

Über Buchdruckwalzen.

Von Prof. Dr. E. H. RIESENFELD und Dr. H. WILLSTAEDT, Berlin.

(Eingeg. 23. April 1929.)

Die Buchdruckwalzen dienen dazu, die aus den Farbkästen entnommene Farbe zu zerreiben und an die Form abzugeben. Obwohl dem Buchdrucker bekannt ist, daß der Ausfall des Druckes in hohem Grade von der Beschaffenheit der Buchdruckwalze abhängt, so sind bisher keine Methoden bekanntgeworden, die chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Walzenmassen zu bestimmen. Die in den Walzenmassen-Fabriken geleistete Forschung wird sorgfältig geheim gehalten, und die Patentliteratur dieses Gebietes gibt nur sehr wenige Anhaltspunkte¹⁾.

Druckwalzenmasse wird aus Gelatine, Glycerin und Zucker hergestellt, daneben enthält die fertige Masse wechselnde Mengen Wasser, die beim Einquellen der Gelatine bei der Fabrikation aufgenommen werden, und gegebenenfalls noch kleinere Beimengungen, die den Zweck haben sollen, die mechanischen Eigenschaften der Walzenmasse oder ihre Haltbarkeit zu verbessern.

Ohne weiteres einleuchtend sind die Gründe, weshalb zur Herstellung von Druckwalzenmasse Glycerin zur Gelatine hinzugegeben wird. Der Tropfpunkt einer Gelatine-Gallerte ist bei gleichem Gelatinegehalt höher, wenn die Gallerte mit Glycerin, als wenn sie mit Wasser hergestellt ist, das gleiche gilt für die Reißfestigkeit. Glycerinzusatz verzögert außerdem das Faulen der Gelatine.

Weniger klar ist die Rolle, die der Zucker spielt, besonders deshalb, weil uns auch Muster ausländischer Walzenmassen begegneten, die völlig zuckerfrei waren. Eine Andeutung schien uns eine Arbeit von A k a b o r i²⁾ zu geben. In Wiederholung von Versuchen von L i n t n e r³⁾ und K u r o n o⁴⁾ beobachtete er bei der Einwirkung von Zucker auf Aminosäuren das Entstehen einer braunen Substanz und das Auftreten eines an geröstetes Malz erinnernden Geruches, als dessen Ursache er die Bildung von Aldehyden feststellen konnte. Beim Schmelzen von Gelatine mit Glycerin und Zucker zur Herstellung von Walzenmassen tritt derselbe Geruch auf. Vielleicht reagieren die freien Amino-Gruppen der Gelatine mit Zucker unter Bildung von Aldehyden, die dann eine schwach gerbende Wirkung entfalten und so festigkeitserhöhend wirken.

Durch die richtige Wahl der Zusammensetzung ist aber eine Gewähr für das Erhalten einer guten Walzenmasse noch nicht gegeben. Die Art des Einquellens, die Temperatur und Dauer des Schmelzprozesses und die Zahl der Umgüsse beeinflussen ihre Eigenschaften ganz erheblich. Unter den Anforderungen, die an eine gute Walzenmasse zu stellen sind, sind zu nennen: Reiß- und Gallertfestigkeit sollen möglichst groß sein. Je nach der Verwendungsart als Walze für Rotationsmaschinen oder Schnellpressen sind die Anforderungen

etwas verschieden. Ferner wird eine gute Zügigkeit verlangt. Letzterer Begriff ist physikalisch wohl am besten als Adhäsionsvermögen zu bezeichnen. Ist die Zügigkeit zu gering, so wird die Druckfarbe von der Walze nicht richtig angenommen, ist sie zu groß, so wird der Druck verschmiert. Sehr wichtig ist auch der Schmelzpunkt der Walzenmasse, weil besonders bei der Rotationswalzenmasse bei zu niederem Schmelzpunkt die Gefahr des Weichwerdens der Masse in der Maschine besteht.

Nach unseren Erfahrungen aus Laboratoriumsversuchen und Betrieb ist keineswegs die fabrikneue Walzenmasse die beste, sondern das Gütemaximum wird erst nach mehrmaligem Umguß erreicht. Nachher tritt ein ganz allmählicher Rückgang in der Brauchbarkeit ein, bis die Masse zuletzt völlig durchgehärtet und nicht mehr schmelzbar (und daher auch nicht mehr umgießbar) ist. Bei den einzelnen Prüfungen wird auf diese Änderungen der Masse noch hingewiesen.

Die Qualitätsprüfung der Walzenmasse erstreckt sich naturgemäß auf die Untersuchung ihrer physikalischen und ihrer chemischen Eigenschaften. Da wir uns hier auf absolutem Neuland befinden und jede einzelne Methode erst entwickelt werden mußte, wir andererseits versuchen mußten, zunächst mit möglichst einfachen Apparaten auszukommen, so sind wir uns der Unvollkommenheiten, die den hier besprochenen Methoden noch anhaften, wohl bewußt.

Physikalische Prüfungsmethoden.

Messung der Reißfestigkeit: Als besonders wichtig zur Beurteilung einer Walzenmasse ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung zu betrachten⁵⁾. Ein Maß dafür gibt die Bestimmung der Reißfestigkeit. Diese hängt bei einer gegebenen Walzenmasse von der Temperatur und der Vorbehandlung der Walzenmasse ab. Mit ansteigender Temperatur sinkt die Reißfestigkeit, und zwar um so schneller, je mehr man sich dem Erweichungspunkt nähert. Bei Zimmertemperatur müßte man daher, um konstante Werte zu erhalten, die Temperatur sehr genau konstant halten. Aus diesem Grunde wurden die Messungen bei möglichst tiefer Temperatur angestellt, also unmittelbar nachdem die Walzen aus dem Eisschrank kamen. Die Messung war dann schon beendet, bevor eine Erwärmung um mehrere Grade eingetreten war. Ferner steigt die Reißfestigkeit an, je länger die Walzenmasse nach dem Gießen abgelagert. Dieser Anstieg ist in den ersten Stunden am größten und nimmt nachher dauernd ab, ohne daß in absehbarer Zeit ein annähernd konstanter Wert erreicht wird. Die Walzenmassen wurden daher stets die gleiche Zeit, nämlich 24 Stunden, im Eisschrank ablagern gelassen.

