

bürgerrecht einer großen Zahl von Städten, von denen manche seiner engeren Heimat es ihm mit für seine großen mildtätigen Gaben verliehen haben.

Der Verein deutscher Chemiker hat Auer von Welsbach 1912 „in Ansehung seiner Verdienste um die Glühlichtbeleuchtung für Gas und Elektrizität, die

Herstellung pyrophorer Legierungen und seiner epochemachenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Chemie der seltenen Erden“ zu seinem Ehrenmitglied ernannt und fügt heute zu seinem 70. Geburtstag dieser kurzen Würdigung seiner Verdienste die besten Glückwünsche hinzu. [A. 174.]

Gesetzmäßigkeiten der Plastizierung in der Technologie der Werk- und Formstoffe.

Von OTTO MANFRED und JOSEF OBRIST.

Physikalisches Institut der Deutschen Techn. Hochschule Brünn.

(Eingeg. 15. Mai 1928.)

Die Bestrebungen zur Veredlung von Rohstoffen im Sinne einer Vergütung ihrer mechanisch-elastischen Eigenschaften bilden heute, soweit sie als Werkstoffe verschiedenster Art der technischen Verwendung zugeführt zu werden bestimmt sind, eines der Ziele — wenn nicht das Hauptziel — der technologischen Arbeitsprozesse. Im besonderen war es die Metallurgie, die es verhältnismäßig bald verstanden hat, einerseits durch mechanisch-physikalische Mittel, wie Wärme- und Kaltverformung, Anlassen, Abschrecken u. dgl. m., anderseits durch chemische Eingriffe mit Hilfe von Zusätzen die Eigenschaften ihrer Materialien innerhalb weiter Grenzen zu beeinflussen, und die nach Ausbildung der metallographischen und später der röntgenspektrographischen Methoden erkannt hat, daß derartige Eigenschaftsänderungen die Folge von mikroskopischen und submikroskopischen Änderungen im Gefügeaufbau der Metalle sind, wie sie eben durch die genannten Einwirkungen bedingt werden. Ganz unabhängig davon haben sich auf einer Reihe der verschiedensten Gebiete, wie etwa der Keramik, der Glastechnik, der Kautschukindustrie, der großen Gruppe der plastischen Massen usw., wo ebenfalls entsprechend dem Verwendungszweck dieser Stoffe die Forderung nach Beherrschung der mechanischen Eigenschaften, wenn schon nicht durchaus in den Vordergrund tritt, so doch in höherem oder geringerem Maße sich weitgehend geltend macht, Verfahren entwickelt, die in gleicher Weise eine mechanische Vor- bzw. Hauptbehandlung bei gleichzeitiger Mitwirkung von chemischen Agenzien zu bezeichnen. Auch hier treten empfindliche Abhängigkeiten der mechanisch-elastischen Eigenschaften von den durch die Art der Behandlung verursachten Gefügeveränderungen der Ausgangsstoffe zutage. Es ist darum verfahrenstechnisch von nicht geringem Interesse, an Hand der in der Literatur befindlichen zahlmäßigen Angaben den Schwankungen der mechanischen Daten innerhalb der verschiedenen Stoffgruppen vergleichend nachzugehen und so die Zusammenhänge zwischen Verfahrenstyp bzw. Arbeitsprinzip und mechanisch-elastischen Eigenschaften aufzuzeigen¹⁾.

In besonders einfacher und augenfälliger Weise lassen sich diese Abhängigkeiten an den künstlichen und natürlichen plastischen Massen feststellen, wie sie großtechnisch in Form der Casein-Kunstharze, der Kunstharze und der verschiedenen Zellstoffmassen und Kunstfasern, ferner des Kautschuks und kautschukähnlicher Körper, der keramischen Massen usw. erzeugt werden, weshalb diese Stoffgruppen zunächst in den Kreis der Betrachtung gezogen werden mögen.

Organische plastische Massen.

Das mechanische Verhalten der hierher gehörigen Stoffgruppen ist weitgehend durch ihren kolloiden Zu-

¹⁾ Selbstverständlich können derartige Ziffern für diesen Zweck nur insofern Vergleichswert haben, als Produkte des gleichen oder nahezu gleichen Ausgangsstoffes einander gegenübergestellt werden. Darauf wurde bei der im folgenden gegebenen Auswahl soweit wie möglich Bedacht genommen.

stand bestimmt, insbesondere durch die Teilchengröße und Teilchenform des Ausgangsmaterials in einem bestimmten Stadium der Bearbeitung. Alle Vorgänge, die ein strömungsartiges Fortbewegen des Gutes in der Arbeitsmaschine bedingen, etwa Streckung (Reckung), Durchtreiben durch eine Strangpresse, Walzung, Pressung, ja sogar das bloße Rühren und Gießen bei zähflüssiger Konsistenz oder Rütteln bei körniger Beschaffenheit des Zwischenproduktes haben unter sonst gleichen Umständen je nach Dauer und Länge dieser Strömung zunächst eine Orientierung der Teilchen in der „Fließrichtung“ und weiterhin in größerem oder geringerem Grade eine Verkettung und Packung bzw. Verfilzung (Reaggregation) der Teilchen zur Folge. Mit dem Grade der Teilchenorientierung einerseits und mit der Art der Verkettung sowie der Packungsdichte anderseits ist aber ceteris paribus das physikalische und im besonderen das mechanisch-elastische Verhalten des plastizierten Stoffes innig verknüpft²⁾.

De Visser³⁾, welcher den Einfluß der Kalandierung u. a. auch an Fellen des Casein-Gels studiert hat, fand, daß die Bruchgrenze, die natürlich stark vom Wassergehalt abhängig ist, in der Walzrichtung beachtlich höher ist als senkrecht dazu. So ergab z. B. eine Versuchsreihe bei praktisch konstantem Feuchtigkeitsgehalt im Mittel für die Bruchgrenze:

In der Längs- (Kalandier-) Richtung 44,6 kg/qcm.

In der Quer- (Kalandier-) Richtung 35,6 kg/qcm.

