

rakters förderte, noch höher ist seine Leistung anzuschlagen, die er bei der Übersetzung dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse in die Praxis vollbrachte. Wie Cramer als sachverständiger Berater von Werk zu Werk eilte, wie er jedem Rat und Hilfe Suchenden sein umfassendes Wissen zur Verfügung stellte, wie er für die Praxis zugeschnittene, einfach zu handhabende und doch sicher arbeitende Kontrollgeräte schuf, davon kann man heute, aus dem schriftlich Vorliegenden, kein vollständiges Bild gewinnen. Schon ein Studium der Protokolle über die Sitzungen der Fachvereine (Deutscher Verein für Ziegel, Tonwaren, Kalk und Zement, Verein Deutscher Kalkwerke, Deutscher Gipsverein, Verein der Kalksandsteinfabriken, Bund Deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse usw.), von denen viele ihr Entstehen Cramer mitverdanken, zeigt die rege Anteilnahme an allen technischen und wirtschaftlichen Fragen und die große Bereitwilligkeit, mit welcher Cramer sein umfassendes Wissen in den Dienst der Sache stellte. — Von den heute allgemein benutzten Kontrollgeräten des Betriebes sind, um nur einige zu nennen, Rauchgasprüfer, Schmauchthermometer, Feuchtigkeitsmesser, Frostmelder von Cramer geschaffen oder für den Betriebsgebrauch verbessert worden. Von den größeren Arbeiten, die sich auf besondere Fragen des Betriebes beziehen, mögen in diesem Zusammenhang erwähnt werden: Die Schädlichkeit der Ringofenabgase für die Vegetation; Arbeiten zur Bleifrage; Empfehlenswerte Gipsbauweisen; Das Schmauchen; Normen für Dachziegel (1905); Über die Haftfähigkeit des Mörtels an Kalksandsteinen; Der Dresslersche Tunnelofen.

Als sachverständiger Berater hat sich Cramer des weiteren der Industrie auch zur Verfügung gestellt, wenn es die Erlangung oder Sicherung gewerblicher Schutzrechte galt. Gerade als Patentanwalt mit tiefgründigem keramischen Wissen, technischem Scharfblick und schnellem und gesundem Erfassen der Notwendigkeiten hat er der Industrie große Dienste geleistet. Auch auf diesem Gebiet hat er sich schriftstellerisch betätigt.

Außerordentlich groß waren also Tätigkeitsfeld und Arbeitsleistung Cramers, aber auch der Erfolg seiner Arbeit. Nicht zum wenigsten trug hierzu bei die klare und gerade Sprache Cramers, die einführende einfache Art, mit welcher er sich gab und die verwickeltesten Vorgänge darstellte. Dadurch war auch dem einfachen Betriebsmann das Verständnis ungemein erleichtert.

Bescheiden und einfach wie Cramer stets war, indem er immer die Sache über seine Person stellte, hat er sich doch nicht ganz den äußeren Ehrungen entziehen können, mit welchen die Industrie ihrem Förderer und Führer einen Teil des Dankes abstatten wollte. Die Fachverbände ernannten ihn fast ausnahmslos zu ihrem Ehrenmitglied, an seinem 68. Geburtstag machte ihn die Technische Hochschule Hannover zum Ehrendoktor, und die Deutsche Keramische Gesellschaft verlieh ihm 1929 als erstem die Seger-Denkmünze.

Cramer ist von uns gegangen — eine große Lücke hinterläßt er, wenn er es auch verstanden hat, sich einen Kreis von in seinem Sinne wirkenden Schülern zu schaffen. Mit Dank wird immer die deutsche Industrie der Steine und Erden seiner gedenken. Dazu bedarf es keines Denkmals aus Stein oder Erz, das hat er sich selbst geschaffen mit seinem Wirken. Dr. Hirsch. [A. 35.]

Holzleime und ihre Prüfung unter besonderer Berücksichtigung der Holzverleimungen mit Klebstofffilmen¹⁾.

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS,

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 9. Februar 1931.)

Die Bedeutung, die dem Leim in der Holzverarbeitenden Industrie seit jeher zukommt, wird schon durch eine ägyptische Steingravüre²⁾ aus einem Königsgrab in Theben aus der Zeit Thotmes III., etwa 1500 vor Christi Geburt (Abb. 1), veranschaulicht. Im Mittelpunkt der Darstellung steht der Leimtiegel. Seine Form ist unverkennbar dieselbe, die er in Kleinbetrieben auch heute noch aufweist.

Über das Wesen der Verleimung beginnt man erst seit neuester Zeit sich gewisse Vorstellungen zu machen. Die chemisch verschiedenartigsten Stoffe, wie Kautschuk, Proteine, Stärke, Dextrine, Celluloseester, Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte, polymere Akrylsäureester, haben die Fähigkeit, nach dem flüssigen Auftragen und dem darauffolgenden Erstarren auch in dünnsten Schichten Kohäsionskräfte zu äußern, die sie als Klebstoffe kennzeichnen. Es scheint, daß einige dieser Substanzen aus Aggregaten langgestreckter, durch Partialvalenzen querverbundener Kettenmoleküle aufgebaut sind, die sich bei der Dehnung mit der Längsachse parallel zum Zug orientieren. Bei dem typischsten Vertreter der Klebstoffe, dem „Tischlerleim“ (Gelatine), ist dies durch röntgenoptische Untersuchungen sehr wahrscheinlich ge-

macht worden³⁾. Mit dem Verschwinden der Klebkraft beim langandauernden Erhitzen der Gelatinesole geht diese Eigenschaft verloren⁴⁾. Die Vorstellung liegt nahe, daß bei einer guten Leimung diese langgestreckten

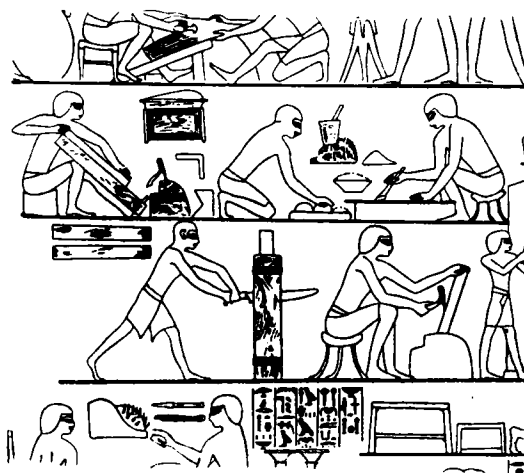


Abb. 1. Ägyptische Steingravüre mit Darstellung einer Holzleimerei und Furnierwerkstätte aus einem Königsgrab in Theben, etwa 1500 v. Chr.

