./qcm	L. Z. F./qcm	Feuchtigkeit %
	H. W. kg	N. W. kg	M. W. kg			
A 1	17,6	15,7	16,49	250	140	6,91
A 2	20,5	18,4	19,25	292	182	5,94
A 3	19	17,5	18,26	277	167	5,11
A 4	20,4	19,4	19,8	300	190	3,68
A 5	22,2	20,3	21,25	322	212	1,83
A 6	22,2	20,8	21,44	325	215	—
B 1	20,5	18,5	19,58	316	206	7,2
B 2	22,5	19,9	20,85	336	226	5,6
B 3	21,5	18,8	20,14	325	215	4,66
B 4	23,3	21,2	22,15	357	247	2,8
B 5	25,7	22,5	24,45	394	284	1,58
B 6	24,2	22,9	23,5	380	270	—
C 1	22,5	19,7	21,02	362	252	7,64
C 2	22,5	19,9	21,45	371	261	5,78
C 3	23,2	20,9	21,78	375	265	4,93
C 4	24,7	22,5	23,48	405	295	2,48
C 5	27,6	24,6	26,2	451	341	1,46
C 6	27	24,1	25,9	446	336	—
D 1	22,8	20,9	22,02	405	295	8,7
D 2	25,8	24	24,39	448	338	7,59
D 3	28,5	25,9	27,22	500	390	3,8
D 4	29,5	26,9	28,3	520	410	1,91
D 5	32,2	29,5	30,32	557	447	0,75
D 6	30,8	28,2	29,32	539	429	—
E 1	22,6	20,8	21,75	426	316	10,44
E 2	25,7	24,2	24,84	487	377	8,53
E 3	27,3	25,2	26,01	510	400	6,09
E 4	30,3	27,5	28,89	570	460	3,41
E 5	32,4	30,2	31,15	610	500	1,21
E 6	32	29,2	31,04	599	489	—
F 1	24,7	22,4	23,88	493	383	9,64
F 2	27,3	24,2	25,64	525	419	8,92
F 3	28,3	26,1	26,69	552	442	6,58
F 4	31,4	28,7	30,11	622	512	3,21
F 5	32,1	29,8	30,86	637	527	2,32
F 6	34	31,5	32,84	679	569	1,49
F 7	32,5	28,8	31,25	645	535	—
G 1	29,8	27,3	28,77	654	544	11,51
G 2	32	29,5	30,72	699	589	9,99
G 3	31,6	28,6	29,93	680	570	8,66
G 4	34,2	31,9	31,72	720	610	6,5
G 5	33,8	39,8	32,6	741	631	5,11
G 6	35,4	32,9	33,88	770	660	2,04
G 7	33,5	31,6	32,61	741	631	—

Die Dicke der Streifen betrug:

bei A 1-6	165 $\mu$	bei E 1-6	127 $\mu$
„ B 1-6	155 $\mu$	„ F 1-7	121 $\mu$
„ C 1-6	145 $\mu$	„ G 1-7	110 $\mu$
„ D 1-6	136 $\mu$		

Auf diesen auffallenden Zusammenhang zwischen Leimqualität und Dicke der getränkten Papierstreifen kommen wir noch zu sprechen.

Die Kurven in Fig. 1 zeigen im allgemeinen eine Zunahme der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt, wobei jedoch im Feuchtigkeitsintervall von 4,5—8,5% wieder Unregelmäßigkeiten auftreten. Bei allen Kurven nimmt die Zerreißfestigkeit bei Entwässerung unter 2—1% ab. Diese Abnahme ist damit zu erklären, daß durch die vollständige Entwässerung, die nur im Trockenschrank bei 105° erreicht wird, die Streifen sehr spröde werden. Doch ist es

nicht ausgeschlossen, daß durch das Erwärmen auf 105° strukturelle Veränderungen des Leimes auftreten.

#### Leimqualität und Trocknungszeit.

Ausgehend von der Beobachtung, daß bei gleicher Trocknungsduer die mit Leimen besserer Qualität getränkten Streifen noch einen erheblichen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen, während der Trocknungs-