Dieser Richtungseffekt, der bei der Formohärtung des Caseins, wie sie technisch bei der Kunsthörnerzeugung durchgeführt wird, erhalten bleibt und zur Fixierung gelangt, äußert sich fernerhin sehr schön bei Casein-Kunsthörnplatten, die dadurch gewonnen werden, daß man Strangabschnitte aus Caseinpreßgut, welches durch die Schneckenpresse gegangen war, mit parallel gestellten Achsen nebeneinander legt und dann verpreßt. Solcherart hergestellte Hartcasein- (Galalith-) Platten zeigen nämlich gegenüber Hartcasein- (Galalith-) Stäben, die also unmittelbare „Härtung“ von Preß-

²⁾ Zwecks Wahrung der Einheitlichkeit der Darstellung wird im folgenden darauf verzichtet, auf die Rolle chemischer Zusätze, der Plastifizanten (Weichmachungs-, Gelatinierungs-, Anätzmittel usw.), näher einzugehen. Aufgabe dieser chemischen Zusatzstoffe, die für jeden Rohstoff spezifisch sind (z. B. für Cellulose oder Cellulosenitrat Campher; für Plastifizanten des Kautschuks vgl. die methodisch vorbildliche Arbeit von Aultman und North, Ind. engin. Chem. 1922 bzw. Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 20, 11808 [1923]), und welche dem zu verformenden Rohstoff vor oder während der mechanisch-maschinellen Plastizierung zugesetzt werden, ist es in jedem Falle, die mechanische Plastizierung zu unterstützen, sei es durch Dispersitätsgraderhöhung, „Schmiermittelwirkung“ od. dgl. die Bildsamkeit erhöhende Wirkung mehr. Näheres zu den „eigentlichen“ plastischen Massen vgl. Kolloid-Ztschr. 41, 348; 42, 174; 43, 41 [1927].

³⁾ W. de Visser, Kalandier- und Schrumpfseffekt von unvulkanisiertem Kautschuk, Diss. T. H. Delft 1925.

strängen nach dem Verlassen der Schneckenpresse erzeugt werden, folgende Unterschiede im mittleren Elastizitätsmodul⁴⁾:

Hartcasein- (Galalith-) Stab . . . 30,000 kg/qcm.

Hartcasein- (Galalith-) Platte . . . 25,000 kg/qcm.

Die bloße (relativ geringe) Strömungsbewegung während des Pressens in der Fachpresse sowie die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Packungsdichte bewirken also eine Vergütung des Produktes um rund 15%.

Noch drastischer läßt diesen Einfluß der „Strömungsaggregation“ das sogenannte Pulverpreßverfahren erkennen, welches heute noch, in allerdings weitgehend abgeänderter Form, in der Protein-Kunststofftechnologie vereinzelt geübt wird und unter allen übrigen Verfahren durch den geringsten Grad vektorieller Aggregationsmöglichkeit der Rohstoffteilchen gekennzeichnet ist. Das Verfahren beruht darauf, daß mehlförmiges Caseinpulver nach entsprechender Anfeuchtung in einem geeigneten Preßrahmen aufgehäuft und hierauf bei 80–85° lediglich starke Druck ausgesetzt wird. Der so erhaltene Preßgutfilz wird sodann bei unveränderter Länge durch nochmaliges Pressen zu einer breiteren Platte verstrekt. Entsprechend der Tatsache, daß beim Ausweichen der Masse nach der Breitenrichtung die Strömungstendenz der Teilchen von der Plattenmittellinie gegen den Längsrand hin zunimmt, ergeben sich beträchtliche Unterschiede der mechanischen Eigenschaften in der Mittellinie gegenüber jenen senkrecht dazu am Plattenrand. Für eine Kunsthornplatte Marke „Glorith“ z. B. fanden sich für die maximale Biegespannung folgende Werte⁵⁾:

In der Mittellinie 170 kg/qcm

Senkrecht zur Mittellinie . . . 970 kg/qcm

was einer Differenz von etwa 600% gleichkommt.

Innerhalb der Zellstoffmassen liefern die Papiere ein Beispiel für die Bedeutung des in Redestehenden Effektes, was deshalb besonders lehrreich ist, weil bei Papierfilzbildung so ziemlich jede der Teilchenpackung zugute kommende mechanische Arbeit wegfällt und daher der Strömungseinfluß rein zum Ausdruck kommt. Auch Papiere, in besonderem Maße die Maschinenpapiere, zeigen bekanntlich die Eigenschaft, daß die Festigkeit in der Richtung des Maschinenlaufes ein Maximum und senkrecht dazu ein Minimum aufweist, während die Dehnung den entgegengesetzten Gang ergibt. Um die Größenordnungen zu veranschaulichen, seien aus einer Zusammensetzung W. Herzberg⁶⁾ für einige Papiersorten die entsprechenden Reißlängen und die Bruchdehnung angeführt:

Tabelle 1.

	Reißlänge in km		Bruchdehnung in %	
	Querrichtung	Längsrichtung	Querrichtung	Längsrichtung
Schreibpapier	2,21	5,46	2,4	1,9
Konzeptpapier	3,57	7,01	4,1	1,4
Packpapier	4,25	9,06	6,7	2,8

In besonderen Fällen sinkt das Verhältnis der Festigkeitswerte (Längsrichtung) sogar auf $18/100$, während es bei den Dehnungswerten Anstiege bis $435/100$ aufweist⁷⁾.

⁴⁾ O. Manfred u. J. Obrist, Kolloid-Ztschr. 41, 348 [1927].

⁵⁾ O. Manfred u. J. Obrist, Kolloid-Ztschr. 41, 358 [1927].

⁶⁾ W. Herzberg, Papierprüfung, S. 2, J. Springer, Berlin 1915.

⁷⁾ Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Lichterfelde 1909, 172.

Ganz im Einklang mit den bisher aufgezeigten Erscheinungen der „Verfestigung“ stehen die Befunde, wie sie R. O. Herzog und H. Selle⁸⁾ an dem Verhalten der Viscose bei Deformation erhielten. Viscosefilme, die eine gewisse Zeit einer Streckung unterworfen waren, erwiesen sich in Dehnbarkeit und Reißfestigkeit zwar unabhängig von der Reife der Viscose, doch beträchtlich abhängig von der genannten mechanischen Vorbehandlung. Z. B. betrug für vier herausgegriffene Fälle die

Tabelle 2.

		Vor der Streckung	Nach der Streckung
Bruchbelastung in kg/qmm	1.	10,3	12,0
	2.	10,0	12,5
	3.	10,0	13,0
	4.	10,5	16,9
Dehnung in Prozenten	1.	15	12,0
	2.	23	11,0
	3.	23	13,5
	4.	20	10,3

Die prozentuale Festigkeitszunahme, die „Verfestigung“, beträgt demnach der Reihe nach 15%, 25%, 30% und 61%. Als besonders interessantes Nebenergebnis sei erwähnt, daß Hand in Hand mit der Verfestigung („Streckspinnverfahren“ in der Kunstfasererzeugung) eine deutliche Verringerung der Quellbarkeit einhergeht⁹⁾.

Dasselbe Bild zeigt auch die Nitrocellulose, indem sich für die prozentuale Verfestigung bei Verstreckung von

Kunstseidefäden rund 15%
Films rund 50%

ergaben, und gleicherweise eine Abhängigkeit der Festigkeitszunahme von Größe und Dauer der Streckung besteht¹⁰⁾.