Zum Guß diente die umseitig abgebildete, aus Messing gearbeitete Gießform. Sie besteht aus einem Zylinder A, der innen doppelkegelförmig⁶⁾ ausgedreht ist. Außerdem ist er

¹⁾ Einige, heute schon als veraltet anzusehende Rezepte finden sich in B o g u e, Chemistry and Technology of Gelatine and Glue, S. 547.

²⁾ Proceed. Imp. Acad., Tokyo, 3, 672 [1927]; Chem. Ztrbl. 1928, I, 1757.

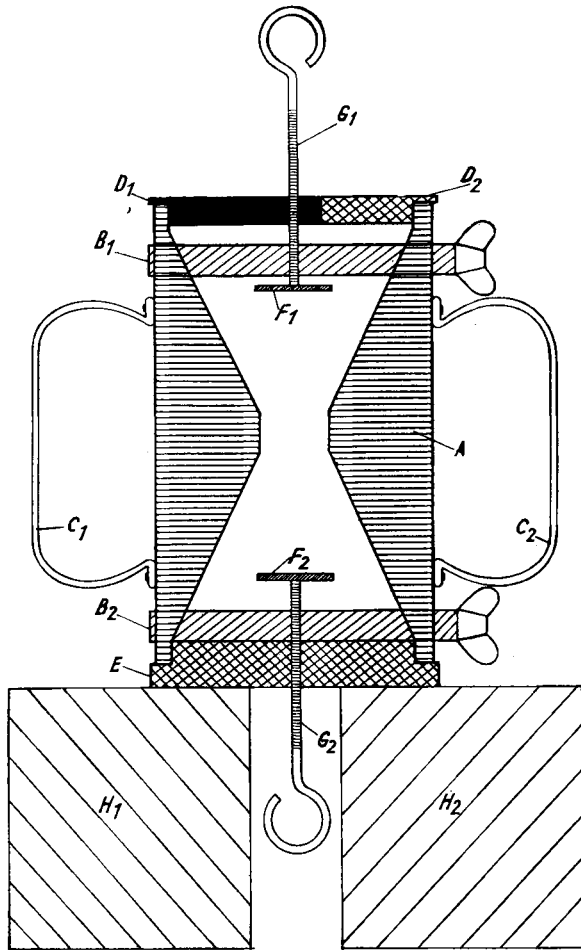
³⁾ Chem. Ztrbl. 1913, I, 969.

⁴⁾ Journ. Agr. Chem. Soc. Japan 1, 1016 [1925].

⁵⁾ D. P o t t k ä m p e r, Die Buchdruckwalze, Leipzig 1928.

⁶⁾ Die Anregung zu dieser Form verdanken wir Herrn Dr. phil. et ing. Julius B e k k.

senkrecht in zwei Halbzylinder durchgeschnitten. Die beiden Hälften werden während des Gusses durch die Schellen B_1 und B_2 zusammengehalten. Um die beiden Hälften auseinanderziehen zu können, sind die Henkel C_1 und C_2 angebracht. Im Innern des Zylinders befinden sich die beiden Gewindestangen G_1 und G_2 , die durch die beiden Messingscheiben F_1 und F_2 auf-



geschraubt sind. Die eine der beiden Gewindestangen wird oben durch den Deckel D_1 und D_2 gehalten, die andere ist durch den Fuß E geführt. Beide Stangen sind an den freien Enden hakenförmig umgebogen. Der eine Haken dient zum Aufhängen der Walzenmasse, der andere zum Anbringen der Gewichte. Der Deckel besteht aus zwei Teilen. Der eine (D_1) dient zum Halten der oberen Stange, der andere (D_2) wird zum Eingießen der Masse gelüftet. Der Apparat muß nach dem Einsetzen der unteren Gewindestange auf zwei Klötze (H_1 und H_2) gestellt werden, so daß genügend freier Raum für den herausstehenden Haken bleibt.

Vor der Verwendung wird die Form gut eingefettet. Die zu prüfende Walzenmasse wird im Paraffinbad bei 110° bis 130° (in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben, um Veränderungen des Wassergehaltes auszuschließen) geschmolzen, wobei ein Überhitzen und ein zu langes Erhitzen in gleicher Weise zu vermeiden sind, und in die schräg gestellte Form eingegossen. Dies ist erforderlich, um Luftblasenbildung unter den Messingscheiben zu verhindern. Die gegossene Walze läßt man im Gießapparat erst bei Zimmertemperatur erkalten und dann im Eisschrank 24 Stunden ablagern. Um sie bei möglichst tiefer, immer gleichbleibender Temperatur zu reißen, wird sie erst unmittelbar vor dem Reißversuch aus dem Eisschrank herausgenommen. Die Schellen werden gelöst, die beiden Halbzylinder von der erstarrten Walzenmasse abgezogen. Man schraubt nun die Gewindestangen heraus, um Deckel und Fuß abzunehmen, und dreht die Stangen dann von beiden Seiten wieder in die Messingscheiben ein. Nun hängt man die Walze an einem der beiden Haken auf und belastet sie durch Anhängen von Gewichten an dem anderen Haken. Man beginnt mit 3 kg und schreitet kilogrammweise fort. Zwischen jeder neuen Belastung wird die Walze einmal entspannt. Jedes Ge-

wicht läßt man fünf Sekunden wirken (mit der Stoppuhr ablesen). Nach fünf Sekunden folgt eine neue Belastung, so daß z. B. eine Messung mit acht Belastungen zwei Minuten dauert.

Mit dieser Methode wurden während etwa eines Vierteljahres die Walzenmassen des Betriebes kontrolliert. Die Reißfestigkeit betrug bei Schnellpressenwalzenmasse mit großer Regelmäßigkeit etwa 7 kg, bei Rotationswalzenmasse etwa 9 kg. Die frisch von den Firmen bezogene Walzenmasse zeigte bedeutend höhere Reißfestigkeiten: Schnellpressenmasse etwa 13 kg, Rotationsmasse meist etwa 16 kg.