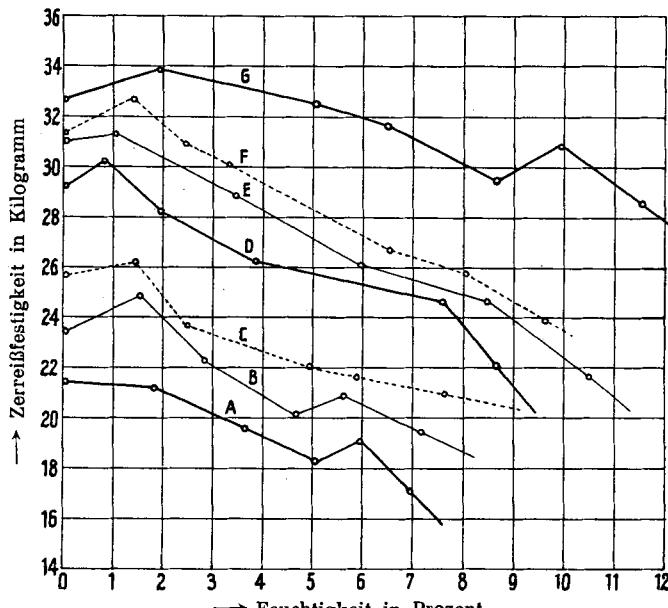


Fig. 1.

prozeß bei den mit schlechten Leimen getränkten erheblich rascher vor sich geht, veranlaßte uns, die Beziehung zwischen Trocknungsduer und Leimqualität quantitativ zu untersuchen. Dies geschah in der Weise, daß mit Leim getränktes Streifen in einen Schwefelsäureexsiccator gebracht und in gewissen Zeitabständen durch Wägung die

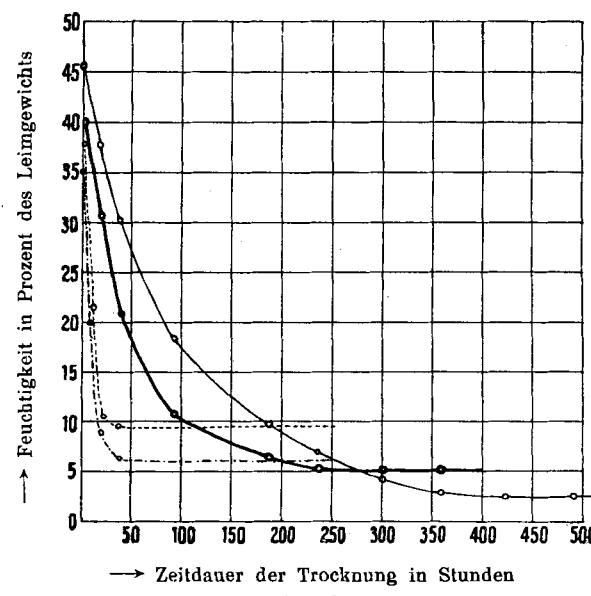


Fig. 2.

Feuchtigkeitsabnahme festgestellt wurde. Die Resultate sind in Fig. 2 kurvenmäßig dargestellt.

Die Kurven zeigen, daß bei schlechter Leimqualität nach einem rapiden Abfall der Feuchtigkeit sich bereits nach 30—35 Stunden bei relativ hohem Feuchtigkeitsgehalt ein Gleichgewicht einstellt. Bei Leimen besserer Qualität erfolgt die Feuchtigkeitsabnahme bedeutend langsamer, und das Gleichgewicht stellt sich erst nach 250—300 Stunden bei einem

erheblich niedrigeren Feuchtigkeitsgehalt ein. Die Kurvenform zeigt weitgehende Analogie mit von E. Sauer<sup>6</sup>) bei den Untersuchungen über die Wasseraufnahme beim Quellen von Leimen gefundenen Kurven.

#### Ausgiebigkeit.

Zerreißfestigkeitsversuche zur Bestimmung der Leimqualität sind so lange unvollständig, als die Ausgiebigkeit des Leims nicht in irgendeiner Form definiert ist. Wir haben daher  $\alpha$ , das ist das Verhältnis der Zerreißfestigkeit zum Leimgewicht der Streifen untersucht und hierbei folgende Resultate gefunden:

Tabelle 5.

Leimsorte	Zerreißfestigkeit der Streifen			Z. F./ qcm	L. Z. F./ qcm	Leimgewicht		Dicke $\mu$
	H. W. kg	N. W. kg	M. W. kg			%	$\alpha$	
A 1	15,4	13,9	14,56	269	159	14,7	10,8	135
A 2	23,1	21,4	22,13	343	233	17,8	13,1	161
A 3	30,5	28,5	29,72	494	384	28,3	13,9	148
A 4	36	30,5	34,05	506	396	36,2	11	168
D 1	13,9	12,7	14,24	260	150	13,3	11,3	128
D 2	17,7	16,8	17,32	325	215	14,73	14,6	133
D 3	23,6	22	22,69	450	340	18,45	18,5	126
D 4	30,7	28,8	29,82	552	442	24,62	18,4	135
D 5	35,6	28,6	32,72	593	493	29,5	16,7	138
D 6	30,6	13	22,97	459	349	42,2	8,6	125
G 1	20,1	19	19,48	396	286	10,6	27	123
G 2	23,8	22	22,51	494	384	11,6	33,1	114
G 3	29,4	27,5	28,5	619	509	15	33,9	115
G 4	34,4	32,6	33,3	756	646	19,7	32,9	110
G 5	32	25,2	27,74	642	532	33,8	15,7	108
G 6	34,1	14	25,36	566	456	40,3	11,7	112