¹⁾ Vorgetragen in Berlin am 23. Juni 1930 vor dem Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des Vereins deutscher Chemiker.

²⁾ Aus „The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue“ von R. H. Bogue, New York 1922.

³⁾ I. R. Katz und O. Gerngroß, Naturwiss. 13, 901 [1925]. O. Gerngroß, K. Herrmann u. W. Abitz, Biochem. Ztschr. 228, 409 [1930].

⁴⁾ O. Gerngroß, Ztschr. angew. Chem. 42, 968 [1929].

Teilchen sich mit ihrer Längsachse senkrecht zur Verleimungsfläche anordnen, so daß die Zugbeanspruchung in der Fuge vorwiegend in der Richtung der Hauptvalenzbindungen und nicht senkrecht dazu in der Richtung der schwächeren Partialvalenzen angreift^{4a)}.

Außerdem bestehen zwischen dem Leim und dem zu verbindenden Material spezifische Beziehungen. Denn, wie man an Verleimungen von hochglanzpolierten Metallflächen und Kunststoffflächen beobachten kann, ist derer Bindung von der Art des Leims einerseits und von den zu verbindenden „Substraten“ andererseits abhängig. Die bisher herrschende rein mechanistische Auffassung, daß der Leim vor allem in die Poren und geöffneten Zellen eindringen, sich dort mit „Würzelchen“ verankern müsse, damit eine gute Bindung zustande komme, ist einzuschränken.

So zeigt z. B. die Mikrophotographie (Abb. 2) einer ganz außerordentlich dünnen, dreifach verleimten Gaboon-Sperrholzplatte, deren Leim mit kolloidalem Graphit schwarz gefärbt ist, einen glatt auf der Oberfläche auf-

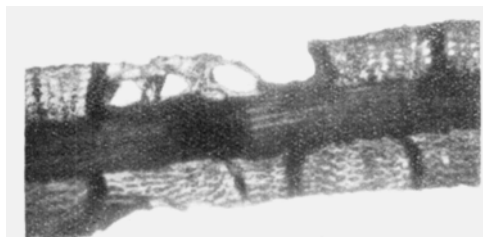


Abb. 2. Gaboonfurnierplatte $3 \times 0,06$ mm. Casein-Graphitverleimung bei 20 kg/cm^2 und 85° . Vergrößerung etwa $1:60$.

liegenden fast unsichtbar dünnen, keineswegs tief in das Holz eindringenden Klebstofffilm. Nur die äußerste durch das Schälmesser geöffnete Zellschicht ist leimerfüllt, obwohl bei der Verleimung in der Sperrholzpresse ein Druck von 20 kg/cm^2 angewendet wurde. Nicht einmal in die nahe der verleimten Fläche befindlichen großen luftgefüllten Gefäße (im unteren Furnier der Abb. 2) ist er eingedrungen. Trotz dieser nur oberflächlichen Verankerung ist die Verleimung eine außerordentlich feste.

Die Leime, die in technischem Ausmaße für die Holzindustrie in Betracht kommen, sind a) Tischlerleim, der auch „tierischer Leim“ und wegen seiner warmen Zubereitung vor der Anwendung Warmleim genannt wird, b) Caseinleim, der typische Kaltleim, c) Pflanzenproteinleim (Pflanzencasein, vor allem aus Sojamehl), d) Blutalbuminleim, e) Pflanzenleim, vegetabilischer Leim, Stärkeleim, f) flüssige Leime, vor allem Fischleim.

Bei der hohen Verantwortung, welche die Leimfuge für menschliches Gut, ja unter Umständen für menschliches Leben zu tragen hat, wird in allen Kulturstaaten der Normung und Wertprüfung der Leime das größte Interesse entgegengebracht. In Deutschland beschäftigt sich ein besonderer Leimprüfungsausschuß des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM.), Berlin, mit der Erprobung und Ausarbeitung wissenschaftlicher Prüfverfahren für Haut-, Leder- und Knochenleim. Der Reichsausschuß für Lieferbedingun-

gen (RAL.)⁵⁾, Berlin, hat besondere Kommissionen für die Aufstellung von Lieferbedingungen und Normen für sämtliche Leime ins Leben gerufen.

Während bei dem Warmleim neben der unmittelbaren Prüfung der Festigkeit der Leimfuge⁶⁾ verschiedene „Kurzprüfverfahren“, so vor allem die Bestimmung der Viscosität und Gallertfestigkeit⁷⁾ eine Güteprüfung ermöglichen, ist man bei den Kaltleimen im wesentlichen allein auf die mechanische Festigkeitsprüfung angewiesen.

Sie wird nach den Vorschriften für die Prüfung von Caseinkaltleimen der Deutschen Versuchsanstalt für

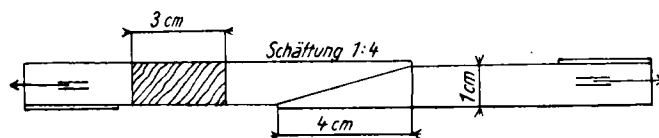


Abb. 3. Prüfung der Bindefestigkeit von Kaltleim. Geschäftelte Zugprobe.

Luftfahrt (DVL), Berlin-Adlershof, die vom staatlichen Materialprüfungsamt übernommen wurden, an geschäftelten Zugproben ausgeführt. Dabei werden Kiefernholzstäbe entsprechend den in Abb. 3 gegebenen Abmessungen verleimt und nach sechstägiger Lagerung durch Kräfte, welche längs der Stabrichtung angreifen, zerrissen. Für Caseinkaltleime wird eine Festigkeit von mindestens 55 kg/cm^2 im trockenen und wenigstens 20 kg/cm^2 im feuchten Zustande nach 24stündiger Lagerung unter Wasser gefordert.

In steigendem Maße gewinnt in neuerer Zeit mit der Zunahme des Gebrauches von Sperrholz die Prüfung der Leimfestigkeit in der Sperrholzfuge an Bedeutung, von der man eine besondere Wasserfestigkeit verlangt.

Diese viel kritischere, ebenfalls von der DVL. ausgebildete Festigkeitsprüfung führt man an dreifach verleimten Birkensperrholzplatten durch, aus welchen

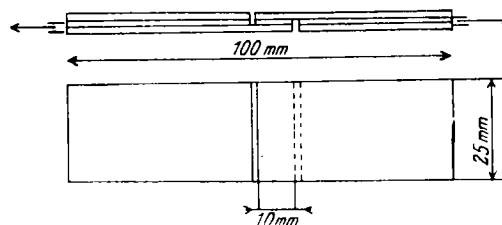


Abb. 4. Bestimmung der Bindefestigkeit des Caseinleimes an Sperrholz.