Umfangreiche Untersuchungen, welche den Einfluß der Plastizierung auf die mechanisch-elastischen Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und insbesondere von der Dauer und Art der Plastizierung zum Gegenstande hatten, wurden innerhalb der Gruppe der natürlichen plastischen Massen, Kautschuk, Guttapercha und Balata, von de Visser¹¹⁾ unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ange stellt. Aus dem reichen Zahlenmaterial, durch welches der Kalanderereffekt, d. i. die Verschiedenheit der mechanisch-elastischen Eigenschaften in und senkrecht zur Kalanderrichtung, dargestellt wird, mögen bloß einige Fälle zur Kennzeichnung herausgegriffen werden. So betragen bei verschiedenen Fellen nach der Kalanderbehandlung die Festigkeit und Bruchdehnung im Mittel:

Tabelle 3.

	Festigkeit in kg/qcm		Bruchdehnung in %	
	in der Kalander-richtung	in der Quer-richtung	in der Kalander-richtung	in der Quer-richtung
Hevea brasiliensis	11,5	2,17	138	573
Ficus elastica	5,48	1,09	200	350
Castilloa	12,0	1,35	127	1023
Balata	148	68	24	344
Gutta-percha	306	295	316	410
Synthet. Kautschuk	10,7	8	359	500

⁸⁾ R. O. Herzog u. H. Selle, Kolloid-Ztschr. 35, 199 [1924].

⁹⁾ Vgl. hierzu auch de Visser, a. a. O., Caseinfelle, 136.

¹⁰⁾ Weiteres zu Zellstoffmassen bei O. Manfred u. J. Obrist, Kolloid-Ztschr. 43, 41 [1927].

¹¹⁾ W. de Visser, a. a. O.

Der Einfluß der Walzdauer auf die betrachteten Eigenschaften, die bekanntlich bei übermäßig langer Ausdehnung des Walzprozesses schließlich zum „Totwalzen“ führen kann, weil die für die angestrebte Packung günstigste Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen aus optimalen Wertbereichen herausfällt¹²⁾, wurde von de Visser bei 80° bzw. 25° Walztemperatur im Fall eines Rohkautschuks mit folgendem Ergebnis beobachtet:

Tabelle 4.

Walz- dauer in Minuten	Festigkeit in kg/qm		Bruchdehnung in %	
	in der Kalande- richtung	in der Querrichtung	in der Kalande- richtung	in der Querrichtung
10	7,75	1,89	172	490
15	4,37	1,32	306	552
20	2,29	1,20	382	614
30	1,59	1,10	509	503

Man erkennt aus diesen Zahlen deutlich die Abnahme des Kalandereffekts mit zunehmender Dauer des Kalanderns¹³⁾.

Verfahrenstechnisch durchaus verschieden von den Plastizierungsmethoden der bisher besprochenen Stoffgruppen, dem Arbeitsprinzip gemäß allerdings identisch, verläuft die Darstellung der synthetischen Harze (Kunstharze) insofern, als bei ihnen mechanische Behandlung sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Zwischenprodukte unterbleibt und eine Orientierung- bzw. Aggregationsmöglichkeit der kolloiden Teilchen in der zähflüssigen Reaktionsmasse lediglich infolge der Strömungsvorgänge beim Rühren¹⁴⁾ während der Kondensation und beim Gießen in die Formen gegeben ist. Von so untergeordneter Bedeutung dieser Umstand vielleicht auf den ersten Blick erscheinen mag, so wirkt er sich in den mechanischen Eigenschaften der Fertigprodukte bezüglich seiner Größenordnung in einem solchen Maße aus, daß der hierdurch bedingte „Strömungseffekt“ dem Kalandereffekt sowie den anderen „Richtungseffekten“ füglich an die Seite gestellt werden darf. Prüft man nämlich einen Kunstharzblock, wie er technisch gewöhnlich aus prismatischen etwas konisch verjüngten Formen erhalten wird, etwa bezüglich seiner Biegefestigkeit (S_{max}) an verschiedenen Stellen entlang der Blockhöhe von oben nach unten, so zeigt er eine Änderung der Festigkeitswerte in der Art der nachfolgenden Zusammenstellung, die u. a. an einem Phenolkunstharz, Marke „Juvelith“, an fünf äquidistanten Stellen gefunden wurde¹⁵⁾:

1. Obere Blockbasis 90 kg/qcm
2. Mitte der oberen Blockhälfte . . . 210 kg/qcm
3. Blockmitte 350 kg/qcm
4. Mitte der unteren Blockhälfte . . . 270 kg/qcm
5. Untere Blockbasis 100 kg/qcm

Ein Juvelithstab von 40 cm Länge ergab in drei gleiche Teile geteilt der Reihe nach für die einzelnen Stücke die S_{max} -Zahlen:

1. 350 kg/qcm; 2. 530 kg/qcm; 3. 330 kg/qcm.

¹²⁾ Vgl. hierüber ausführlicher z. B. Kautschuk 2, 151 [1926]; Gummi-Ztg. 42, 526 [1927]; Kautschuk 3, 307, 312 [1927].

¹³⁾ Dieses „Totwalzen“ des Kautschuks sei als Beispiel einer durch mechanisch-maschinelle Plastizierung bewirkten Überschreitungerscheinung erwähnt, wie sie auch bei anderen Stoffgruppen (Metallen, Nichtmetallen) ziemlich allgemein bekannt ist.

¹⁴⁾ Über die gerichtete Koagulation gewisser Sole lediglich durch die Mechanik des Röhrens siehe die Arbeiten von H. Freydrich u. H. Krock, Naturwiss. 14, 1206 [1926] u. Ztschr. physikal. Chem. 124, 155 [1926]. Vgl. hierzu die Bemerkungen Wo. Ostwalds, Kolloid-Ztschr. 41, 71 [1927].

¹⁵⁾ O. Manfred u. J. Obrist, Kolloid-Ztschr. 42, 178 [1927].

Bemerkenswert an diesen Zahlenreihen erscheint es, daß ein Maximum in den Mittelpartien und ein Minimum an den Enden der Form auftreten, die sich zwangsläufig daraus erklären, daß in den mittleren Bereichen der Gußform die Orientierungsmöglichkeit am günstigsten ist, wogegen am unteren Ende der Form die beim Eingießen bereits erreichte Orientierung der Teilchen infolge Auftreffens der Gießmasse auf den widerstehenden Boden größtenteils wieder zerstört wird. Am oberen Ende hingegen macht sich der Einfluß des bedeutend kürzeren Fließweges auf die Orientierung bemerkbar. Damit hängt wohl auch zusammen, daß das Harustoff-Aldehyd-Kunstharz „Pollopas“¹⁶⁾, dem an sich zufolge seines kolloidchemischen Aufbaues größere Festigkeitswerte zukommen (Stäbe im Mittel 850 kg/qcm gegenüber Juvelithstäben mit 400 kg/qcm im Mittel), in Plattenform namentlich für den Elastizitätsmodul die ungünstigsten Werte von allen Kunstharzen besitzt, die wir untersuchten, wie die Gegenüberstellung mit Bakelitplatten zeigt¹⁷⁾:

Bakelitplatten: Elastizitätsmodul 27,500 kg/qcm
Pollopasplatten: Elastizitätsmodul 38,000 kg/qcm

Anorganische plastische Massen.