Bestimmung der Quellbarkeit (Wasseraufnahme-Vermögen). Eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Güte von Leimsorten ist die Bestimmung der Quellbarkeit. Sie wird zur Leimprüfung oft in der primitiven Form angewendet, daß eine Tafel Leim in Wasser gelegt und die in einer gewissen Zeit erfolgte Gewichtszunahme gemessen wird. Da auch die Walzenmasse ein hydrophiles, kolloidales System ist und ihre Eigenschaft vom Wassergehalt stark abhängt, andererseits aber der Wassergehalt der Walzenmasse dauernden Veränderungen unterworfen ist, indem die Masse bei Trockenheit Wasser an die Luft abgibt und bei Feuchtigkeit Wasser aufnimmt, so suchten wir die bekannte Leimprüfungsmethode auf die Walzenmasse zu übertragen. Dabei bemühten wir uns, die Versuchsbedingungen, vor allem die Größe der Oberfläche, möglichst konstant zu halten.

Wir verfahren folgendermaßen: Es wurden Walzen von 2 cm Durchmesser gegossen und diese in Zylinder von 2 cm Höhe zerschnitten. Diese Zylinder wurden in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gelegt und so mehrere Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die Gewichtszunahme, ausgedrückt in Prozenten des ursprünglichen Gewichtes, wurde als Quellbarkeit bezeichnet. Nachdem die Methode soweit entwickelt war, wurde sie an verschiedenen Walzenmassen ausprobiert. Sie gab gut übereinstimmende Werte. Aber Walzenmassen verschiedener Zusammensetzung, frische und alte Walzenmassen gaben nahezu die gleiche Quellbarkeit. Daher können wir dieser Bestimmungsmethode keinen großen Wert für die Beurteilung der Güte der Walzenmasse beimessen.

Messung des Wasserabgabevermögens: Eine der unangenehmsten Störungen, die die Druckwalzen im Betriebe zeigen, ist das sogenannte Reißen. Es ist auf übermäßige Wasserabgabe zurückzuführen, die entweder durch allzu große Trockenheit der Luft oder auch durch die besonderen Eigenschaften der Druckfarbe bewirkt wird. Hat nämlich die Druckfarbe ein zu starkes Aufnahmevermögen für Wasser, so kann sie austrocknend auf die Walzenmasse wirken. Es bestände an sich auch die Möglichkeit, daß das Reißen der Walzenmasse darauf beruht, daß chemische Bestandteile der Farbe von der Walzenmasse aufgenommen werden und durch diese chemische Veränderung die Walzenmasse in ihren mechanischen Eigenschaften geschädigt wird. Doch hat sich etwas Derartiges nicht mit Sicherheit nachweisen lassen.

Um nun die Neigung zur Wasserabnahme an einer Walzenmasse von vornherein feststellen zu können, wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Größe ausgearbeitet. Nach vielfachen Versuchen erschien es als das geeignetste, die Wassermenge zu messen, die von einem Stück Walzenmasse mit genau bestimmter Oberfläche abgegeben wird, wenn man bei konstanter Temperatur einen trockenen Luftstrom stets gleicher Strömungsgeschwindigkeit darüberleitet.

Zu dieser Bestimmung dient die folgende Apparatur: Das innere Rohr eines horizontal liegenden Liebig'schen Kühlers

ist auf der einen Seite mit zwei hintereinandergeschalteten, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Gaswaschflaschen verbunden. Ein Wattebausch verhindert das Mitreißen von Säuretröpfchen aus den Waschflaschen in das Kühlrohr. Dann folgt eine leere Waschflasche und ein Strömungsmesser⁷⁾. Auf der anderen Seite ist das Kühlrohr mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Waschflaschen stehen in einem Behälter, durch den das Wasser hindurchgeleitet wird, das vorher den Mantel des Kühlers durchströmt hatte. Dadurch wird die sonst bei der Wasserbindung eintretende Erhitzung der Säure vermieden. Von der zu prüfenden Walzenmasse wird eine Walze von 0,8 cm Durchmesser gegossen. Dies geschieht in der Weise, daß man die geschmolzene Masse in einem vorher eingefetteten Glasrohr von 0,8 cm innerem Durchmesser in die Höhe saugt. Nach dem Erkalten wird die Masse mittels eines Glasstabes herausgestoßen. Von dem so erhaltenen Zylinder schneidet man vier etwa 2 cm lange Stücke. Diese werden einzeln gewogen und dann in das innere Rohr des Kühlers eingeführt. Dadurch, daß die Walzenmassenstückchen sich im Kühlerrohr befinden, ist die gleichmäßige Temperatur während des Versuches gewährleistet. Man saugt nun mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom durch die Apparatur und reguliert ihn auf 10 l pro Minute ein. Nach fünf Stunden wird der Luftstrom abgestellt, die Walzenmassenstückchen werden abermals gewogen und die Gewichtsabnahme wird in Prozenten des ursprünglichen Wertes angegeben. Aus den vier erhaltenen Werten nimmt man das Mittel.

Nach dieser Methode wurden gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Dieselbe Walzenmasse zeigte an verschiedenen Tagen eine Wasserabnahme von im Mittel 8,39–8,38–8,07%. Walzenmassen verschiedener Zusammensetzung unterschieden sich deutlich in bezug auf ihr Wasserabgabevermögen, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Walzenmasse	Wasserabgabevermögen
Versuchsmasse 62	6,89%
Betriebsmasse	5,59%
Tropenwalzenmasse	2,08%
Normale Rotationsmasse	6,37%

Bestimmung der Gallertfestigkeit: Zur Beurteilung der Qualität einer Walzenmasse erwies sich ferner die Gallertfestigkeit als sehr geeignet. Wir bestimmten sie mit dem Glutinometer von Greiner, das nach den Vorschlägen von Gerngroß abgeändert war⁸⁾.