Probekörper entsprechend Abb. 4 herausgesägt werden⁸⁾. Die Stärke der einzelnen Furniere soll 1 mm nicht übersteigen, da sonst beim Scherversuch störende Biegemomente auftreten. Wie man aus Abb. 4 ersieht,

⁵⁾ Lieferbedingungen für Haut-, Leder-, Knochen- und Mischleim Nr. 093 A 2; Lieferbedingungen und Prüfverfahren für vegetabilische Leime, Klebstoffe und Bindemittel, Nr. 2804, Beuth-Verlag, Berlin 1928. Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Milchsäurecasein als Rohstoff Nr. 093 B und Lieferbedingungen und Prüfverfahren für pulverförmige Caseinkaltleime Nr. 093 D in Vorbereitung.

⁶⁾ M. Rudeloff, Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 36, 2 [1918]; 37, 33 [1919]. I. Stamer, Wirtschaftl. Technik 1929, 227.

⁷⁾ Vgl. z. B. O. Gerngroß, Leimprüfung I, Collegium 1928, 130; Leimprüfung II, Collegium 1929, 191; Ztschr. angew. Chem. 42, 968 [1929].

⁸⁾ Vgl. Schraivogel u. Dobberke, „Flugzeug-Sperrholz und seine Prüfung“, Luftfahrtforschung 3, 71 [1929]. O. Krämer, „Einfluß der Leimung auf die Güte von Flugzeug-Sperrholz“, ebenda 8, 62 [1930].

^{4a)} Vgl. dazu J. W. McBain u. W. B. Lee, Journ. physical Chem. 32, 1178 [1928].

ist in den Probestäben in einem Abstand von 10 mm auf beiden Seiten des Sperrholzes ein Einschnitt von 1 mm Breite angebracht, welcher je zwei Holzlagen durchtrennt. Es verbleibt somit eine Leimfläche von 10 mm Länge und 25 mm Breite für den Scherversuch. Die Forderung der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt für Flugzeugplatten, welche mit Casein- oder Blutalbuminleim hergestellt sind, beträgt 20 kg/cm² im trockenen und 10 kg/cm² im feuchten Zustande nach 48stündiger Lagerung unter Wasser.

Das hier geschilderte Prüfverfahren an Sperrholz diente auch zur Erprobung der im folgenden beschriebenen Filmverleimungen.

Obwohl die üblichen hier erwähnten Leime bei zweckentsprechender Wahl und sorgfältiger Anwendung den bisher gestellten Anforderungen genügen, besitzen sie unbestreitbare Nachteile. So bilden alle bisher gebräuchlichen aus Kohlehydraten oder Proteinen aufgebauten Leime einen ausgezeichneten Nährboden für Mikroorganismen. Daher faulen oder schimmeln sie sehr leicht in feuchtem Zustande. Ein anderer Nachteil ist die notwendige wässrige Zubereitung unmittelbar vor Gebrauch, wobei durch falsche Behandlung von seiten des Arbeitspersonals in den holzverarbeitenden Betrieben leicht eine Wertminderung erfolgen kann. Ein weiterer Mangel sämtlicher „nasser“ Verleimungsverfahren, vor allem bei großen Flächenverleimungen, wie in der Furnierleimerei und in der Sperrholzindustrie, besteht darin, daß verhältnismäßig große Mengen Wasser in das Holz hineingebracht werden. Bei dünnen Furnieren führt dies, wie man sich denken kann, besonders leicht zu Schwierigkeiten. Die in der Sperrholzindustrie gebrauchten Casein- und Blutalbuminleime enthalten nicht unwesentliche Mengen von Ätzalkalien, die eine gewisse Belästigung des Arbeitspersonals bedeuten. Auch die Verschmutzung von Räumlichkeiten und Maschinen durch die Leimlösungen wird als eine Unannehmlichkeit empfunden.

Aus diesen Gründen hat man versucht, trocken, mittels eines fertigen Klebstofffilmes, der unter Anwendung von Hitze und Druck schmilzt, zu verleimen.

Die erste derartige Verleimung dürfte mit der britischen Patentschrift 17 327 (1901) geoffenbart sein. In ihr wird bereits die Vereinigung zweier Flächen durch die unter Druck und Hitze erfolgende Anbringung einer dünnen Zwischenlage aus Gummiharz oder „any other material, which will melt“, beschrieben¹⁰⁾.

Von allen derartigen Verfahren dürfte bisher ein einziges in der holzverarbeitenden Industrie vorübergehend, und zwar auch nur in Amerika während des Krieges, eine gewisse praktische Bedeutung erlangt haben. Es bestand darin, daß dünnes Papier mit Blutalbumin und mit hygroskopischen Stoffen, wie Glycerin, Zuckersyrup u. dgl., bestrichen und nach dem Trocknen

zu einer Heißverleimung in der Sperrholzpresse gebraucht wurde¹¹⁾.

Neuerdings hat jedoch die Firma Th. Goldschmidt A.-G., Essen, einen Leimfilm auf den Markt gebracht, der in ernsthaften Wettbewerb mit Casein und Blutalbumin für die Sperrholzverleimung und mit den Warmleimen (Haut-, Leder- und Knochenleim) für Furnierzwecke getreten ist. Es handelt sich um einen 0,1 mm starken durchscheinenden, mit Kresolformaldehyd und einem Bindemittel durchtränkten Papierfilm. Der deutliche Kresolgeruch, der dem unverarbeiteten Film anhaftet, verliert sich im Sperrholz nach der Verarbeitung mit der Zeit, so daß er nicht stört. Für verschlossene Behältnisse zur Verpackung von Lebensmitteln, wie Teekisten, Margarinekübeln u. dgl., dürfte aber diese Sperrholzverleimung dennoch ausscheiden.

Der ursprünglich wasserlösliche Filmbeleg erleidet in der Sperrholzpresse zwischen den Furnieren unter der Hitze- und Druckeinwirkung den bekannten Bakelisierungsprozeß und bindet mit außerordentlicher Wasserfestigkeit ab. Die Verwendung von Bakeliteleim für Sperrholzfertigung ist nicht neu¹²⁾. Seine Sprödigkeit dürfte wohl der Anwendung im Wege gestanden haben. Die mit Tegofilm verleimten Furniere sind aber nicht weniger biegsam als die mit Caseinleim verbundenen.