$\alpha$  = Zerreißfestigkeit pro Quadratzentimeter minus Zerreißfestigkeit des Papiers pro Quadratzentimeter, dividiert durch das Leimgewicht in Prozenten.

Aus der Tabelle und den Kurven in Fig. 3 ist folgendes ersichtlich. Es findet eine Zunahme der Zerreißfestigkeit mit steigendem Leimgewicht bis zu einem bestimmten Punkt statt, von wo aus eine Festigkeitsabnahme zu beobachten ist. Diese Abnahme ist damit zu klären, daß bei steigendem Leimgewicht die Streifen spröde werden, so daß häufiges Brechen eintritt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, treten bei hohem Leimgewicht sehr große Schwankungen auf. Diese Sprödigkeits-

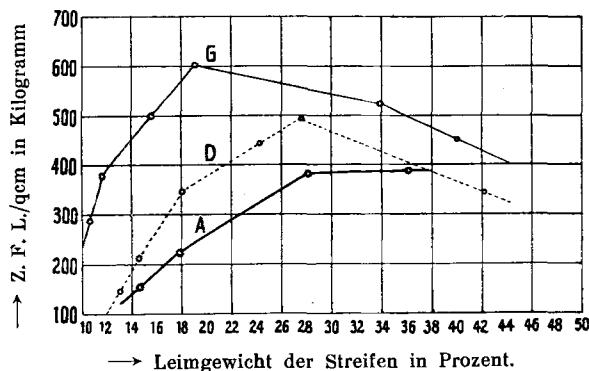


Fig. 3.

erscheinungen treten um so früher auf, je besser der verwendete Leim ist.

a, d. h. die Zerreißfestigkeit pro Quadratzentimeter nach Abzug der Papierzerreißfestigkeit pro Quadratzentimeter, bezogen auf das Leimgewicht in Prozenten, steigt zunächst an, bleibt dann auf einem Stück der Kurve

nahezu konstant, um dann wieder abzufallen. Das Gebiet der Konstanz liegt bei besseren Leimen bei einem niedrigeren Prozentgehalt als bei schlechteren Leimen. Es scheint daher ratsam, bei der Tränkung von Papierstreifen mit sehr guten Leimen etwas geringere Leimkonzentrationen zu verwenden.

Bei der Besprechung dieser Tabelle sei auf die auffallende und bei allen Versuchen bestätigte Tatsache hingewiesen, daß die mit der Mikrometerschraube gemessenen Dicken der einzelnen mit Leim getränkten Papierstreifen engen Zusammenhang mit der Leimqualität aufweisen. Die mit besserem Leim getränkten Papierstreifen sind dünner als die mit schlechtem Leim getränkten, obwohl bei den besseren Leimen meist größere Gewichtsmengen pro Quadratzentimeter Papier aufgenommen wurden. Zur Erklärung läßt sich unseres Erachtens nur die durch die Leimung bedingte verschiedene Kontraktion der Papierfaser anführen.

Wir haben nun die Zerreißfestigkeit pro Quadratzentimeter und den Wertfaktor der verwendeten Leime bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Leimsorte	Zerreißfestigkeit der Streifen			Z. F./ qcm	L. Z. F./ qcm	Leimgewicht		Dicke $\mu$
	H. W. kg	N. W. kg	M. W. kg			%	$\alpha$	
A	22,6	20,9	21,92	336	226	17,06	13,3	163
B	25	23,5	24,26	394	284	17,8	15,9	154
C	26,6	25,2	25,9	453	343	18,4	18,6	142
D	30,8	28,8	29,73	563	453	23,6	19,2	132
E	32	29,2	30,72	606	496	24,8	20	126
F	33,8	31,2	32,6	662	552	20,9	26,6	123
G	34,1	32,8	33,28	742	632	20,8	30,3	112

#### Zerreißfestigkeit und Viscosität.

Da zur Charakterisierung von Leimen in der Praxis meist ihre Viscosität herangezogen wird, so haben wir die Werte der Zerreißfestigkeit unserer Leime als