Von der zu bestimmenden Walzenmasse wird eine 30%ige Lösung in Wasser hergestellt, wobei man es vermeidet, die Mischung auf mehr als 50 bis 80° zu erhitzen. Die Schmelze gießt man in die zur Messung der Gallertfestigkeit bestimmten Gefäße und läßt dieselben, mit einem Rundfilter zugedeckt, auf einem vollkommen horizontalen Laboratoriumstisch bei Zimmertemperatur stehen, bis die Gallerte erstarrt ist, was nach zwei bis vier Stunden der Fall zu sein pflegt. Dann stellt man die zugedeckten Gefäße über Nacht in den Eisschrank. Jedes einzelne der Gefäße wird erst unmittelbar vor der Bestimmung aus dem Eisschrank herausgenommen, so daß die Bestimmungen bei der Temperatur von etwa 5° ausgeführt werden. Eine Temperaturänderung von $\pm 3^\circ$ hat in diesem Temperaturgebiete auf das Ergebnis der Bestimmung keinen Einfluß. Es ist vorteilhaft, die Gallertfestigkeit bei einer Belastung mit 50, 100 und 200 g zu bestimmen. Bei Schnellbestimmungen genügt eine solche mit 100 g. Der 100-g-Wert eignet sich auch im allgemeinen am besten zum Vergleich des Verhaltens verschiedener Walzenmassen.

Im folgenden sind die in dieser Weise gemessenen Gallertfestigkeiten einiger Walzenmassen zusammengestellt. Die Zahlenwerte bedeuten Greinergrade:

Betriebswalzenmasse	60–80
Schnellpressenmasse, frisch von der Fabrik	80–100
Rotationsmasse, frisch von der Fabrik	110–130

⁷⁾ E. H. Riesenfeld, Chem.-Ztg. 51, 678 [1927].

⁸⁾ Zu beziehen durch C. Greiner, Neuß a. Rh.

Die Gallertfestigkeit wurde bei einer Walzenmasse wiederholt bestimmt, nachdem die Masse jeweils zwischen den Bestimmungen 5 Stunden auf 110° erhitzt worden war:

Vor dem Erhitzen	110°
Nach dem 1. Erhitzen	78°
Nach dem 2. Erhitzen	56°

Die Zahlen zeigen deutlich die durch den Abbau der Gelatine hervorgerufene Verminderung der Gallertfestigkeit.

Bestimmung der Zusammendrückbarkeit: Die Walzenmasse wird in der Presse stark auf Druckelastizität beansprucht. Es lag uns daran, diese zu messen. Eine gute Walzenmasse soll eine gewisse Nachgiebigkeit zeigen, doch darf eine bleibende Deformation so gut wie nicht vorhanden sein. Wir versuchten deshalb zu messen, mit welcher Geschwindigkeit die Deformation eines durch Belastung mit einem Gewicht gestauchten Walzenmassenzylinders zurückgeht. Die hierfür ausgearbeitete Methode ist nur eine vorläufige, da wir an den Bau eines Präzisionsapparates für diese Messungen erst auf Grund unserer ersten Versuchsergebnisse gehen wollten.

Zur Herstellung der Prüfstücke wurde eine kleine Form benutzt. Sie bestand aus einer Eisenplatte von 6×8 cm Größe und 2 cm Höhe, die eine durchgehende kreisförmige Bohrung von 4 cm Durchmesser aufwies. Die obere und untere Fläche der Platte war glatt geschliffen. Dazu waren passende Deckplatten vorhanden. Die Platte mit der Bohrung wurde auf die eine Deckplatte gesetzt und die Bohrung mit geschmolzener Walzenmasse gefüllt. Dann wurde die zweite Deckplatte aufgesetzt und mit einem Gewicht fest aufgedrückt. Nach dem Erkalten zog man die Deckplatten ab. Überflüssige Fetzen von Walzenmasse am oberen und unteren Rande des Zylinders wurden mit der Schere entfernt. Die auf diese Weise hergestellten Zylinder sollten in den Ausmaßen gleich sein. Leider wurde dieses Ziel nicht ganz erreicht. Die Höhe der Zylinder schwankte zwischen 17,0 und 18,5 mm. Drei der so hergestellten Walzenmassenzylinder wurden zunächst 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt und dienten dann zu der im folgenden beschriebenen Messung. Diese wurde nach Möglichkeit bei Eisschranktemperatur durchgeführt. Die Pressung und das Aufbewahren zwischen den Messungen erfolgte also im Eisschrank, und die Platten wurden nur die kurze Zeit, die zur Ausführung der einzelnen Messungen erforderlich war, aus demselben entfernt. Nachdem ihre Höhe mit der Schublehre (6 Messungen) bestimmt ist, werden die Walzenmassenzylinder auf eine Messingplatte in Form eines gleichseitigen Dreieckes von 20 cm Seitenlänge an den Ecken so aufgesetzt, daß zwei Seiten des Dreieckes Tangenten der kreisförmigen Querschnitte sind. Eine dreieckige Messingplatte gleicher Größe wird aufgesetzt und während dreier Stunden mit 20 kg belastet. Danach wird die Höhe der Walzenmassenzylinder wieder wie vorher bestimmt. Die Messungen werden nach 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 und 120 Minuten wiederholt und der Verlauf des Rückganges der Stauchung als Kurve gezeichnet. Als charakteristischen Punkt kann man den ansehen, bei dem die Stauchung auf die Hälfte zurückgegangen ist, also die „Halbwertszeit“ des Stauchungsrückganges.

Diese Methode hat jedoch bei ihrer experimentellen Durchführung noch folgende Fehlerquellen gezeigt: Es läßt sich bei der Belastung nicht erreichen, daß der Mittelpunkt des Kreisdurchschnittes des 20-kg-Gewichtes genau über dem Schwerpunkt des Dreieckes zu liegen kommt. Deshalb ist immer einer der Walzenmassenzylinder merklich stärker gestaucht als die beiden anderen. Ferner war je nach der Natur der Walzenmasse die durch die obige Einrichtung hervorgerufene Stauchung verschieden groß. Endlich ist zwar bei harten Walzenmassen, wie z. B. bei der Tropenmasse, leicht festzustellen, wann der bewegliche Arm der Schublehre die Oberfläche der Walzenmasse gerade be-

rührt. Bei weichen Massen, wie sie in der Mehrzahl zur Untersuchung vorliegen, ist diese Feststellung aber durch die Nachgiebigkeit der Masse sehr erschwert.