Zielstrebig Beobachtungen über den Einfluß der Formgebung auf die mechanischen Eigenschaften liegen mehrfach in der Keramik vor, wobei die Befunde die im vorangehenden aufgezeigte Regel vollauf bestätigen. Ganz gleichlaufend mit den an Kunstharzgießlingen festgestellten Verhältnissen wurde nämlich auch an den keramischen Massen ein beträchtliches Überwiegen der Festigkeit von Gießlingen gegenüber jener von Formlingen beobachtet.

H. Kohl¹⁸⁾ hat diese Zusammenhänge quantitativ verfolgt und gefunden, daß stabförmige Probekörper aus Tonen oder Kaolinen, die durch Gießen als Sodaschlicker erhalten wurden, etwa die doppelte Bruchfestigkeit von Stäben desselben Rohstoffes aufweisen, welche jedoch durch Einformen der handgerechten (geknieteten) Masse hergestellt waren. So beträgt z. B. die Bruchfestigkeit von

Tabelle 5.

	geformt kg/qcm	gegossen kg/qcm
geschl. Kemmlitzer Kaolin	9,24	17,6
” Halleschem Kaolin	2,53	4,8
” Zettlitzer Kaolin	8,58	16,7
” Hirschauer Kaolin	1,21	3,0

In der gleichen Größenordnung — wenn auch bisweilen in etwas geringerem Maße — bewegen sich die Unterschiede der Festigkeitswerte von Steingutmassen, wie die Zahlen für die spezifische Biegefestigkeit in der

¹⁶⁾ Vgl. F. Pollak u. K. Ripper, Chem.-Ztg. 48, 569, 582 [1924].

¹⁷⁾ Bei den Phenolkunstharzen werden die Platten einfach durch Abschneiden vom Block erhalten. Nach der Pollak-Ripper'schen Methode gelangen bei der Pollopasbereitung die Platten direkt in der gewünschten Stärke in porösen Formen zur Vergießung. Diese Formen sind mit einer Membran überzogen, die für das Kolloid undurchlässig ist, nicht aber für die Flüssigkeit, welche beim Härteprozeß entfernt wird. Hier entfällt also der für die Teilchenorientierung günstige verhältnismäßig lange Strömungsweg, wie er beim Eingießen in hohe Formen zur Verfügung steht.

¹⁸⁾ H. Kohl in Ber. Dtsch. keram. Ges. 7, 19 [1926] und in Feuerfest 2, 53 [1926]. — Vgl. auch H. Salmann, Vortrag über „Die Bildsamkeit der Tone“ auf der 89. Vers. Dtsch. Naturf. u. Ärzte, Düsseldorf 1926.

folgenden nach H. Kohl zusammengestellten Tabelle erweisen¹⁹):

Tabelle 6.

	Drehmasse (geknetet) kg/qcm	Gießmasse kg/qcm
Betriebssteingutmasse 139 B . .	9,6	14,8
139 C . .	10,2	20,1

In gleicher Weise wie bei den verschiedenen organischen plastischen Massen treten nach O. Bartsch²⁰) bei der mechanischen Behandlung auch keramischer Massen Überschreitungerscheinungen auf, indem z. B. die Bruchfestigkeit von Tonen beim Einstampfen und Schlagen der feuchten Masse um 10--20% ansteigt und über ein Maximum gehend wieder fällt. In dieser Feststellung darf wohl ein neuerlicher Beweis dafür erblickt werden, daß der mechanischen Behandlung, insofern sie für die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes bestimmend ist, eine Doppelrolle zufällt, derart, daß zunächst Desaggregation durch alle teilchenverkleinernden Vorgänge (Schlagen, Mahlen, Kneten, Macerieren usw.) stattfindet, die aber in weiterer Folge durch ein reaggregierendes, teilchenordnendes Prinzip (Streckung, Walzung, Strömung, Ziehen, Gießen usw.) abgelöst wird. Jede Überschreitung eines Desaggregationsoptimums, sei es mit mechanischen, sei es mit chemischen Mitteln, muß naturgemäß zu einer Zerstörung der für die Reaggregation unbedingt notwendigen fibrillären Struktur führen, welche in erster Linie die mechanischen Eigenschaften bedingt.

Ziemlich verschleiert hingegen drücken sich die Einflüsse der mechanischen Behandlung in den Daten der Gläser aus, wie sie an Proben großtechnisch erzeugter Produkte gefunden werden. Hier sind es vornehmlich die vielfach vollkommen unkontrollierbaren, als Folge der Abkühlung auftretenden inneren Spannungen, die das Bild der Einflüsse des Erzeugungsvorganges weitgehend verwischen und u. a. begründen, daß die elastisch-mechanischen Kennziffern an einer Glastafel sich von Stelle zu Stelle regellos ändern, und daß sich daher z. B. die Biegefestigkeit von Glas in Tafelform als in hohem Maße abhängig von den Abmessungen der Proben erweist²¹). Immerhin aber lassen die von O. Graf²²) gefundenen Zahlenwerte den Einfluß der Herstellungsart ganz deutlich erkennen. Er fand für die Biegefestigkeit von

Geblassenem Fensterglas (10 cm breite Proben): 306 bis 849 kg/qcm; Mittel: 577 kg/qcm.

Gezogenem Fensterglas (10 cm breite Proben): 680 bis 853 kg/qcm; Mittel 742 kg/qcm.

Gegossenem Glas (Spiegelglas) (10 cm breite Proben): 239--740 kg/qcm; Mittel: 456 kg/qcm.

Aus dem Gang der Mittelwerte, die aus zahlreichen Einzelproben erhalten sind, ist ersichtlich, daß das gezogene Glas entsprechend der günstigsten Richtungsmöglichkeit den Bestwert ergibt, während das gegossene Glas (in Analogie mit den Pollopasplatten) wegen der

¹⁹) Über eine kolloidchemische Erklärung dieses auffallenden Verhaltens vgl. H. Kohl, Ber. Dtsch. keram. Ges. 7, 29 [1926].

²⁰) O. Bartsch, Keram. Rdsch. 35, 121 [1927].