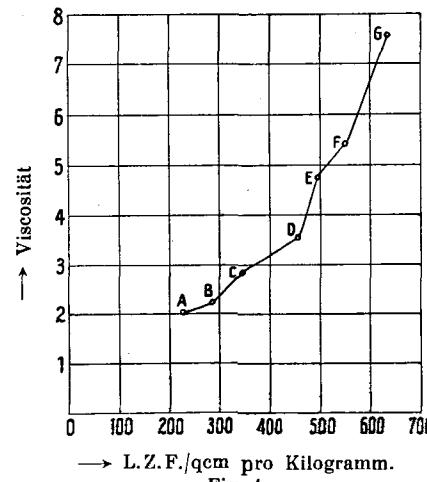


Fig. 4.

Funktion ihrer Viscosität in der Kurve Fig. 4 dargestellt. Die Viscositätsbestimmungen wurden mit dem Ostwaldschen Viscosimeter mit 10%iger Leimlösung bei 60°, also unter analogen Bedingungen, wie die Tränkung der Streifen erfolgte, ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

Leimsorte	A	B	C	D	E	F	G
Viscosität	2,05	2,2	2,87	3,56	4,77	5,4	7,35
L. Z. F./qcm	226 kg	284 kg	343 kg	453 kg	496 kg	552 kg	632 kg

Aus der Kurve (Fig. 4) ergibt sich, daß die Zerreißfestigkeit nicht in gleichem Maße

<sup>6</sup>) Sauer, Jahresvers. d. Kolloidges., 1. Oktober 1923.

anstiegt wie die Viscosität, sonst müßte sie eine Gerade bilden. Die Viscosität ist somit kein direktes Maß für die Qualität eines Leimes.

#### Theoretische Folgerungen.

Noch in der Hauptversammlung der „Kolloid-Gesellschaft“ zu Jena (September bis Oktober 1923) mußte Sauer bekennen, daß der Vorgang der Verleimung auf noch unbekannten „Molekularattraktionen“ beruhe. Die hier geschilderten Versuche haben uns neue Einblicke in den Verleimungsprozeß gewährt, und wir wollen uns auf Grund derselben klarzumachen versuchen, welche Kräfte und Vorgänge bei der Verklebung zweier Körper durch Leim, wobei wir in erster Linie Hölzer ins Auge fassen wollen, eine Rolle spielen.

Wie schon erwähnt, lassen sich mit Leim nur poröse Körper vereinigen. Das Vorhandensein von Capillaren ist also ein Faktor, der unbedingt mit in Rechnung zu setzen ist. Wir haben Hölzer mit gefärbtem Leim in sachgemäßer Weise verleimt. Von diesen wurden uns von der Firma R. Jung in Heidelberg in entgegenkommender Weise Dünn schnitte hergestellt, die unter dem Mikroskop das tiefe Eindringen des Leims in die Capillaren zeigen<sup>7)</sup>. Der Leim bildet eine Brücke zwischen den beiden Holzstücken, und diese Brücke ist durch die Capillaren in jedes der Hölzer verankert, verwebt. Je nach der Natur der Hölzer (Weichholz, Hartholz), je nach der Weite, Form und Länge der Capillaren, die auch mit der Schnittrichtung der Hölzer wechselt (Stirnflächen, Tangentialschnitte usw.), muß somit die Verwebung des Leims mit dem Holz und damit die Festigkeit der Verbindung eine ganz verschiedene sein. Es ist bekannt, und wir selbst haben durch Zerreißversuche wiederholt festgestellt, daß z. B. Eschen- und Buchenholzstücke mit dem gleichen Leim verleimt eine viel größere Zerreißfestigkeit aufweisen, als z. B. Eiche oder Tanne. Die verschiedene Capillarstruktur kann hierfür unmittelbar zur Erklärung herangezogen werden. Daraus ergibt sich aber auch ohne weiteres, daß Zerreißversuche an verleimten Hölzern niemals vergleichbare Resultate geben können, daß sie zum Vergleich verschiedener Leimsorten unbrauchbar sind.