Daher soll für die weiteren Messungen zur Hervorbringung der Stauchung eine Presse benutzt werden, die gestattet, die Zylinder um einen an der Presse leicht ablesbaren Betrag zusammenzudrücken. Mittels dieser Presse sollen die Zylinder um 10% in ihrer Höhe vermindert werden, also bei Zylinder von 17,5 mm Höhe um 1,75 mm. Zur genauen Bestimmung der Höhe vor und nach der Stauchung soll an Stelle der Schublehre ein Zeißscher Dickenmesser Verwendung finden.

Bestimmung des Fließ- und Tropfpunktes: Zur Charakterisierung der Umgußfähigkeit von Walzenmassen eignet sich die Bestimmung des Fließ- und Tropfpunktes und die Berechnung der Differenz zwischen diesen beiden Punkten, die wir als Erweichungsgebiet bezeichnen. Die Schmelzpunktsbestimmung nach Kraemer-Sarnow ließ sich nicht durchführen. Das Quecksilber sank, in Walzenmasse eingebettet, zu Boden. Es wurde daher der Fließ- und Tropfpunkt in dem von Ubbelohde angegebenen Apparate bestimmt⁹⁾, der für diesen Zweck nur in der im folgenden beschriebenen Weise umgeändert wurde.

Das Reagensglas, in dem die Bestimmung ausgeführt wird, hat eine Länge von 28 cm. In demselben befindet sich ein Drahtgestell, das die Stellung des die Walzenmasse enthaltenden Gefäßes etwa 10 cm über dem Boden des Reagensglases genau fixiert. Das Reagensglas steht in einem 1,5 Liter fassenden Jenenser Bechergläse, das mit 1,2 Liter Paraffinöl gefüllt ist und mit einem passend zugeschnittenen Karton völlig abgedeckt wird. Die in dem Bestimmungsgefäß eingeschlossene Probe wird vor der Messung $\frac{1}{2}$ Stunde im Eisschrank aufbewahrt. Ausgehend von etwa 30°, wird die Temperatur in je $\frac{1}{4}$ Minute um 1° gesteigert. Als Fließpunkt wird der Temperaturpunkt bezeichnet, bei welchem der sich bildende Tropfen als Ausbiegung an dem die Walzenmasse enthaltenden Gefäße gerade sichtbar wird. Als Tropfpunkt bezeichnet man den Temperaturpunkt, bei dem der abfallende Tropfen den Reagensglasboden berührt.

Massen mit einem Tropfpunkt unter 45° bewähren sich nicht, da sie besonders im Sommer oder nach längerem Lauf der Maschine zu weich werden. Im allgemeinen sollen Walzenmassen einen Tropfpunkt von 48° bis 58° haben. Im Laufe der Benutzung geht der Tropfpunkt in die Höhe. Walzenmassen, deren Tropfpunkt über 80° liegt, sind nicht mehr umschmelzbar.

Messung der Zügigkeit: Ausschlaggebend für die Güte der Walzenmasse ist ihre Zügigkeit. Das Nachlassen der Zügigkeit ist meistens der Grund, weshalb eine Walzenmasse aus dem Betrieb herausgezogen und umgeschmolzen werden muß. Es war daher von besonderer Bedeutung, eine Methode herauszufinden, um die Zügigkeit quantitativ zu messen. Bei den hierzu angestellten Versuchen zeigte es sich sehr bald, daß die Werte in hohem Maße vom Wassergehalte abhängen, und zwar von dem der äußersten Oberfläche, da ja die Zügigkeit eine Oberflächeneigenschaft ist. Es erwies sich deshalb als notwendig, diese Messungen in einem Raum von konstanter Feuchtigkeit vorzunehmen, und hierzu wurde ein relativer Feuchtigkeitsgehalt von 60% gewählt.

Gemessen wird das Gewicht, das erforderlich ist, um eine polierte Kupferplatte von 4 cm Durchmesser, die in genau festgelegter Weise auf die Walzenmasse gepreßt wird, von dieser abzureißen. Die Kupferplatte wird an Stelle einer Waagschale an einer Handwaage befestigt und austariert. Die andere Waagschale dient zur Aufnahme der zum Abreißen erforderlichen Gewichte.

Die Bestimmung erfolgte folgendermaßen: Die Walzenmasse wird mittels einer Backform auf einer Kupferplatte in Tafeln gegossen. Dieselben sind 10 cm lang, 6,5 cm breit, 2 cm hoch und wiegen etwa 200 g. Diese Tafeln werden vor der Bestimmung zwei Tage im Eisschrank ablagern gelassen. Zur Bestimmung wird die Tafel unter einen Eisenrahmen gelegt, der so eingestellt wird, daß die frei herabhängende Kupferplatte auf der gewünschten Stelle der Walzenmassenplatte aufsteht. Jede einzelne Stelle der Walzenmasse darf nur für eine einzige Zügigkeitsbestimmung benutzt werden, da die Oberfläche ermüdet, d. h. bei der zweiten und jeder weiteren Bestimmung auf der gleichen Stelle immer kleinere Abreißgewichte erhalten werden. Die Größe der Walzenmassenplatte ist so gewählt, daß auf einer Platte zwei Bestimmungen ausgeführt werden können.