Wir benutzen bei der Erprobung der Leimfilme, mit der wir uns seit längerer Zeit beschäftigen¹²⁾, eine Versuchspresse¹³⁾, die, wie man aus Abb. 5 sieht, mit einem Manometer für Druckmessung ausgestattet ist. Die Temperaturmessung erfolgt durch

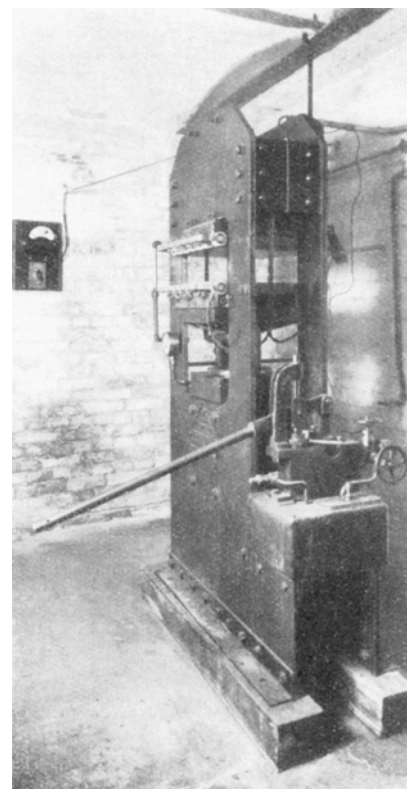


Abb. 5. Laboratoriumspresse mit elektrischer Beheizung und Wasserkühlung.

¹⁰⁾ Sponsler, Dunlap u. Henning, Amer. Pat. 1 336 262 (1920); vgl. auch T. R. Truax, „The Dry-Glue Method of Laying Veneers“, Veneer 24, 30 [1930].

¹¹⁾ O. Gerngroß, „Über Sperrholzleime“, Luftfahrtforschung 8, 56 [1930]. Amer. Pat. 1 299 747 (1919) (I. R. McClain) schützte bereits einen Bakeliteleimfilm der Westinghouse Electric and Manufacturing Co.

¹²⁾ Der Verfasser hatte Gelegenheit, auch eine größere Anzahl von Glutinleim-, Casein- und Albuminleimfilmen zu erproben. Die Festigkeiten der Verleimungen sind aber unbefriedigend, so daß das durchaus lösbar erscheinende Problem der Verleimung mit Eiweißfilmen bisher (Februar 1931) offenbar als nicht gelöst zu betrachten ist.

¹³⁾ Der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Berlin-Adlershof, die die Presse zur Verfügung stellte, ferner den Siemens-Plania-Werken und Herrn Dr. Birnbrauer von den Elektromotoren-Werken Ernst Roder, Berlin SO, die den Einbau der Heizung ermöglichten, sei an dieser Stelle bestens gedankt.

⁹⁾ Filmverleimungen, bei denen die verbindenden Folien mit Lösungsmitteln oder mit Klebstofflösungen angefeuchtet und mit oder ohne Hitze angepreßt werden, sind noch älteren Datums; vgl. z. B. Schweiz. Pat. 5927 aus dem Jahre 1894. Eine Kautschukzwischenfolie, die mit Gummilösung angefeuchtet wird, dient dort zur Verbindung von Schuhsohle und Brandsohle bzw. Schaft eines Lederschuhs. — In dasselbe Gebiet gehören auch einige der heute erst besondere Aktualität besitzenden Verfahren für die Herstellung von nicht splitternden Gläsern, sogenannten „Sicherheitsgläsern“ oder „Verbundgläsern“, bei denen ein klebender Film die Glasplatten verbindet, und die ebenfalls bereits vor Jahrzehnten erfunden wurden; vgl. z. B. D. R. P. 234 150 [1910]; Kunststoffe 1929, 122.

ein Pyrometer, das von der Presse entfernt angebracht ist, damit durch die Hitzeausstrahlung der Platten nicht falsche Meßresultate erhalten werden. Die 40×40 cm großen Preßplatten werden mit Silitstäben geheizt, welche uns von den Siemens-Plania-Werken kostenlos geliefert wurden.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, sind die Heizplatten mit je sechs parallelen Bohrungen für Wasserzu- und -abführung versehen, ferner mit je fünf danebenliegenden Bohrungen, welche die Silitstäbe enthalten. Eine Stromschiene bewirkt mit gut leitendem Draht die Stromüberführung auf die Silitstäbe, welche rasch auf 1000 bis 1400° gebracht werden können. Die recht

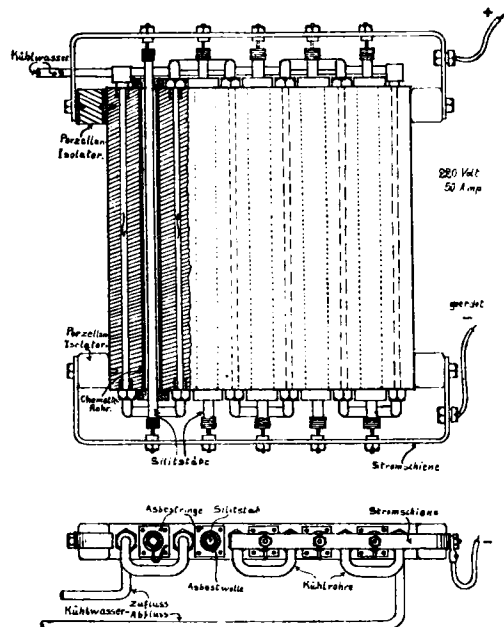


Abb. 6. Heizung (Silitstäbe) und Kühlung der Preßplatten.

große Presse kann so innerhalb 15 min von Zimmertemperatur auf 140° geheizt werden. Der Kraftbedarf beträgt pro Stunde bei wiederholtem Heizen der Versuchspresse und Abschrecken durch Zufuhr kalten Wassers 8 bis 9 kW. Trotz einer nunmehr sich bald über 1½ Jahre erstreckenden starken Inanspruchnahme der Presse haben wir bei dieser Beheizung bisher keinerlei Störungen zu verzeichnen gehabt.

Wir richteten unser Hauptaugenmerk auf die Leimfestigkeit der Fugen im trockenen und nassen Zustand und auf die Bedingungen (anzuwendende Leimdauer, Leimungstemperatur und Druck, Grenzen der zulässigen Holzfeuchtigkeit), unter welchen zuverlässige Leimungen zu erzielen sind. Wir untersuchten auch den

auftretenden Schwund bei den verschiedenen Leimungsverhältnissen, da ein zu großer Schwund bei dem nach Dicken gehandelten Sperrholz unerwünscht ist, ferner den Einfluß, der sich bei dem Aufenthalt des Filmes zwischen den Furnieren in der erwärmten Heizpresse vor dem Schließen der Presse bemerkbar macht, die Einwirkung von Mikroorganismen auf Tegofilm verleimte Sperrplatten im Vergleich zu casein- und albuminverleimten, den Einfluß der Alterung der Fuge und die Biegefähigkeit der Sperrplatten.