²¹) O. Graf, Glastechn. Ber. 3, 153 [1925], führt an, daß in einem konkreten Fall 20 cm breite Gläser der nämlichen Tafel im Mittel das 1,7fache der Biegefestigkeit von 40 cm breiten Scheiben liefern, während mit 5 cm breiten Streifen das 2,2fache der Festigkeit der ungeteilten Scheibe und das 1,3fache der 20 cm breiten Stücke gefunden wurde.

²²) O. Graf, a. a. O.

relativ geringen Strömungsmöglichkeit während der Herstellung den kleinsten Wert liefert.

Die wenigstens teilweise bestehende stoffliche Analogie mit den keramischen Massen läßt Ähnliches auch bei Baustoff- bzw. Kunstssteinmassen erwarten, doch liegen darüber zahlenmäßige Befunde unseres Wissens zurzeit noch nicht vor.

Metalle.

Die durchaus überragende Bedeutung, welche die Metalle als Bau- und Konstruktionsmaterialien besitzen, hat verhältnismäßig frühzeitig zu systematischer Erforschung der Auswirkungen der verschiedenartigen Faktoren des technologischen Arbeitsprozesses in ihren Beziehungen besonders zu den Elastizitäts- und Festigkeiteigenschaften geführt. Auf die große Zahl auch nur der wertvollsten Ergebnisse selbst oberflächlich einzugehen, verbietet nicht nur der knappe zur Verfügung stehende Raum; es erscheint auch nicht zweckmäßig, wenn für das Gesamtgebiet der Materie eine Gesetzmäßigkeit, die wohl allgemein als gültig anzusehen ist, übersichtlich dargestellt werden soll. Wir beschränken uns daher hier lediglich auf die Anführung von Tatsachen, soweit sie als bloße Seitenstücke zu den vorangegangenen Feststellungen einerseits im Gebiet der organischen, andererseits innerhalb der anorganischen plastischen Massen angesehen werden können und schon durch die Kaltverformung bedingt sind.

Verfahrenstechnisch ist zunächst bemerkenswert, daß die Arbeitsmethoden der Metallurgie, das Gießen, Walzen, Pressen, die Verformung in der Strangpresse, das Ziehen usw., grundsätzlich die gleichen sind wie in der Technologie der vorangehend besprochenen Nichtmetalle, wo es ebenfalls im Wesen — kolloidphysikalisch gesprochen — auf die Überführung in den plastischen Zustand bei optimalen Dispersitätsgraden ankommt²³).

In Übereinstimmung mit den bereits an den Nichtmetallen aufgezeigten Richtungseffekten, zum Teil allerdings durch verunreinigende Beimengungen verursacht²⁴), steht die „Zeilenstruktur“. Sie tritt bei allen Verformungsverfahren in Erscheinung, denen eine bevorzugte Streckrichtung eigen ist, so etwa beim Pressen in der Strangpresse, beim Auswalzen, beim einseitigen Ausschmieden usw. Die durch solche mechanische Einwirkung hervorgerufene Fasernatur der Materialien hat zur Folge, daß analog wie z. B. beim Kalandereffekt eines Kautschukfells die Festigkeitseigenschaften in der Längsrichtung der Faser erheblich größer sind als in der Querrichtung. So ergab z. B. nach H. Steudel²⁵) eine geschmiedete Stange aus einer nickelhaltigen Aluminiumlegierung für die Bruchfestigkeit und Dehnung in den verschiedenen Richtungen die nachfolgenden Werte:

Tabelle 7.

	Bruchfestigkeit kg/qmm	Dehnung %
In der Faserrichtung	50,5	5,5
Schräg zur Faser (45°)	18,6	—
Senkrecht zur Faser (90°)	14,5	0

Wie einschneidend der Bearbeitungsgrad schon bei relativ geringen Unterschieden auf die Festigkeitseigen-

²³) F. Sauerwald, Die Rolle dispersoid-chemischer Faktoren in der Metallurgie, Kolloid-Ztschr. 42, 242 [1927], und in R. E. Liesegang, Kolloidchem. Technologie, Th. Steinopff, Dresden 1927.

²⁴) Vgl. z. B. H. Steudel, Ztschr. Metallkunde 19, 129 [1927].

²⁵) H. Steudel, a. a. O.

schaften einwirken kann, zeigt die folgende Zusammenstellung für Walz kupfer, dessen Festigkeit (σ_B) und Bruchdehnung (δ) in Abhängigkeit vom Walzgrad durch O. Bauer und G. Sachs²⁰) ermittelt wurden:

Tabelle 8.

Kupfer	Vorbehandlung	Vorgewalzt bzw. geprägt		Gewalzt auf 2 mm		Gewalzt auf 0,5 mm		Gewalzt auf 0,17 mm	
		σ_B kg/qmm	δ	σ_B kg/qmm	δ	σ_B kg/qmm	δ	σ_B kg/qmm	δ
Elektrolytharren	gewalzt auf 4 mm	23,4	47	37,7	5	43,1	5	42,2	2
Gußknüppel	gewalzt auf 4 mm	23,1	47	37,2	6	43,0	5	42,4	3
Elektrolytharren	geprägt auf 6 mm	23,1	43	38,1	5	43,1	5	41,9	2,5
Gußknüppel	geprägt auf 6 mm	22,8	44	38,7	6	43,6	6	43,7	2

Besonders beachtenswert ist an diesen Zahlen die weitgehende Unabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften vom ursprünglichen Gefüge, sofern es schon nach der ersten Verdichtung durch Walzen oder Pressen für den Gang der Festigkeitszahlen belanglos ist, ob von einem porösen (Elektrolytharren) oder einem dichten (Gußknüppel) Material ausgegangen wird.

Ahnliche Verhältnisse obwalten auch beim Kaltziehen. Von P. Goerens²¹) wurde z. B. für den Anstieg der Zugfestigkeit bzw. für das Sinken der Dehnung mit zunehmendem Bearbeitungsgrad bei kaltgezogenem Flußeisen gefunden:

Tabelle 9.

Bearbeitungsgrad %	Zugfestigkeit		Dehnung %
		kg/qmm	
0		41	30
20		53	17
40		66	10
60		79	8
80		94	6

Lehrreich gestaltet sich der Vergleich der Festigkeitszahlen, wie sie an einem und demselben Material einerseits durch Ziehen, andererseits durch Walzen erhalten werden. Nach M. v. Schwarz und K. Goldschmidt²²) erhöhte sich nämlich die Festigkeit eines geglätteten Drahtes nach dem Walzen um etwa 43% gegenüber der nach dem Ziehen erreichten Festigkeit (Querschnittsverminderung in beiden Fällen 80%). Es betrug nämlich die

ursprüngliche Festigkeit 34 kg/qmm
Festigkeit beim Ziehen 64 kg/qmm
Festigkeit beim Walzen 91 kg/qmm

Der Einfluß der „Streckpressung“ beim Walzprozeß als Folge einer Erhöhung der Packungsdichte tritt hier augenfällig zutage.