Die Kupferplatte wird auf die glatte Oberfläche der Probetafel aufgelegt, mit 500 g belastet und so 3 Minuten stehen gelassen. Dann wird die andere Waagschale mit einem bestimmten Übergewicht versehen und beobachtet, ob die Kupferplatte von der Walzenmasse abreißt. Ist das Abreißen nicht binnen 10 Sekunden erfolgt, so wird das Gewicht um 10 g vermehrt und in der gleichen Weise verfahren. Das zum Abreißen der Metallplatte von der Walzenmasse erforderliche Gewicht wird als „Abreißgewicht“ bezeichnet. Da dieses Gewicht sich mit der Zahl der Vorbelastungen ändert, so wird nach der Vorbestimmung die endgültige Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß man die Belastung 100 g unterhalb desjenigen Abreißgewichtes beginnt, das man durch die Vorbelastung festgestellt hat. Die Bestimmung gilt als ordnungsgemäß, wenn das Reißen 50 bis 150 g oberhalb des Gewichtes, mit dem man die Bestimmung begonnen hat, erfolgt. Da die nach dieser Methode erhaltenen Werte streuen, so ist es erforderlich, sechs Einzelbestimmungen auszuführen und aus diesen den Mittelwert zu nehmen.

Chemische Analyse.

Die chemische Analyse muß sich zunächst auf die vier Hauptbestandteile erstrecken, aus denen sich die Walzenmasse zusammensetzt, nämlich: Gelatine, Glycerin, Zucker und Wasser.

Gelatine: Gelatine ist kein einheitliches chemisches Individuum, sondern ein technisches Produkt schwankender Zusammensetzung. Sie besteht aus Abbauprodukten des Kollagens, des Haupteiweißkörpers der tierischen Lederhaut und der Knochen. Der wertvollste Bestandteil ist ein nur wenig abgebauter Eiweißkörper, das Glutin. Allmählich (beim öfteren Schmelzen oder sonstwie längerer Erhitzung, auch durch hydrolysierenden Einfluß von Säuren und Alkalien) tritt weiterer Abbau ein, der über Glutosen und Peptone zu Aminosäuren führt. Je nach der Art ihrer Herstellung enthält die Gelatine schon wechselnde Mengen dieser Spaltungsprodukte. Daneben enthält sie Wasser und eine große Anzahl kleiner Mengen organischer und anorganischer Substanzen als Verunreinigung. Die Natur und Menge der organischen Beimengungen ist sehr schwer zu bestimmen, darüber ist deshalb auch wenig bekannt. Die anorganischen Beimengungen dagegen sind leicht bestimmbar, denn sie bleiben bei der Veraschung zurück. Der Aschegehalt der Gelatine beträgt 0,5–2%.

Die Aufgabe, den Gelatinegehalt einer Substanz zu bestimmen, ist, da eine Bestimmung der einzelnen Produkte für eine technische Analyse ausgeschlossen ist,

⁹⁾ Siehe Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Auflage, S. 42, Berlin 1924. Die Glasdüse wurde nach dem Vorschlage von Naumann (Chem. Fabrik 2, 136 [1929]) durch eine Messingdüse ersetzt.

nur so zu lösen, daß man eine chemische Substanz bestimmt, die allen Gelatinesorten gemeinsam ist, und durch die sie sich von den anderen Bestandteilen der Walzenmasse unterscheidet. Dies ist der Stickstoff. Aus dem Stickstoffgehalt kann man aber nur auf den Gehalt an einer Durchschnittsgelatine schließen, für deren Zusammensetzung man Werte aus der praktischen Erfahrung einsetzen muß. Nach den Angaben der Literatur¹⁰⁾ schwankt der Stickstoffgehalt der trockenen Gelatine zwischen 17,5 und 18,1%. Es scheint, daß sich diese Angaben auf sehr reine Gelatinesorten beziehen. Bei unseren eigenen Bestimmungen an verschiedenen zur Walzenmassenherstellung verwandten Sorten fanden wir, bezogen auf trockene Gelatine, im Mittel 16,2% Stickstoff.

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach Kjeldahl in folgender Weise: 3 g Substanz werden abgewogen, mit 2 g Kaliumsulfat und 2 ccm gesättigter Kupfersulfatlösung versetzt. Hierzu gibt man 20 ccm Schwefelsäure, die man sich durch Auflösen von 7 g rauchender Schwefelsäure mit 20% Anhydrid in 20 g konz. Schwefelsäure vorher hergestellt hat. Diese Mischung wird in einem Kjeldahlkolben bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Dann gibt man etwa 150 ccm Wasser und 100 ccm 30%ige Natronlauge hinzu und destilliert das entstandene Ammoniak über. Man fängt es in einer Vorlage auf, in der sich 25 ccm Schwefelsäure befinden und titriert die nicht verbrauchte Schwefelsäure mit Natronlauge zurück.

Auf Grund des Stickstoffgehaltes der Gelatine von 16,2% konnten wir für den Gelatinegehalt einer Walzenmasse folgende Formel aufstellen:

$$\text{Gelatine } \% = \frac{a \cdot 0,01404 \cdot 10000}{16,2 \cdot E},$$

worin a die Zahl der durch Ammoniak neutralisierten ccm n-Schwefelsäure und E die Einwaage in Gramm bedeuten. Die Formel läßt sich (praktisch genügend genau) auch in folgender vereinfachter Form anwenden:

$$\text{Gelatine } \% = \frac{8,6a}{E}$$

Glycerin: Es wurden verschiedene Versuche zur direkten Bestimmung des Glycerins unternommen, jedoch ohne Erfolg. Die Bestimmung nach Shukoff und Schestakoff¹¹⁾ gab immer zu hohe Werte. Es wurde dabei zuerst so verfahren, daß die Walzenmasse mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, um die Gelatine zu hydrolysieren. Dann wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, abgesaugt, nachgewaschen, das Filtrat auf ein möglichst kleines Volumen eingedampft und mit wasserfreiem Natriumsulfat verrieben. Das Gemisch wurde in der Soxhlet-Hülse mit Aceton extrahiert. Das Aceton wurde dann abgedampft und der Rückstand gewogen. Später fällten wir erst die Gelatine durch Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung der Walzenmasse aus. Das Filtrat wurde weitgehend eingedampft und wie oben weiterbehandelt. Die Ursache der falschen Resultate liegt darin, daß das Aceton außer dem Glycerin auch Fremdstoffe extrahiert.