Daß die Anwendung relativ hoher Temperaturen, die bei der Bakeliteverleimung notwendig sind, die Festigkeit des Birken- und Kiefernholzes nicht beeinträchtigt — die erste Forderung bei der praktischen Anwendung des Bakelite-Leimfilmes —, sieht man aus Tabelle 1.

Tabelle 1.

Einfluß von Hitze und Druck auf die Zerreißfestigkeit längs
der Faser von Birken- und Kiefernurnieren.
Probestäbe 25 mm breit, 100 mm lang.

Holzart	Dicke der Probe- stäbe mm	Tem- peratur ° C	Preß- druck kg/cm ²	Zeitdauer der Ein- wirkung. Minuten	Zerreißfestigkeit in kg/cm ²	
					vor Erhitzung	nach Erhitzung
Birke	2	140	0	45	555	553
Birke	1,8	140	10	15	618	610
Kiefer	2	140	0	45	396	485
Kiefer	2	140	10	20	460	480

Die Prüfung auf Zerreißfestigkeit erfolgte nicht unmittelbar nach dem Erhitzen, sondern erst, nachdem die Hölzer 18 Stunden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 56% aufbewahrt worden waren.

Tabelle 2 enthält die Scherfestigkeitswerte, die nach der auf S. 232 dieser Abhandlung geschilderten Methode erprobt worden sind und den Schwund verschiedenster Tegofilm verleimter Holzarten.

Man sieht, wie bei allen Furnieren von festerer Holzstruktur, wie Birke, Buche, Kiefer, Erle und Ahorn, die Leinfestigkeiten ohne Ausnahme die Forderungen der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, nämlich von je 20 kg/cm² „trockener“ und 10 kg/cm² „nasser“ Scherfestigkeit, durchaus erfüllen. Bei den von uns geprüften anderen Holzarten trat fast stets bei der Prüfung ein Reißen im Holz auf, wie aus der prozentualen Angabe des Holzrisses in der Tabelle sichtbar ist, so daß die nicht befriedigenden Festigkeitszahlen nicht auf ungenügende Fugen-, sondern Holzfestigkeit zurückzuführen sind.

Table 2.

Scherfestigkeiten und Schwund von dreifach mit Tegofilm verleimten Birken-, Buchen-, Gaboon-, Kiefern-, Eichen-, Pappel-, Oregon-Pine-, Abachi-, Erlen-, Ahorn-Furnierplatten.

Holzart	Furnier- dicke in mm	geschält oder gemessert	Leimungs-			Furnier- feuchtigk. vor Ver- leimung in %	Scherfestigkeit in kg/cm ²		Holzriß in %		Schwund in %
			Dauer min	Temp. ° C	Druck kg/cm ²		trocken	naß	trocken	naß	
Birke	1	geschält	15	140	20	6	28	21	0	0	6
Birke	2	„	10	140	15	9	28	19	40	0	5
Buche, unged.	2	„	10	140	15	10	36	24	30	20	4
Buche, ged.	2	„	10	140	15	8	28	17	0	0	4
Gaboon	2	„	10	130	15	7	20	16	90	30	5
Kiefer	1	„	10	140	20	8,5	28	20	30	20	8
Kiefer	2	„	10	135	15	7	13	9	50	0	5
Eiche	0,75	gemessert	10	135	15	8,1	8,5	3,3	90	0	13
Pappel	2	geschält	10	135	15	6	15	12	100	100	5
Oregon Pine	1,6	„	10	135	15	8	17	18	100	100	14
Abachi	1,95	„	10	135	15	7	6	7	100	100	4,5
Erle	0,89	gemessert	10	135	15	6	21	19	100	0	3
Ahorn	1,5	„	10	135	15	7	20	11	100	100	4

Sehr wichtig ist bei der Tegofilm-Verleimung, daß ein gewisser Wassergehalt im Holz unerläßlich ist. Der Film selbst enthält, wie wir fanden, rund 7% Wasser. Sinkt nun der Wassergehalt des Holzes unter eine bestimmte Norm, die etwa bei 5% liegt, so scheint er nicht mehr für die Verflüssigung und Umsetzung der reagierenden Massen auszureichen, die für eine erfolgreiche Leimung notwendig sind. Andererseits wird bei einem zu hohen Wassergehalt, besonders bei Hölzern mit lockerer Struktur, offenbar der ursprünglich wasserlösliche Belag des Filmes, ehe noch Abbindung erfolgen kann, von der Feuchtigkeit aufgenommen und in die Tiefe des Holzes geführt.

Tabelle 3.
Einfluß der Holzfeuchtigkeit auf die Leimfestigkeit.

Nr.	Holzart	Furnier-Dicke in mm	Dauer min	Leimungs-		Feuchtig- keitsgehalt %	Scher- festigkeit kg/cm ²		Schwund %
				Temp. °C	Druck kg/cm ²		trocken	naß	
1	Birke . .	0,65	10	135	15	2,2	0	0	
2	" . .	0,65	10	135	15	2,9	0	0	
3	" . .	0,65	10	135	15	4,1	30	26	
4	" . .	0,65	10	135	15	4,3	24	15	
5	" . .	1	10	140	15	18	24	15	7
6	" . .	1	10	140	15	33	12	0	
7	Buche . .	1	10	135	15	2,9	0	0	
8	" . .	1	10	135	15	3,8	16	7	
9	" . .	1	10	135	15	4,3	22	12	
10	" . .	2	10	135	15	18	20	11	7
11	" . .	2	10	135	15	33	14	0	
12	Gaboon .	1,5	10	135	20	0,5	10	2	4
13	" . .	2	10	140	15	13	20	16	6
14	" . .	2	10	140	15	17	0	0	10
15	Kiefer .	1	10	135	20	0	0	0	4
16	" . .	1	10	140	12	10	26	10	5
17	" . .	2	10	140	15	18	7	3	10

So zeigt Tabelle 3, daß ein Wassergehalt bei Gaboon (Versuchsnummer 14) und Kiefer (Versuchsnummer 17) von 17 bis 18% bereits zu hoch ist, während er bei Buche (Nr. 10) und Birke (Nr. 5) noch nicht stört. Bei diesen Holzarten ist der zulässige Wassergehalt bei 30% (Nr. 6 und 11) auch bereits überschritten.