Wie aber gelangen wir zu Werten über die absolute Zerreißfestigkeit von Leimen? Direkte Zerreißversuche an Leimen und Gelatine geben keine Resultate, da infolge der Sprödigkeit des Leims und wegen der Unmöglichkeit, Leimplatten in einwandfreier Weise einzuspannen, brauchbare Werte nicht direkt gemessen werden können. So waren z. B. die Höchstwerte, welche wir bei der Zerreißung von Gelatinefilms erhielten, 963 kg/qcm. Unsere Papierzerrreißversuche aber gestatten uns die Errechnung von Werten, die sicher den wahren Werten sehr nahe kommen. Die Überlegung ist folgende: Leimgetränktes Papier besteht zu etwa 75 Gew.-% aus Zellstoff und 25 Gew.-% aus Leim. Berücksichtigen wir das spezifische Gewicht von Leim, von uns zu etwa 1,34 gemessen, so sind etwa 30% des Raumes der Papierstreifen von Leim erfüllt. Es würde also, wenn man sich den ganzen Streifen aus Leim bestehend denkt, die Zerreißfestigkeit pro Quadratzentimeter 700 (geringster Knochenleim) bis 2000 kg (bestes Lederleim) betragen.

Diese Zahlen gestatten uns nun einen besseren Einblick in die Verleimung von Hölzern:

<sup>7)</sup> Ähnliche Versuche liegen vom Forest products Laboratory Madison vor. (Effect of wood structure on glue penetration by E. Gerry and F. R. Truax.)

Die Zerreißfestigkeit verleimter Hölzer beträgt je nach Leim- und Holzsorte nur 12—50 kg/qcm.

Bei Eschen- und Buchenholz (für welche diese Zahlen bei Verwendung verschiedener Leime gefunden wurden) ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht, daß etwa 50% des Raumes mit Luft erfüllt ist. Ziehen wir dabei noch in Betracht, daß bei Verwendung einer Leimlösung 1 Leim + 2 Wasser das Volumen des Leimes beim Trocknen auf ein Drittel schwindet, so müssen wir, um die Zerreißfestigkeit der Leimbrücke zwischen verleimten Hölzern zu erhalten, noch mit  $2 \times 3$  multiplizieren. Wir erhalten auf diese Weise Zerreißwerte von etwa 72 bis 300 kg/qcm, während die aus getränktem Papier errechneten Werte 700—2000 kg/qcm betragen. Daraus können wir den Schluß ziehen, daß nur etwa ein Siebentel bis ein Zehntel des capillaren Raumes in den Holzrändern mit Leim erfüllt ist.

Aus diesen Erwägungen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

Wären im übrigen die Bedingungen die gleichen, so müßte die Zerreißfestigkeit der Leimfuge um so größer sein je poröser ein Holz ist, oder,

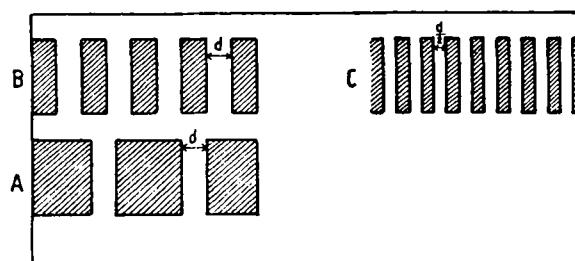


Fig. 5.

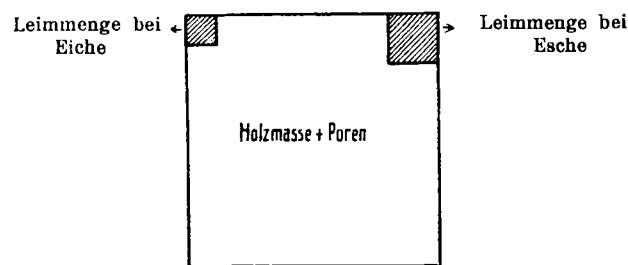


Fig. 6.

korrekter ausgedrückt, je größer das Verhältnis der geöffneten Capillaren zur Holzmasse, d. h. je geringer das spezifische Gewicht des Holzes ist. Inwieweit das zutrifft, mag folgende Tabelle (nach Rudeloff) erweisen:

	Zerreißfestigkeit	spez. Gewicht
Esche . . . .	41,1 kg	0,74
Rotbuche . . . .	40,7 „	0,74
Eiche . . . .	26,9 „	0,86
Kiefer . . . .	20,9 „	0,56

Für Esche, Rotbuche und Eiche, also für die harten Hölzer, stimmt unsere Voraussetzung, für Kiefer nicht.

Aber dürfen wir denn volle Übereinstimmung erwarten? Sicher nicht. Vor allem können wir gar nicht annehmen, daß die Capillaren bei den verschiedenen Hölzern dem Leim gleichmäßig zugänglich sind; ferner aber dürfte der verschiedene Harzgehalt (z. B. hoher

Harzgehalt der Kiefer) dem Eindringen des Leims und dessen Adhäsion sehr hinderlich sein.