Die Methode von Zeisel und Fanto in der Ausführung von Willstätter und Madinawetia¹²⁾ gab öfters zufriedenstellende Resultate. Bei manchen Bestimmungen aber, bei denen die Reaktionsbedingungen nicht wesentlich geändert waren, wurden Werte von 300% und darüber gefunden. Eine Mitreaktion des Zuckers, woran man etwa denken könnte, im Sinne einer Reduktion zu n-β-Hexyljodid, das mit übergeht und

die Resultate beeinflussen könnte, kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, da n-β-Hexyljodid erst bei 162° siedet, während die Temperatur bei der Glycerinbestimmung 140° nicht überschreitet. Ein trotzdem mit Zucker angestellter Versuch ergab keine Spur einer Silberjodidausscheidung. Die Ursache für das Versagen der Zeisel-Fanto-Methode ist bisher nicht gefunden worden.

Zucker: Der in der Walzenmasse verarbeitete Zucker ist kein Reinzucker. Er wird wohl größtenteils mit Stärkesirup gearbeitet. Um uns für unsere Analysen von den Zufälligkeiten der verwendeten Sorten unabhängig zu machen, berechnen wir den Zuckergehalt stets als Invertzucker. Die Zuckerbestimmung¹³⁾ erfolgt am besten nach Bertrand¹⁴⁾, mit den durch den besonderen Charakter der Walzenmasse nötigen Abänderungen.

6,5 g Walzenmasse werden abgewogen (nicht Analysenwaage), zerkleinert und in 70 ccm Wasser gelöst, dann wird durch 3 Minuten langes Erhitzen mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) invertiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden in einen 250-ccm-Erlenmeyerkolben mit Sodalösung neutralisiert. Dazu fügt man je 20 ccm Bertrand-Lösung I und II hinzu und erhitzt 3 Minuten zum Sieden. Nach schnellem Abkühlen wird das Kupferoxydul mittels Asbeströhrchen abfiltriert und gut ausgewaschen. Nun wird das Asbeströhrchen auf eine leere Saugflasche gesetzt und das Kupferoxydul durch warme Ferrisulfatlösung (30 bis 40 ccm) aufgelöst; nach gutem Nachwaschen titriert man das gebildete Ferrosulfat mit 0,1 n-Permanganat. 1 ccm 0,1 n-Permanganat = 0,00636 g Kupfer. Aus der Kupfermenge berechnet sich die Zuckermenge nach den Tabellen von Bertrand¹⁵⁾.

Wasser: Während der Gehalt an Gelatine, Zucker und Glycerin keinen starken Schwankungen unterworfen ist, so ändert sich der Wassergehalt der Walzenmasse beim Liegen derselben an der Luft ständig. Sehr wasserreiche Walzenmassen geben von ihrer Oberfläche leicht Wasser ab, wasserarme nehmen solches, besonders aus feuchter Luft, gierig auf. Zum Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Walzenmassensorten ist es daher vorteilhaft, den Gehalt auf trockene Walzenmasse zu beziehen. Um dies aber zu können, muß man den Wassergehalt der Masse in dem Zeitpunkt, in dem diese für die Einzelbestimmung abgewogen wird, kennen. Zu dieser Bestimmung dient der Apparat von Norman¹⁶⁾.

15 g Masse werden abgewogen und in den Kolben des Apparates zusammen mit 75 ccm wassergesättigtem Xylol eingeführt. Man erhitzt kräftig auf dem Sandbad und destilliert 6 Stunden. Nach dem Absitzen der Wasserschicht wird abgelesen.

Reststickstoff: Als rein chemische Methode zur Qualitätsprüfung wurde die Reststickstoffbestimmung¹⁷⁾ ausprobiert. Wie schon erwähnt, besteht die allmähliche Qualitätsverschlechterung der Gelatine in einem Abbau, der über Glutosen und Peptone zu Aminosäuren führt. Mit der Abnahme der Qualität geht eine Zunahme der Aminosäuren parallel. Die wenig und nicht abgebauten Anteile der Gelatine sind durch Phosphormolybdänsäure fällbar, die Aminosäuren nicht. Bestimmt man nun im Filtrat der Phosphormolybdän-

¹³⁾ Vorschrift von Herrn Dr. Gebhardt ausgearbeitet, von Frl. Dr. Hamburger modifiziert.

¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France 35, 1285 [1906]

¹⁵⁾ l. c.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 50, 49 [1926].

¹⁷⁾ v. Feilenberg, Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 481 [1927]. Ivar Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München und Wiesbaden 1927.

¹⁰⁾ S. z. B. Jul. Schmidt, Lehrbuch der organischen Chemie, Stuttgart 1923.

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1, 294 [1905].

¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2825 [1912], u. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 657, Berlin 1924.

säurefällung den Stickstoff nach Kjeldahl, so erhält man den „Reststickstoff“ d. h. den Teil des Stickstoffes, der in den freien Aminosäuren vorhanden ist. Das Verhältnis Reststickstoff zu Gesamtstickstoff soll bei guten Gelatinen möglichst klein sein. Bei der Prüfung von Gelatine konnten wir die Resultate von Fellenbergs¹⁸⁾ bestätigen, eine Anwendung auf Walzenmasse war aber nicht möglich, da die Gegenwart von Glycerin den quantitativen Verlauf der Fällung mit Phosphormolybdänsäure stark beeinträchtigt. Durch die Notwendigkeit, unsere Arbeit abzuschließen, sind wir verhindert, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, obwohl wir solche für sehr lohnend halten.

Es seien hier noch einige Beispiele von Walzenmassenanalysen angeführt. Zunächst eine zum Zwecke der Analysenerprobung angesetzte und zweimal umgegossene Walzenmasse:

Verwendet:	Gefunden:
35,0% Gelatine	35,5% Gelatine
4,0% Zucker	4,0% Zucker
35,0% Wasser	35,0% Wasser
26,0% Glycerin	25,5% Glycerin aus Differenz

oder auf Trockensubstanz berechnet

Verwendet:	Gefunden:
53,8% Gelatine	54,6% Gelatine
6,2% Zucker	6,2% Zucker
40,0% Glycerin	39,2% Glycerin

Bei frisch von der Fabrik bezogenen Walzenmassen wurden, bezogen auf Trockensubstanz, gefunden:

¹⁸⁾ l. c.