Um das Holz auf Feuchtigkeitswerte in dem besonders interessierenden Grenzgebiet zwischen 2 und 5% einzustellen, wurden die Furniere im Trockenschrank bei 100° auf etwa 2% Wassergehalt gebracht und dann in geschlossenen Exsikkatoren über Schwefelsäure-Wassergemischen, deren Wasserdampf-Tensionen bei verschiedenen Temperaturen bekannt sind, aufbewahrt. So gelang es, gut reproduzierbare Feuchtigkeitswerte in den angestrebten Grenzen zu erzielen. Man erkennt aus Tabelle 3 (Versuchsnummer 3 und 4), wie bei Birke von einem Wassergehalt von 4,1% an, bei Buche (Versuchsnummer 9) von 4,3% an, befriedigende Verleimungen erlangt werden, während bei geringeren Wassergehalten Versager eintreten. Auch bei Gaboon (Nr. 12) und Kiefer (Nr. 15) sehen wir das Versagen der Verleimung bei weitgehender Trocknung.

Die Untersuchung des Einflusses des Leimungsdruckes auf die Festigkeit der Fuge, die in Tabelle 4 zusammengestellt ist, zeigt, daß für eine gute Ausnutzung des Leimfilmes bei Birke wenigstens 10 kg/cm² Druck in der Presse erforderlich ist. Bei 8 kg/cm² ist die Festigkeit noch annehmbar, aber gegen die bei 10 kg erzielte bereits erheblich verringert. Eine Erhöhung des spezifischen Druckes auf 50 bis 100 kg steigert die Scherfestigkeit des trockenen Sperrholzes bis auf 50 kg/cm², besonders bei Anwendung von zwei Filnlagen. Diese Vergütung des

Werkstoffes wird mit einem starken Schwund der Dicke erkauft. Das Holz hält eine derartige starke Druckbeanspruchung gut aus, denn eine auf diese Weise bei 110 kg spezifischem Druck verleimte Triplex-Sperrplatte

Tabelle 4.

Einfluß des Leimungsdruckes auf die Leimfestigkeit von dreifach Tegofilm verleimten Birkenfurnieren. (Furnierdicke 1,5 mm, Furnierfeuchtigkeit 8,3%, Leimungstemperatur 135°, Dauer 10 min.)

Nr.	Leimungsdruck kg/cm ²	Schwund in %	Holzfeuchtigkeit b. trockenem Scherversuch	Scherfestigkeit kg/cm ²		Bemerkung
				trocken	naß	
1	8	4	9	16	12	
2	10	4	6,1	23,5	15,2	
3	15	6	6,4	27	17,6	
4	30	7	6	30,8	20	
5	50,7	25	6	42,1	21,4	
6	75	42	6	48	25	
7	102	40	6	34,7	21,6	
8	150	46	6	41	23	
9	300	47	6,5	43	19,5	Verleimung ge-
10	500	48	6,5	50	17,7	schah mit doppelt. Filnlagen. Leim schlug durch.

von 2,92 mm Dicke zeigte längs der Faser der Außenfurniere eine Zugfestigkeit von 1740 kg/cm².

Bezüglich der Leimungstemperatur ergibt sich aus Tabelle 5, daß bei 120° nicht mehr die großen

Tabelle 5.

Einfluß der Temperatur auf die Tegofilm-Verleimung.

Holzart	Furnier-		Leimungs-		Scherfestigkeit		
	Dicke mm	Feuchtig- keit in %	Dauer m'n	Temp. °C	Druck kg/cm ²	trocken kg/cm ²	naß kg/cm ²
Birke	1	7	10	120	20	25	10
Birke	1	6,5	10	145	20	32	27
Buche, ged. .	1	7	10	120	20	24	7
Kiefer	1	8,5	10	120	20	24	7

Wasserfestigkeiten erreicht werden, welche diese Filmverleimung auszeichnen. Es empfiehlt sich also, eine Temperatur von 130 bis 140° anzuwenden.

Für manche Arten von Sperrholz, so für Flugzeugplatten, ist eine hohe Biegefähigkeit erforderlich, vor allem auch in dem Sinne, daß die Festigkeit der Fuge durch die auftretenden Spannungen beim Verbiegen nicht leidet. Zur Untersuchung auf Biegefähigkeit (Tabelle 6), wurden 20 mm breite Streifen aus den Sperrplatten ausgeschnitten und vorsichtig um verschiedene zylindrische Holzmodelle abnehmenden Halbmessers, also zunehmender Krümmung der Oberfläche, herumgebogen. Der Biegeradius, ausgedrückt in dem Vielfachen der Sperrholzdicke, bei dem Bruch erfolgt, wird Bruchbiegeradius genannt. Auf der Versuchspresse verleimte Birken-, Pappel- und Gaboon-Furnierplatten, die nach der Verleimung zur Annahme eines normalen Feuchtigkeitsgehaltes bei einer durchschnittlichen relativen Luftfeuchtigkeit von 50% drei Tage aufbewahrt waren, wurden

Tabelle 6.

Leimfestigkeit vor und nach dem Biegen längs der Faser von dreifach Tegofilm verleimten Furnierplatten um einen Biegeradius der 35- bis 40fachen Sperrholzdicke. Breite des Probestabes 20 mm.

Holzart	Aufbau der Furnierplatten	Dicke der Platten mm	Holzfeuchtigkeit in % beim Zerreißen	Scherfestigkeiten kg/cm ²		Scherfestigkeiten kg/cm ²	
				vor	nach Biegung	vor	nach Biegung
Birke	0,65×0,65×0,65	1,8	7	24	22	16	17
Pappel	0,6×1,0×0,6	1,9	5,6	15	18	8,5	10,8
Gaboon	0,9×0,9×0,9	2,5	7,8	25	27	16	24

längs der Faserrichtung mehrmals um einen Biegehalbmesser, der das 35–40-fache der Sperrholzdicke betrug, gebogen und dann trocken und naß zerissen. Dabei zeigte sich, daß die Werte nach der Biegung eher höher als tiefer lagen. Dieses etwas paradoxe Ergebnis ist dadurch zu erklären, daß eine Anzahl der Probestäbe die Biegebeanspruchung nicht aushielten, so daß nur eine „Auslese der Besten“ zur Prüfung gelangte. Jedenfalls ist so viel aus Tabelle 6 zu ersehen, daß die Tegofilm-Verleimung durch eine für eine Bakelite-Verleimung überraschende Biegefähigkeit und Elastizität ausgezeichnet ist.

Von großer Wichtigkeit ist die Feststellung, daß bei einer regelmäßigen, sich jetzt bereits über 11 Monate erstreckenden Prüfung der Sperrholzfugen sich Alterungserscheinungen durch Nachlassen der Leimfestigkeit nicht bemerkbar machen.

Bemerkenswert ist auch die Widerstandsfähigkeit der Bakelite- und auch der im folgenden beschriebenen Acetylcellulosefilm-Verleimungen gegen Mikroorganismen im Vergleich zu Casein- und Albumin-Verleimungen.