Sehen wir von solchen Unstimmigkeiten ab, so können wir uns auf Grund der Zerreißversuche an Hölzern ein Bild davon machen, welchen Bruchteil die „Leimverankerung“ (d. h. der Schnitt durch die von Leim erfüllten Capillaren) zu der gesamten verleimten Fläche zweier Hölzer bildet. Vorstehende Schemata (Fig. 5) mögen dies veranschaulichen.

Das Verhältnis der Zerreißfestigkeit von  $A : B = 1 : 2$ , bei gleichem Durchschnittslumen  $d$  der Capillaren. Es kommt sowohl auf die Zahl, wie auf den Durchmesser der Lumina der Capillaren an; bei doppelter Zahl der Capillaren und halbem Lumen bleibt die Zerreißfestigkeit die gleiche ( $C$  theoretisch  $= B$ ). — Fig. 6 gibt uns ein schematisches Bild von dem Anteil der Verankerung von Leimbrücken bei Eiche und Esche zu der gesamten Holzfläche.

Wir sehen somit, daß die verankerte Leimbrücke im Durchschnitt nur  $\frac{1}{60}$  der Leimfuge, d. h. der verleimten Fläche ausmacht.

Um eine Vorstellung von der Festigkeit von Leim und verleimten Hölzern zu geben, haben wir hier eine kleine Tabelle aufgestellt und auf Quadratzentimeter umgerechnet. Wir entnehmen sie teils Lueger, Lexikon der gesamten Technik, teils Ausgaben von Dr. Karpfus und eigenen Versuchen.

Tabelle 7.

Flußstahldraht . . . . .	6500—20000
Flußstahl . . . . .	4500—10000
Chinesische Seide (roh) . . . . .	5300
Französische Rohseide . . . . .	5000
Kupferdraht . . . . .	3000—5000
Kupfer . . . . .	2000—3000
Viscose . . . . .	2100
Messing . . . . .	1200—2000
Aluminium . . . . .	1000—2000
Kollagen . . . . .	etwa 1300
Leim (errechnet) . . . . .	700—2000
Glanzstoff . . . . .	1900
Gelatine (von uns gemessen) . . . . .	963
Manilahanfseil . . . . .	600—1200
Buche . . . . .	200—1400
Kiefer (Peripherie) . . . . .	700—1200
Eiche . . . . .	300—1000
Lederriemen (Crownleder) . . . . .	300—500
Kiefer (Kern) . . . . .	200—400
Papier (ungeleimt) . . . . .	110
Granit . . . . .	20—80
Portlandzement . . . . .	65
Verleimte Hölzer . . . . .	12—50
Portlandzement (Normenmörtel 1 : 3) . . . . .	16
Ziegel . . . . .	6—20

Während somit die theoretische Zerreißfestigkeit von Leim eine sehr hohe ist, erweist sich die bei der Verleimung von Hölzern erzielte Zerreißfestigkeit als recht gering, sie beträgt nur rund  $\frac{1}{60}$  der theoretischen.

Es liegt also nahe, die Festigkeit der Verleimung von Hölzern zu steigern, und die Erreichung dieses Ziels liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit. Betrachten wir in unserer Tabelle die Zerreißfestigkeit von Hölzern, so könnte bei Kiefernholz die Zerreißfestigkeit noch auf das  $3\frac{1}{2}$ —5 fache, bei Eiche auf das  $2—2\frac{1}{2}$  fache usw. gesteigert werden, nämlich bei Verleimung der Stirnflächen. Darüber hinaus ginge es nicht,

denn es hat keinen Wert, die Verleimung fester zu machen als die Zerreißfestigkeit des Holzes. Dies ist auch der Grund, warum bei Verleimung von Hölzern in der Tangentialebene eine Steigerung der Zerreißfestigkeit kaum erheblichen Wert haben dürfte.

Welches nun sind die Kräfte, welche bei der Verleimung die beiden Holzstücke zusammenführen und zusammenhalten?

Die Zerreißfestigkeit zweier verleimter Hölzer setzt sich zusammen aus der Adhäsion des Leims an den Capillarwänden und der Kohäsion zwischen den Leimteilen<sup>8)</sup>.