Bedeutend ausgiebiger geht die Streckpressung in der Strangpresse²³) vorstatten, welche nach Berichten aus der metallurgischen Industrie²⁴) neben einer

²⁰) O. Bauer u. G. Sachs, Mitt. a. d. Mat.-Prüf.-Amt u. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch., Berlin, Sonderh. III, 28 [1928].

²¹) P. Goerens, Ferrum 10, 65 [1912].

²²) M. v. Schwarz u. R. Goldschmidt, Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32, 127 [1928].

²³) Eine ausführliche Würdigung des zu Ende des verflossenen Jahrhunderts von A. Dick in die Metallurgie eingeführten Strangpreßverfahrens siehe bei H. Unckel, Über die Fließbewegung in plastischem Material usw., Verlag J. Springer, Berlin 1928.

²⁴) Vgl. z. B. Ph. J. H. Wieland, Ztschr. Metallkunde 19, 417 [1927].

Reihe anderer Vorteile (z. B. gleichmäßig dichtes Gefüge, glatte Oberflächenbeschaffenheit) vor allem besonders hochwertige elastisch-mechanische Eigenschaften gewährleistet. Nach W. Schmidt²⁵), der die Vergütung der Festigkeitseigenschaften mit wachsendem Verpressungsgrad in der Strangpresse ausführlich am Elektronmetall studiert hat, erhöht sich die Zugfestigkeit bzw. Dehnung einer Elektronlegierung (rund 10% Al, Rest Mg), welche in gegossenem Zustand bloß etwa 12 kg/qmm Festigkeit und 1% Dehnung aufweist, bei richtig gewähltem Verpressungsgrad auf etwa 36 kg/qmm Festigkeit bei rund 12% Dehnung.

Schließlich sei noch von der Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von der Bearbeitungsdauer Erwähnung getan, wie sie G. Sachs²⁶) an weitgehend kaltgewalztem (etwa 90%) Zinkblech feststellen konnte, und wie sie nachstehend zusammengestellt ist:

Tabelle 10.

Walzzeit	Festigkeit		Dehnung %
	kg/qmm		
3 Sek.	38,3		10
25,2 "	28,5		19
1 Min. 12 "	24,9		25
3 " 30 "	21,0		40
12 " 24 "	16,1		66
1 Std. 3 " 20 "	11,8		85
nach 20 Std.	7,9		125

Der Zahlgang erinnert an die früher besprochenen Überschreitungserscheinungen, z. B. der beim Kalandrieren des Kautschuks (Tabelle 4).

Der Vollständigkeit wegen sei noch das Decheneische Rüttelverfahren²⁷) angeführt, das eine Veredelung des Gußeisens im Sinne einer beträchtlichen Homogenisierung und zugleich Festigkeitserhöhung anstrebt, allerdings nach ganz anderen Grundsätzen als sie in den Streckpreßverfahren verwirklicht sind. Möglicherweise ist es daher berufen, auch bei der Bearbeitung anderer Stoffe im flüssigen Zustand mit aussichtsreichem Erfolg angewendet zu werden²⁸).

Arbeitsprinzip und Arbeitsverfahren.

Eine zusammenfassende Betrachtung obenstehender Ergebnisse zeigt, daß zwischen Verformungsart und Gütegrad des Endstoffes allgemeine Gesetzmäßigkeiten bestehen, und zwar in dem Sinne, daß die höchstwertigen mechanischen Eigenschaften ganz bestimmten Strukturkonstellationen der Stoffe entsprechen. Darauf lassen insbesondere jene (technisch unerwünschten) Richtungseffekte in den mechanisch-elastischen Eigenschaften (Kalandereffekt, Strömungseffekt usw.) (Tab. 3) sowie die Überschreitungserscheinungen (Tab. 4) bei übermäßig intensiver oder andauernder mechanischer Bearbeitung schließen, die ziemlich ausnahmslos bei allen technischen Werkstoffen festgestellt werden konnten. Feinbauliche Untersuchungen einerseits, wie sie z. B. von Polanyi, Weissenberg, Schiebold u. a. an Metallen, von J. R. Katz an Kautschuk, von Clark an Kautschuk, Gutta-percha, Balata sowie Casein, von R. O. Herzog an den Cellulosederivaten vorgenommen wurden, anderer-

²⁵) W. Schmidt, Ztschr. Metallkunde 19, 378 [1927].

²⁶) G. Sachs, Mitt. a. d. Mat.-Prüf.-Amt u. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch., Berlin, Sonderh. II, 22 [1926].

²⁷) Siehe z. B. Gießerei-Ztg. 23, 355 [1926].

²⁸) Auch in der Technologie der Baustoff- (Kunststein-) Massen scheint ein gewisses Analogon zu dem erwähnten Rüttelverfahren vorhanden zu sein. Vgl. E. Probst, Handbuch der Zementwaren- und Kunststein-Industrie II. (13), 425—435, Verlag C. Marhold, Halle 1927.

seits das optische Verhalten, wie es sich nach den Befunden von H. Ambrogn, M. Wächtler, K. Schiller u. a. an einer Reihe Körpern von Gelcharakter als Formdoppelbrechung darstellt, haben ergeben, daß es vor allem die zweiphasige Natur der technischen Stoffe ist, welche für ihr gesamtes physikalisches Verhalten maßgebend erscheint, indem sich diese Stoffe als faser- oder lamellenförmige Dispersionen in einem festen Dispersionsmittel erweisen. Die bei allen Vorgängen von Strömungscharakter (Gießen, Walzen, Pressen in der Strangpresse) beobachteten Richtungseffekte erklären sich zwangsläufig durch das Bestreben der Faser- oder lamellaren Teilchen, sich während des zähplastischen Flusses in der Arbeitsmaschine nach der Strömungsrichtung zu orientieren und dementsprechend die Eigenschaften der ganzen Masse vektoriell zu beeinflussen. Andrerseits ist es gerade dieses der Fließbewegung innewohnende Ordnungsprinzip, welches die ursprünglich irgendwie geformten Primärteilchen des Ausgangsstoffes (Mizelle, Kristallite) zwingt, sich im Verlaufe ihres zähen Flusses zu linearen oder flächenförmigen Gebilden zu aggregieren³⁵⁾. Von den Zähigkeitsverhältnissen, der Oberflächenform und Größe der Primärteilchen und von der Länge des Fließweges wird es schließlich abhängen, bis zu welchem Grade die Faser- bzw. Blättchenbildung vorgetrieben wird. Durch diesen letzten Umstand sind die mechanischen Eigenschaften insofern entscheidend bestimmt, als je nach dem Druck, unter welchem die Masseströmung vor sich geht, eine mehr oder weniger innige Packung (Verkrümmung und Verhakung bzw. Verfilzung) der sekundär gebildeten oder etwa primär vorhandenen Blättchen bzw. Fasern und damit eine Verdichtung des Gefüges platzgreift. Aus der Faser- bzw. Blättchenbildung erklären sich aber ganz naturgemäß die Überschreitungerscheinungen bei mechanischer Behandlung, die sich im Falle erreichter Optima geltend machen. Denn alle Umstände, welche der einmal durch die Strömungsorientierung erreichten Faser- oder Blättchenbildung entgegenwirken (z. B. peptisierende Agenzien, Kneten, übermäßiges Walzen usw.), haben eine neuerliche teilweise Desaggregation, ein Brechen der Faserelemente zu kleineren Bausteinen und damit auch ungünstigere Packungsmöglichkeiten zur Folge.