Schnellpressenmasse	Rotationsmasse	Tropenmasse
49,9% Gelatine	54,5% Gelatine	67,0% Gelatine
15,2% Zucker	12,0% Zucker	9,0% Zucker
34,9% Glycerin	33,5% Glycerin	24,0% Glycerin

Zusammenfassend läßt sich über die Prüfungsmethoden von Walzenmassen, soweit sie bisher ausgearbeitet sind, folgendes aussagen:

Für die Beurteilung der Güte der Walzenmasse von großem Werte haben sich erwiesen:

die Bestimmung der Reißfestigkeit,
„ „ „ Zügigkeit,
„ „ „ Gallertfestigkeit und
„ „ des Tropfpunktes.

Diese Methoden sind so weit ausgearbeitet, daß sie genügend übereinstimmende Ergebnisse liefern, so daß man aus ihnen einen Rückschluß auf die Güte der untersuchten Walzenmasse ziehen kann. Das gleiche gilt von der Bestimmung des Wasser-, Zucker- und Gelatinegehaltes. Hingegen gelang es bisher noch nicht, eine befriedigende Methode zur Bestimmung des Glycerin-gehaltes von Walzenmassen auszuarbeiten. Da aber die Walzenmassen im wesentlichen nur aus den vier Bestandteilen Gelatine, Glycerin, Zucker und Wasser bestehen, so kann man, bei Kenntnis der drei anderen, den Glyceringehalt aus der Differenz errechnen. Außerdem liegen Versuche vor zur Bestimmung der Druckelastizität und der Quellbarkeit von Walzenmassen. Diese Methoden sind aber noch nicht so weit ausgearbeitet, daß man über ihren Wert zur Beurteilung der Güte von Walzenmassen schon etwas aussagen könnte. [A. 69.]

Über Zuckerspaltung durch Alkali.

Von Prof. Dr. F. FISCHLER.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München.

(Eingeg. 12. Mai 1929.)

Vor kurzem wurde hier¹⁾ dargelegt, daß die Zuckerspaltung durch Alkali eine befriedigende Erklärung nur durch die Annahme einer Aufspaltung der Glykosemolekel in C₃-Ketten findet, die ihrerseits Träger der bisher dem ungespaltenen Zuckermolekül zugeschriebenen Reduktionswirkung sind. In weiterer Bestätigung dieser Ansichten läßt sich jederzeit leicht zeigen, daß die Traubenzuckermolekel schon in der Kälte durch Alkali sehr verschiedener Konzentration mehr oder weniger rasch in C₃-Ketten zerfällt.

Versetzt man eine 1—5%ige wäßrige Traubenzuckerlösung mit dem gleichen Quantum einer etwa 50%igen KOH-Lauge, schüttelt durch und kühlt unter dem Wasserstrahl kurze Zeit ab, überschichtet dann die Lösung mit einem ungefähr gleich großen Quantum von n_{10} -Jodjodkalilösung und läßt das Ganze bei Zimmertemperatur stehen, so tritt nach wenigen Minuten an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein schwach gelber, trüber Ring auf, der wächst und stärker wird und sich bis auf etwa 1 cm Höhe ausdehnen kann, während die tiefen Schichten des Lauge-Zucker-gemisches und die höheren der Jodjodkalilösung ganz klar bleiben. Der gebildete Ring rührt von einer Ausscheidung feinsten Jodoformkristalle her, die sich bei der Alkali-einwirkung aus dem sich aus Zucker absplittenden Methylglyoxal bei Gegenwart von Hypojodit bilden können.

Daß tatsächlich Jodoform gebildet wird, läßt sich einmal aus dem charakteristischen Geruch nach dem Durchschütteln der Flüssigkeit feststellen, weiterhin an dem mikroskopischen

Nachweis der typischen sechsstrahligen Jodoformkristallrosetten. Eine Abkühlung muß man deshalb vornehmen, weil sich Hypojodit dabei nicht so rasch zu Jodat oxydiert. Schwieriger ist es dasselbe Phänomen mit etwa 10%iger Kalilauge, die beim Experiment ja noch auf die Hälfte verdünnt wird, zu erhalten. Man muß dabei stark in Eis kühlen und beim Aufschichten der Jodjodkalilösung für eine gewisse Vermischung der obersten Flüssigkeitsschichten sorgen, aber doch so, daß noch eine Schichtung bestehen bleibt.

Bei Anwendung von 50%iger Kalilauge ist eine Schichtung nicht unbedingt nötig, wohl aber starke Kühlung, wenn man eine Totaltrübung der Flüssigkeit durch Jodoformausscheidung erhalten will. Vermischt man die Traubenzucker-KOH-Lösung mit dem gleichen Volumen etwa n_{10} -Jodjodkalilösung, schüttelt gut durch und kühlt dann stark, nimmt nach einiger Zeit das Reagensglas aus der Eismischung und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so trübt sich der ganze Reagensglasinhalt in etwa 5 Minuten durch Jodoformausscheidung.

Man ist aber nicht an den oben genannten Prozentgehalt der Glykoselösung gebunden. Auch sehr verdünnte Lösungen bis herab zu 1‰ geben bei Anstellung der Probe als Schichtprobe noch einen wahrnehmbaren Jodoformring.

Untersucht man nun verschiedene Zuckerarten mittels dieser Probe, so gelingt sie mit Glykose schätzungsweise am besten, mit Mannose ebenfalls gut, mit Galactose wesentlich weniger leicht, mit Lactose und Maltose wieder recht gut. Sehr schwach fällt sie aber bei Fructose aus und wird hier nur in konzentrierten Fructose-Lauge-Lösungen positiv. Bei Arabinose und Xylose ist mir die Probe nur ganz ausnahmsweise und dann nur sehr schwach positiv gelungen.

¹⁾ F. Fischler, K. Täufel u. S. W. Souci: Reduktionswirkung der Zuckerarten und Zuckerzerfall. Diese Zeitschrift 41, 950 [1928].