Eine größere Anzahl der mit den vier verschiedenen Leimen in der Laboratoriumspresse gefertigten Furnierplatten wurde, zwischen Komposterde gepackt, 1 m tief in weiches, gründlich mit einer Gießkanne durchfeuchtetes Erdreich im Freien gelagert und 1 Monat lang in einer regnerischen Periode des Frühjahrs 1930 in der Grube belassen. Während nach dieser Zeit die mit den Eiweißleimen verbundenen Platten schon beim Ausgraben auseinanderfielen, waren die mit Bakelitefilm und auch die mit Cellonfilm verleimten Platten intakt geblieben und zeigten unmittelbar nach dem Ausgraben im feuchten Zustande Scherfestigkeiten der Fugen von 7–9 kg/cm² und nach dem Trocknen an der Luft solche von 18 bis 23 kg/cm².

Es stellte sich dabei übrigens auch heraus, daß diese Verleimung eine gewisse Konservierung des Holzes bedeutet. Insbesondere die dünneren Platten unterschieden sich von den mit Casein und Albumin verleimten dadurch, daß ihre Außenfurniere im Gegensatz zu den letzteren, welche Verfärbungen infolge der Tätigkeit von Mikroorganismen aufwiesen, glatt und rein geblieben waren. Dies traf besonders für die mit Tegofilm verleimten Platten zu, die unter Anwendung hoher Drucke und mehrerer Filmschichten verleimt worden waren. (Vgl. Tabelle 4, Vers.-Nr. 9 u. 10, S. 235.)

Ein Umstand ist bei der Bakelitefilm-Verleimung zu beachten. Bei der Beschickung der heißen, viele

Etagen enthaltenden Sperrholzpressen mit Zulagen und Furnieren samt zwischengelegten Filmen besteht die Gefahr, daß eine vorzeitige Bakelisierung unter Verlust der Klebkraft erfolgt, ehe die Presse mit hinreichendem Druck geschlossen ist. Die diesbezüglichen für den Betrieb zu beachtenden Verhältnisse hängen vor allem von der Furnierfeuchtigkeit und Dicke, der Luftfeuchtigkeit, der Größe und der mehr oder minder weiten Öffnung der Presse beim Beschicken ab. Bei Versuchen in der Laboratoriumspresse zeigte es sich, daß z. B. bei dreifach zu verleimenden Birkenfurnieren von 1 mm Stärke bei einer Temperatur von 140°, einer senkrechten Entfernung der Preßplatten von 10 mm und einem Offenhalten der Presse von sechs Minuten vor dem Schließen keine wesentliche Beeinflussung der Leimfestigkeit zu verzeichnen war. Wurde jedoch unter den gleichen Bedingungen die Presse erst nach zehn Minuten unter Druck geschlossen, so trat eine Leimung überhaupt nicht mehr ein.

Neben dieser Bakelitefilm-Verleimung bietet eine in unserem Laboratorium studierte Verleimung mit Acetylcellulosefilmen Interesse. Es muß aber bemerkt werden, daß Bakelite-Verleimung mit Tegofilm bereits im Großen betriebsmäßig durchgeführt wird, während die von uns geprüften Acetylcellulosefilme der Cellon-Werke, Dr. A. Eichengrün, Charlottenburg, die, wie sich aus dem Folgenden ergibt, gleichfalls gute Ergebnisse liefern, noch keine regelmäßige Fabrikation aufweisen können.

Die Acetylcellulose wird vorläufig ohne Papierträger benutzt. Sie enthält zur Herabsetzung des Erweichungs- bzw. Schmelzpunktes „Weichmachungsmittel“. Die Abbindung erfolgt nicht wie beim Tegofilm durch die bei höherer Temperatur verlaufende chemische Umsetzung, die Bakelisierung, sondern einfach durch Schmelzen, teilweise Verdunstung des Lösungsmittels und Wiedererstarren. Das anzustrebende Ziel bei diesen Filmverleimungsversuchen war, mit möglichst niedriger Temperatur und mit dünnen Folien auszukommen, da einerseits die Fabrikation dünner Folien einfacher ist und andererseits die Acetylcellulose selber einen verhältnismäßig hohen Materialpreis besitzt.

Tabelle 7 zeigt, daß der Cellonfilm bei einer Leimungstemperatur von 120° bereits gute Ergebnisse liefert.

Tabelle 7.

Leimfestigkeiten verschiedener Cellonfilm verleimter Birkenfurnierplatten. Furnierstärke 1,5 mm, Leimungsdauer 10 min., Leimungsdruck 15 kg/cm².

Bezeichnung des Filmes	Dicke des Filmes in mm	Leimungstemperatur 120 ⁰		Leimungstemperatur 135 ⁰		Bemerkungen
		Scherfestigkeit kg/cm ²		Scherfestigkeit kg/cm ²		
		trocken	naß	trocken	naß	
S 1073a/3	0,18	34	18	35	19	} 120 ⁰ Leimungstemperatur genügt
S 1073a/4	0,19—0,2	29	11	29	11,5	
1304	0,07	28,5	11	29,5	11	} 120 ⁰ Leimungstemperatur genügt nicht
1305	0,07	6	0	27,5	11	
1306	0,09	24	8,5	29	13	

Tabelle 8.

Einfluß der Furnierfeuchtigkeit auf die Cellonverleimung.

Bezeichnung der Furniere in mm	Bezeichnung des Films und Stärke in mm	Leimungs-		Furnierfeuchtigkeit in %	Scherfestigkeit kg/cm ²		Bemerkungen
		Dauer min	Temp. °C		trocken	naß	
Birke 0,6×0,6×0,6	1073a : 0,07	5	125	20	0,0	26	Holz 26 h bei 105° getrocknet
Buche 0,6×0,6×0,6	1073a : 0,07	5	125	20	0,0	31	
Birke 1,5×1,5×1,5	1304 : 0,07	10	125	15	0,4	29	
Birke 1,5×1,5×1,5	1304 : 0,07	10	125	15	14	27	
Birke 1,5×1,5×1,5	1304 : 0,07	10	125	15	27	17	
Buche 2,0×2,0×2,0	1073a : 0,18	10	125	15	36	27	Blasenbildungen

Wie aus Tabelle 8 zu erkennen ist, ist die Cellonfilm-Verleimung im Gegensatz zu der Tegofilm-Verleimung weitgehend unabhängig vom Wassergehalt der Furniere, der nach unten den Wert von 0 erreichen darf. Da die Acetylcellulose in Wasser unlöslich ist, wird sie nicht wie der Tegofilmbelag vom Wasser fortgenommen. Aus diesem Grund scheint ein abnorm

Tabelle 9.