Eine typisierende Betrachtung obiger Verfahren nach dem Wirkungsgrad läßt in der Streckpresse ein allgemein anwendbares Verfahren gerade für jene Zwecke erkennen, in denen hochwertige mechanische Eigenschaften angestrebt werden. In der Streckpresse sind das Orientierungs- und das Packungsprinzip gleichzeitig und nebeneinander vereinigt, weshalb im Hinblick auf die Gießverfahren von einem die einzelnen Verfahrenstypen umfassenden Aggregations-Formprinzip gesprochen werden kann. Nicht, daß überhaupt verformt wird, sondern wie verformt wird, ist letzten Endes entscheidend für das mechanische Verhalten des gewonnenen Werkstoffes. Wie wenig einer solchen Erkenntnis in der Technologie zum Teil auch gegenwärtig noch Rechnung getragen wird, beweisen die zahlreichen Vorschläge in der Patentliteratur, namentlich der „eigentlichen“ plastischen Massen, in denen fast ausnahmslos vom Kneten nicht nur (etwa „unkorrekteweise“) die Rede ist, die vielmehr das Rohgut tatsächlich mit Hilfe von Knetorganen bearbeiten — sehr zum Nachteil der mechanischen Eigenschaften des Endpro-

³⁵⁾ Vgl. z. B. K. Becker, R. O. Herzog, W. Janczke und M. Polanyi, Über Methoden zur Ordnung von Kristallelementen, Ztschr. Physik 5, 61 [1921].

duktes³⁶⁾. Kneten ist aber, ebenso wie z. B. das Behandeln im Mahlholländer, im Kollergang, in Stauchwerken usw. ein desaggregierendes, ordnungzerstörendes Verfahren und nur insolange von Wert, als es sich bei der Vorbehandlung des Rohstoffes um die Überführung in jenen optimalen Dispersitätsgrad handelt, der die Voraussetzung für die nachfolgende gerichtete Reaggregation zu Faser- oder Blättchenelementen bildet.

Unter dem Gesichtswinkel der entwickelten Vorstellung lassen sich die in Rede stehenden technologischen Arbeitsverfahren ganz allgemein in drei Typen einordnen, die entweder vornehmlich der Teilchenorientierung, oder hauptsächlich der Teilchenpackung, oder schließlich beiden Momenten im gleichen Maße gerecht werden:

Gießverfahren: Teilchenorientierung;

Walzverfahren: Teilchenpackung;

Strangpreßverfahren: Teilchenorientierung und Packung.

Richten wir nun wieder unser Augenmerk auf die verschiedenartigen Stoffgruppen organischer und anorganischer Natur, soweit sie für die Verformung in Betracht kommen, so ergibt sich für die Arbeitsverfahren der neuzeitlichen Werkstofftechnologie folgende Einordnung:

Tabelle 11.
Aggregations-Formprinzip.

Strangpresse ³⁷⁾ (Schlauchpresse, Schneckenpresse, Stabziehpresse, Spritze, Düsen)	Walzen (Kalander)	Gießen
Kunsthörne	(Kunsthörne)	((Kunsthörne)) ³⁸⁾ (Zellstoffmassen)
((Kunsthärze)) ⁴⁰⁾	((Kunsthärze)) ⁴¹⁾	Kunsthärze
Kautschuk	Kautschuk	—
Kunstfasern	—	—
Keramische Massen (Gläser) ⁴²	—	Keramische Massen
(Baustoff- [Kunststein]- Massen)	((Baustoff- massen)) ⁴³⁾	Gläser
Metalle	Metalle	Metalle

Die einfachen Klammern bedeuten, daß der betreffende Stoff nach dem angeführten Verfahren im Vergleich zur Gesamtproduktion nur in relativ untergeordneten Mengen hergestellt wird, die Doppelklammern, daß es sich höchstens um eine vereinzelte Darstellungsweise oder gar nur um Vorschläge (Patentliteratur) handelt.

³⁶⁾ Als Beleg seien von den beachtlicheren bzw. industriell benutzten Patenten bloß angeführt D. R. P. 241 887, 368 942, Engl. Pat. 107 769, Österr. Pat. 64 651. In einer dieser Patentschriften heißt es z. B. wörtlich: „Die Wirkung der neuen Vorrichtung beruht darauf, daß . . . geeignete, z. B. siebförmige Widerstände in diesem (Raum) angeordnet werden, welche . . . gleichzeitig auch ein Kneten der durchtretenden Masse unter sehr hohem Druck bewirken.“

³⁷⁾ Formerstoffe von Nichtwerkstoffcharakter (Seifen, Zucker, Briketts, Sprengstoffe usw.), die ebenfalls vielfach mit der Strangpresse zur Formgebung gelangen, scheiden naturgemäß von der Einreichung aus.

³⁸⁾ Vgl. Österr. Pat. 65 165, D. R. P. 264 567.

³⁹⁾ Folien, Filme.

⁴⁰⁾ D. R. P. 384 998.

⁴¹⁾ Amer. Pat. 1 561 525.

⁴²⁾ Vgl. D r a l l e - K e p p e l e r , Die Glasfabrikation, R. Oldenbourg, München und Berlin, Bd. I, Kap. 9.

⁴³⁾ Vgl. D. R. P. 429 325, 443 728.

Mit Recht sagt H. Frank⁴⁴⁾), der in anderer Richtung erstmalig eine solche Betrachtungsweise der verschiedenen Arbeitsmethoden unter dem Gesichtspunkte ihres „Typs“ durchgeführt hat, daß „die Verfolgung einer besonderen Verfahrensweise in ihrer ständig variierten Anwendung in der Technik die Ableitung allgemeiner technologischer Prinzipien erlaubt und einen wesentlich tieferen Einblick in technisches Handeln und technisches Denken gibt, als bei der ausschließlichen Betrachtung vom Rohstoff her und zum Endprodukt hin möglich ist.“ In diesem Sinne einen Beitrag zur Kenntnis der neuzeitlichen Systematik der Technologie zu liefern, war mit ein Ziel, dem diese Arbeit dienen sollte.