Mit dem Trocknen des Leims nimmt die Zerreißfestigkeit zu. Infolge der Adhäsion wird der Leim an den Capillarwänden festgehalten; die Kohäsion hält die Leimstruktur zusammen. Da sich der Leim durch den Wasserverlust kontrahiert, werden infolgedessen die verleimten Hölzer mit großer Kraft zusammengepreßt, wie zwei Werkstücke, die man durch eine Schraubzwinge zusammenzieht. Der Leim bildet also ein Netzwerk in den beiden Hölzern, er verbindet die beiden Holzstücke durch ein äußerst festes Fasergewebe, das mit größter Kraft zusammengezogen ist. Die innere Leimstruktur müssen wir uns als ein sehr festes Netzwerk von Leim- oder Gelatineelementen denken. Vielleicht gibt die Genese des Leims eine gewisse Vorstellung: Das Kollagen, aus dem der Leim hergestellt wird, bildet ein mikroskopisch erkennbares Fasergewebe von großer Zerreißfestigkeit (vgl. Tabelle). Durch das Verkochen werden die Strukturelemente mehr und mehr verkleinert und verlieren beim Abbau bis zu den Aminosäuren fast vollkommen den Zusammenhang. Die Zerreißfestigkeit sinkt von etwa 1300 auf 0. — Der Leim ist ein in der Mitte stehendes Produkt, das in Lösung bereits die Eigenschaften einer Flüssigkeit aufweist, die dem Kollagen noch abgehen, das aber eingetrocknet (fest) noch Ultrastrukturen besitzt, die seinen Abbauprodukten fehlen. Darin also beruhen die wertvollen Eigenschaften des guten Leims.

Der Prozeß des Verleimens stellt sich uns folgendermaßen dar (und was für Leim gilt, trifft auch mutatis mutandis für andere Klebstoffe zu):

Die warme Leimlösung wird auf die Hölzer gebracht und dringt auf Grund der Gesetze der Oberflächenspannung<sup>9)</sup> in die Capillaren ein. Dies Eindringen wird verzögert durch die Viscosität der Leimlösung, welche mit dem Erkalten zunimmt<sup>10)</sup>. Um die Zunahme der Viscosität zu verzögern, werden die Hölzer vorgewärmt.

Aus der erstarrten Leimlösung diffundiert Wasser in die Holzfaser, aus der es verdunstet. Bei der Verleimung porenlöser Massen (Metalle, Hart-

<sup>8)</sup> Vgl. auch O. Gerngross und N. H. Becker, und H. Wislicenus u. R. Lorenz, Koll.-Z. 34, S. 201 ff.

<sup>9)</sup> Eine Bestimmung der Oberflächenspannung von Leim ist uns nicht bekannt und gehört zu unseren nächsten Aufgaben. Wir sind allerdings der Ansicht, daß nur die Bestimmung höherer Konzentrationen praktischen Wert hat, während deren Beziehung zu sehr niedrigen Konzentrationen erst zu erweisen wäre.

<sup>10)</sup> Die hohe Viscosität der Gelatine und ihr rasches Erstarren dürfte der Grund dafür sein, warum man sie zum Verleimen nicht schätzt, trotzdem ihre Zerreißfestigkeit höher als die von Leimen ist. Darin stimme ich Herrn Dr. Horst (Z. ang. Ch. 37, 225 [1924]) vollkommen bei.

gummi u. dgl.) trocknet der Leim äußerst langsam; das Innere einer kompakten Leimgallerte verliert nur sehr langsam ihr Wasser.

Infolge der Wasserabgabe an das Holz erfolgt eine Konzentration von Leim an den Oberflächen der Capillarwände. Diese wird wahrscheinlich erhöht durch Adsorption von Leim an den Capillarwänden. Zwischen Leim und Capillarwänden des Holzes besteht nun eine spezifische Haftintensität, die sich aus folgendem erweist: Bestreicht man Metalle oder Hartgummi mit Gelatine, so springt diese nach dem Trocknen ab. Trocknet man Gelatine in nicht zu dünner Schicht in einer Porzellan- oder Emailleschale (zuweilen kann man es auch an Glas beobachten), so springt die Gelatine ab und reißt Stücke von der Glasur mit weg. Die Haftintensität der Gelatine an der Glasur ist größer als die der Glasur an dem Porzellan. Untersuchungen über diese Haftintensität stehen noch ganz aus.

Den Komplex der Beziehungen zwischen den Capillarwänden und dem Leim wollen wir als Adhäsion des Leims bezeichnen.

In den beiden zu verklebenden Holzstücken adhäriert also der Leim an dem Holz, und zwischen den Holzstücken befindet sich eine Leimbrücke, deren Festigkeit von der Kohäsion des Leims, also der Festigkeit der Leimstruktur abhängt. In dem Maße als die Feuchtigkeit verdunstet, kontrahiert der Leim. Offenbar vermag die Kontraktion die Adhäsion nicht zu überwinden, und die verleimten Stücke werden mit einer Kraft zusammengezogen, die unter Umständen größer sein kann, als die Zerreißfestigkeit des Holzes, so daß ein mit gutem Leim verklebtes Holz in der Holzfaser platzen kann.