Biegefähigkeit und Leimfestigkeit nach Biegung. Verleimung mit Cellonfilm Nr. 1073 a von 0,07 mm Stärke. Leimungsdauer 5 min. Temperatur 120–125°. Druck 20 kg/cm². Probestäbe 20 mm breit, 200 mm lang. Anfangsbiegeradius 60 mm.

Holzart	Sperrholzdicke mm	Bruchbiegeradius		Scherfestigkeit kg/cm ²			
		längs der Faser	quer der Faser	vor Biegung		nach Biegung	
Birke 0,48×0,48×0,48	1,31	20 mm (15 faches d. Sperrholzdicke)	10 mm (7,5 faches d. Sperrholzdicke noch nicht gebr.)	33,7	18,1	33,5	17,0
		30 mm (15 faches d. Sperrholzdicke)	10 mm (5,5 faches d. Sperrholzdicke)	34	20,8	34	20,3

hoher Wassergehalt der Furniere nur dann zu stören, wenn durch die Erhitzung über 100° Blasenbildung auftritt.

Wie zu erwarten, sind die mit Acetylcellulosefilmen verleimten Platten durch besonders gute elastische Eigenschaften ausgezeichnet (vgl. Tabelle 9). Die Prüfung (vgl. S. 235) erfolgte an Birken- und Buchenfurnieren nach fünftägiger Lagerung der verleimten Platten.

Im allgemeinen sei zum Schluß bemerkt, daß die Filmverleimungen ohne Frage bei genauer Einhaltung, also laufender Kontrolle der geschilderten Bedingungen, bedeutende Vorteile bieten. Sie erfordern aber auch größere Ebenheit und Gleichmäßigkeit der Oberfläche der Preßplatten und Gleichmäßigkeit der Beheizung in allen ihren Teilen, als dies bei Naßverleimungen der Fall ist. —

Den Herren Dr. Heidrich, Dr. Wiemann und Dr. Graf Triangi bin ich für die Durchführung der Versuche, von denen nur ein kleiner Teil hier veröffentlicht werden konnte, zu bestem Dank verpflichtet.

[A. 22.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur colorimetrischen Wolframbestimmung.

Von Dr. G. HEYNE,

Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.

(Eingeg. 9. Februar 1931.)

Zur Bestimmung von Wolframmengen von der Größenanordnung von 0,1 mg sind die bisher vorgeschlagenen Arbeitsweisen¹⁾ wenn überhaupt, so nur mit Schwierigkeit zu verwenden.

Möglichkeiten zu einem einfachen colorimetrischen Bestimmungsverfahren boten sich einerseits in den Farbreaktionen, die Wolframate, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Phenolen, zumal Phenol und Hydrochinon, geben²⁾, andererseits in der Färbung von Wolframsäure mit Rhodamin B³⁾. Die erste dieser Reaktionen ist inzwischen von de Boer zur quantitativen Untersuchung von Glühlampenbeschlägen verwendet worden⁴⁾, ohne daß er die Analysenmethode eingehender beschrieben hat. Die Rhodaminmethode ist, soweit sich feststellen ließ, nur qualitativ verwertet. Vor kurzem hat auch A. Petrowski eine colorimetrische Wolframbestimmung, beruhend auf der Rotfärbung phosphorsäurehaltiger Wolframlösung durch metallisches Blei, beschrieben⁵⁾.

Es sollen hier nur die eigene Arbeitsweise und Erfahrungen mit der Hydrochinon- und Rhodaminmethode geschildert werden.

Um die Hydrochinonfärbung hervorzurufen, wird die Wolframsäure, die z. B. in stark verdünnter ammoniakalischer Lösung vorliegt, mit einer gemessenen kleinen Menge Kalilauge (0,5 cm³ 10%iger Lösung) versetzt, ein-

gedampft und mit 0,55 cm³ konzentrierter Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt. Färbt sie sich dabei braun, so wird sie durch einige Körnchen Kaliumpersulfat entfärbt. Nach diesem Zusatz muß weiter erhitzt werden, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, also das Persulfat sich völlig zersetzt hat. Die wasserhelle Lösung von Wolframsäure in Schwefelsäure läßt man im Exsikkator völlig erkalten und versetzt sie dann mit 1 cm³ Hydrochinon-schwefelsäure (10 g Hydrochinon auf 100 cm³ konzentrierte Schwefelsäure), rührt um und bringt sie in ein Glasröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen (Dmr. 12 mm, Länge 60 mm). Je nach der vorhandenen Menge Wolfram wird bei dem Hydrochinonzusatz die Lösung mehr oder weniger rot. Im allgemeinen steht ein Colorimeter mit schwefelsäurefestem Aufnahmegefäß nicht zur Verfügung. Will man also aus dieser Rotfärbung zahlenmäßig das Wolfram ermitteln, so muß man die durch bekannte Mengen Wolfram hervorgerufenen Färbungen in gleichen Glasröhrchen mit der Analysenlösung vergleichen. Für die Vergleichslösung werden 63 mg WO₃ in 25 cm³ 10%iger Kalilauge gelöst, zur Trockne gedampft, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in einen 50-cm³-Meßkolben überführt und mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Marke angefüllt. 1 cm³ dieser Lösung enthält 1 mg W. Davon werden abgestufte Mengen von 0,02 bis 0,1 cm³ in Glasröhrchen, wie oben beschrieben, gebracht, mit einer Lösung von Kaliumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure (16 g K₂SO₄ in konzentrierter H₂SO₄ gelöst und mit der gleichen Säure zu 100 cm³ aufgefüllt) auf 0,5 cm³ ergänzt⁶⁾ und mit je 1 cm³ Hydrochinonschwefelsäure versetzt.

Die gefärbten Lösungen werden im durchfallenden Lichte verglichen (sie halten sich etwa einen Tag). Die

⁶⁾ Der Zusatz von Schwefelsäure ist hier etwas knapper bemessen als bei der Analysenlösung, da bei dieser mit einem geringen Verlust beim Abrauchen gerechnet werden muß.

¹⁾ Zusammengestellt in A. Rüdigs: Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. II, S. 184, Bern 1913, und R. B. Moore: Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, S. 128–132. Übersetzt von H. Eckstein, Lpz. 1927.

²⁾ M. E. Defacqz, Compt. rend. Acad. Sciences 123, 308–310 [1896]; s. a. R. D. Hall u. E. F. Smith, Proceed. Amer. Phil. Soc. 44, 177 [1905].

³⁾ E. Egrive, Ztschr. analyt. Chem. 70, 400–403 [1927].

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 979–983 [1929].

⁵⁾ Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti 7, 905–907 [1930], durch Chem. Ztbl. 1930, II, Bd. 101, S. 2924.