Erkenntnis und Kenntnis der Vorgänge in jeder Phase des Arbeitsprozesses sind heute mehr den je für gewisse Industriezweige der Weg, der aus dem Labyrinth konservativster Empirie und Rezeptwirtschaft hinausführt in neue und freie Entwicklungsbahnen. Darin liegt auch der Sinn eines gelegentlichen Ausspruches von Duisberg: „Es läßt sich in der Industrie unendlich viel erreichen, wenn man die Technik auf eine höhere wissenschaftliche Basis stellt“ und — wir erlauben uns

⁴⁴⁾ H. Frank, Achema-Jahrbuch, Jahrg. 1926/27, Verlag Chemie, Berlin, 134 [1927]; Ztschr. angew. Chem. 39, 896 [1926].

das noch beizufügen — dem Eindringen wissenschaftlicher Erkenntnis in die Arbeitsstätten der Technik mit geringeren Mißtrauen begegnet, als es leider nicht selten der Fall ist.

Zusammenfassung.

An Hand eines entsprechenden Zahlenmaterials wird gezeigt, daß die in drei früheren Mitteilungen des Verfassers⁴⁵⁾ dargetane Gesetzmäßigkeit über den funktionellen Zusammenhang zwischen Plastizierungsgrad des Rohstoffes einerseits und den physikalischen Eigenschaften des erzielten Werkstoffes andererseits allgemeine Gültigkeit besitzt.

Es wird ferner gezeigt, daß die in der Technologie der Werkstoffe auf dem Wege plastischer Verformung erhaltenen Erzeugnisse ziemlich ausnahmslos im Sinne eines allgemein vorwaltenden Arbeitsprinzipes ihre Fertigung (Formgebung) erfahren: Aggregations-Formprinzip.

Anschließend wird ein Beitrag zur neuzeitlichen Systematik der Technologie im Sinne der Reformbestrebungen Franks erbracht. [A. 91.]

⁴⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 41, 348; 42, 174; 43, 41 [1927].

Über das Verhalten von Lignin und Chlorlignin bei der Herstellung von Zellstoff mittels Chlor.

II. Mitteilung¹⁾.

Von Prof. Dr. P. WAENTIG, Dresden.

(Eingeg. 2. Juli 1928.)

Bei den praktisch erprobten Chlorverfahren (Pomilio, De Vaino) geht der Chlorierung eine Vorbehandlung der Faser voraus, die sich nicht nur auf eine Zuführung der erforderlichen Feuchtigkeit beschränkt, sondern auf der Behandlung mit Alkalilaugen in der Wärme beruht.

Diese Vorbehandlung hat zunächst die Wirkung, daß die Faser sich besser und schneller chlorieren läßt. Es beruht dies wohl nicht nur darauf, daß die Fasern durch die Einwirkung der Lauge gelockert und dadurch der Einwirkung des Chlors zugänglich werden, sondern es handelt sich hier — worauf schon Cross und Bevan hingewiesen haben, die zuerst die Vorbehandlung mit Alkali empfohlen — um chemische Veränderungen. Die alkalilöslichen Anteile der Inkrusten, insbesondere Harz und Pentosan, werden so weit aus der Faser entfernt, daß das Chlor ungehinderten Zutritt zur Lignocellulose finden kann. Tatsächlich werden denn auch schon sehr erhebliche Mengen von Inkrusten aus der Faser durch die alkalische Vorbehandlung entfernt. Diese Wirkung zeigt sich nicht nur bei der Chlorierung, sondern auch bei der dritten Phase des Aufschließungsvorgangs, der Herauslösung der gechlorten Inkrusten mit verdünnter Lauge. Unterläßt man nämlich die Vorbehandlung, so ist nicht nur eine erheblich größere Menge von Alkali zur Entfernung des Chlorlignins erforderlich, sondern man muß die Herauslösung in diesem Fall zur Erzielung eines bleichbaren Stoffes in der Wärme vornehmen. Offenbar ist der Mehrverbrauch z. T. auf Kosten der nicht entfernten, ebenfalls Alkali bindenden und nur durch heiße Lauge herauslösbarer Pentosane usw. zu setzen.

Auf eine weitere günstige Wirkung der Vorbehandlung wird noch an einer späteren Stelle einzugehen sein.

Grundsätzlich unterscheiden sich nun die Fasern schnell wachsender Pflanzen, wie z. B. unserer Getreidestroharten und unserer bastfaserführenden Nutzpflanzen,

wie Flachs und Hanf, von den eigentlichen Hölzern, dadurch, daß bei ersteren durch die Vorbehandlung, d. h. Erwärmen bzw. Kochen mit verdünnten Alkalien bei Atmosphärendruck, auch die Entfernung eines beträchtlichen Teils des Lignins gelingt, wodurch eine sehr erhebliche Herabsetzung des Chlorverbrauchs ermöglicht wird. Da der mit einer Entfernung der Ligninsubstanzen bei einer alkalischen Vorbehandlung verbundene Alkali-verlust geringer ist als die Ersparnis, die man an Chlor hierdurch und Alkali bei der Nachbehandlung erzielt, und man auf diese Weise in der Lage ist, den Verbrauch von Chlor und Alkali in weitgehendem Maße zu modifizieren, insbesondere auf einen gleich großen Bedarf abzustimmen, so liegt hierin wohl einer der hauptsächlichen Gründe, die das Chlorverfahren gerade für diese Faserarten geeignet erscheinen lassen. Zur Erläuterung der Verhältnisse bei Getreidestroh z. B. sei im folgenden eine Aufstellung von H. Pomilio wiedergegeben.

Zahlentafel V.

Einfluß der alkalischen Vorbehandlung auf Chlor- und Natronverbrauch bei Getreidestroh nach H. Pomilio⁴⁶⁾.

Verbrauch an:	Vorbehandlung mit NOOH in der Wärme-Konzentration:				
	2,25	1,5	1,1	1,0	0,5
Ätnatron	19,8	20,3	18,7	17,1	11,3
Chlor	40,0	40,8	33,6	42,8	69,1
Ausbeute an lufttrockner Cellulose	42,0	38,5	39,0	40,8	40,8

⁴⁶⁾ H. Pomilio, Wchbl. Papierfabr. 27, 1115 [1925].

Bei den eigentlichen Hölzern ist nun, wie gesagt, eine soche Wirkung der Vorkochung bei gewöhnlicher Druck nicht feststellbar. Erst bei Anwendung größerer Alkalimengen, bei höherer Konzentration und höherem

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 493 [1928].