Wir glauben durch diese Untersuchung manche Unklarheiten, welche bisher über den Prozeß des Verleimens bestanden, aufgeklärt zu haben.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Wertbestimmung von Leimen ausgearbeitet, bei der die Zerreißfestigkeit leimgetränkter Filterpapierstreifen gemessen wurde. Bei dieser Methode können mit einfachsten Hilfsmitteln (definierte Filterpapiersorte) untereinander auf  $\pm 3\%$  übereinstimmende Werte erhalten werden, die eine exakte, zahlenmäßig definierte Bewertung des Leims zulassen, während bei Zerreißung verleimter Hölzer die Fehler 20 % und mehr betragen.

2. Es wurde gefunden, daß mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt die Zerreißfestigkeit zunimmt. Doch zeigten sich ziemlich regelmäßig zwei Knicke in den Kurven: eine zwischen 7 und 9% Wasser und eine weitere zwischen 1—2% Wasser. Letztere erklärt sich mit der Sprödigkeit des Leims bei so niedrigem Wassergehalt.

3. Es wurde die Geschwindigkeit der Wasserabgabe bei Leimen verschiedener Qualität untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Feuchtigkeit bei schlechteren Leimen rascher abnimmt, aber früher zu einem Gleichgewicht führt, d. h., daß die letzten Wasseranteile bei ihnen fester gehalten werden, als bei besseren Leimen, die langsamer aber viel weitergehend entwässert werden können.

4. Es wurde festgestellt, daß leimgetränkte Filterpapierstreifen durch den Leim eine Kontraktion erleiden (insbesondere durch gute Leimsorten). Aus den so gewonnenen Daten läßt sich die Ausgiebigkeit von Leimen in Beziehung zu deren Zerreißfestigkeit berechnen.

5. Es wurden die Beziehungen zwischen Zerreißfestigkeit und Viscosität untersucht. Die Viscosität steigt gleichsinnig mit der Zerreißfestigkeit an, jedoch nicht in gleichem Verhältnis.

6. Aus den gewonnenen Resultaten wurden die theoretischen Schlußfolgerungen gezogen und eine Theorie des Verleimungsprozesses von Hölzern und ähnlichen porösen Massen entwickelt.

[A. 108.]

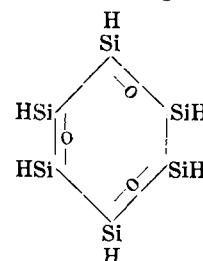
## Chemische Umsetzungen des Siloxens mit Halogenverbindungen.

Von H. KAUTSKY und H. THIELE.

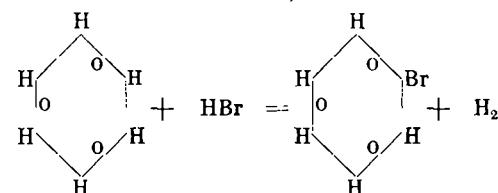
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingeg. am 25.5. 1924.)

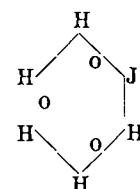
Aus Calciumsilizid  $\text{CaSi}_2$  und verdünnter Salzsäure entsteht unter besonderen Bedingungen Siloxen<sup>1)</sup>.



Mit konzentrierter Salzsäure erhält man ein Gemenge von Siloxen, Chlorsiloxen und anderen Siliciumverbindungen. Die Chlorsiloxene entstehen aus dem primär gebildeten Siloxen durch Substitution von Wasserstoff unter der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure. Die Verhältnisse werden quantitativ einfach und übersichtlich, wenn man über trockenes Siloxen reinen Halogenwasserstoff, am besten Bromwasserstoff, leitet.



Wir haben schon früher durch Einwirkung von Jodlösung auf Siloxen eine Verbindung von der gleichen Art erhalten, nämlich das Monojodsiloxen



aus der hervorgeht, daß das Siloxenmolekül sechs Siliciumatome enthält. Diese Zahl ist also durch den Versuch mit Bromwasserstoff vollständig sichergestellt, da man hier auf gänzlich anderem Reaktionswege zur gleichen Verbindungstypus gelangt.

Eine weitere Reihe von Versuchen beschäftigte sich mit der Frage, ob die starke Umsetzungsfähigkeit des Siloxens mit Halogen und Halogenverbindungen, wie Bromwasserstoff auch an den Substitutionsprodukten der Halogenwasserstoffe, wie Halogenalkylen, Halogenarylen und Halogenfettsäuren zu finden ist.

<sup>1)</sup> Kautsky u. Herzberg, Z. ang. Ch. 36, 508 [1923].