

Die Porengrößenverteilung wird als direkte Charakteristik des Steines bezeichnet, während sich die Kornverteilung ändern kann.

TH. HAASE, Freiberg/Sachsen: *Die Bildsamkeit plastischer keramischer Massen.*

Vortr. betont, daß man in der Keramik richtiger nicht von Plastizität sondern von Bildsamkeit spricht. Die Bildsamkeit B entspricht physikalisch dem Verhältnis Zerreißfestigkeit (σ_z) zur Viskosität η , $B \sim \frac{\sigma_z}{\eta}$ wobei die Viskosität einen Schwellenwert besitzen muß.

An Hand von Tonzylindern, die im Pfefferkornschen Apparat schnell und langsam deformiert wurden, ist demonstriert worden, daß das Bild von der Bewegung der Masseteilchen bei schnellerer Verformung sich grundsätzlich anders gestaltet als die Fließstruktur bei langsamer Formgebung. Ersteres ähnelt dem Fließbild einer rein viscosen Flüssigkeit — die parallelen Strukturlinien bleiben nach der schnellen Verformung parallel —, während langsame Fließbewegung an das Verhalten spröder Körper erinnert — anfangs parallele Strukturlinien bauchen sich nach der langsamen Verformung aus. Dies wird durch die Verringerung der Viskosität plastischer Massen mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle bedingt, die mit Hilfe eines eigens für diesen Zweck konstruierten Masseviscosimeters experimentell belegt wird. Die Viskosität als Funktion der Verformungsgeschwindigkeit ergibt eine stark abfallende Hyperbel.

Bei höherer Deformationsgeschwindigkeit nähert sich der Fließvorgang immer mehr dem Zustand des stetigen laminaren Fließens idealer Flüssigkeiten. „Strukturen“, das Kennzeichen der langsamen Fließbewegung, verschwinden bei hoher Geschwindigkeit; d. h. ein Schlagen der Masse führt zu ihrer Homogenisierung.

A. DIETZEL und B. DHEKNE, Würzburg: *Untersuchungen an rehydratisiertem Metakaolin.*

Amberger-Kaolin wurde bei verschiedenen Temperaturen geblüht und der erhaltene Metakaolin hydrothermal unter verschiedenen Bedingungen rehydratisiert. Bei der Rehydratation bildete sich nicht mehr genau dasselbe Ausgangsprodukt Kaolinit zurück, sondern ein Fireclay-Typ. Der rehydratisierte Kaolin ist wesentlich feinkörniger als das Ausgangsmaterial und auch bei gleicher Korngröße erheblich plastischer.

Nach IR-Untersuchungen kehrt das Wasser nach der Rehydratation zum Teil nicht mehr an seinen ursprünglichen Platz zurück, sondern wird anders gebunden. Die Änderungen des p_H -Wertes bei Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure zu aus solchem Material hergestellten Schlickern ergab, daß sich sowohl der reine Kaolinit als auch das rehydratisierte Material wie eine zweibasische Säure verhält, wenn man für den Ablauf der Reaktion zwei Tage Zeit läßt. Bei kurzzeitiger Titration verhält er sich wie eine einbasische Säure.

KARL ZIMMERMANN, Höhr-Grenzhausen: *Reduktionsglasuren.*

Kupferrote Glasuren lassen sich mit Hilfe von SiC, besser von Si und Al, in reduzierendem und auch in oxydierendem Brand herstellen. Die Reduktion von TiO_2 in Glasuren führt zu blauen oder blaugelblichen Farbtönen.

Bei verschiedenen Glasuren, die im reduzierenden Brand des Salzofens entstanden sind, auf die also außer der Reduktion auch die bei der Zersetzung von NaCl entstehenden Dämpfe einwirkten, wurde beobachtet, daß ein großer Teil der färbenden Oxyde als Chloride entweichen, und daß bei TiO_2 -haltigen und bei mit MnO_2 -übersättigten Glasuren eine starke Neigung zu Kristallbildungen besteht. [VB 825]

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

Garmisch-Partenkirchen, vom 26.—29. Jnni 1956

Aus den Vorträgen¹⁾:

G. JAYME, L. KOHLER und W. HAAS, Darmstadt: *Eigenschaften von Fichten-Sulfatzellstoffen im biologischen Erhaltungszustand.*

Wasserstoffbrücken, die beim Trocknen entstehen, bedingen den Rückgang der Reaktionsfähigkeit und die Minderung des Wasserückhaltevermögens verhornter Zellstoffe. Es wurde der Einfluß der Holztrocknung auf die Zellstoffeigenschaften untersucht. Fichtenholz wurde in waldfrischem, in getrocknetem und in getrocknetem und wieder aufgequollenen Zustand nach dem Sulfat-Verfahren aufgeschlossen. Charakteristische Unterschiede im Wasserückhaltevermögen und besonders in den mechanischen Eigenschaften bestätigen, daß schon die Trocknung das Holz irreversibel verändert. So ergab waldfrisches Holz Zellstoffe, die im ungemahlene Zustand Weiterreißfestigkeiten von 440 cmg/cm und Falzzahlen von 28000 aufwiesen. Durch die Mahlung sinken diese Werte ab. Zellstoffe aus abgelagertem Holz dagegen besaßen nur eine Weiterreißfestigkeit von 280 cmg/cm. Während der Mahlung verliert Zellstoff aus waldfrischem Holz seine besonderen Eigenschaften. Ebenso wirkt die Trocknung schädlich, während die Bleiche die extrem hohen Festigkeitswerte dieser Zellstoffe „im biologischen Erhaltungszustand“ ungeändert läßt. Hervorzuheben ist auch, wie sich die Festigkeiten während der Mahlung entwickeln: Bei den „normalen“ Zellstoffen steigt die Falzzahl während der Mahlung an. Bei Zellstoffen „im biologischen Erhaltungszustand“ fällt die Falzzahl zu Beginn der Mahlung stark ab, um dann erst bei höheren Mahlgraden wieder zu zunehmen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die beim Aufschluß isolierten Mikrofibrillen noch genau so bindungsfreudig wie in nativem Zustand vorliegen.

G. JAYME und G. HUNGER, Darmstadt: *Neue Erkenntnisse durch elektronenoptische Untersuchung von Zellstoffen.*

Wird der Holzverband durch Chemikalien aufgehoben, so können die Zellen und Mikrofibrillen Bewegungen ausführen, die ihnen vorher nicht möglich waren. Wenn die Mikrofibrillen nahe genug aneinanderrücken, bilden sich Wasserstoff-Brücken; sie legen sich zu größeren Strängen zusammen, wodurch die reaktionsfähige Oberfläche verkleinert wird. Diese Verhornung kann durch irgendeinen Reiz, sei er chemisch, mechanisch oder kolloid-chemisch ausgelöst werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen z. B., daß sich an den Hoftüpfelmembranen getrockneter Zellstoffe Risse und Perforationen ausbilden, während sich gleichzeitig die Fibrillen der Membranen zu Strängen zu-

sammenziehen. Es entsteht so eine netzartige Struktur der Membranen. Auch die Mikrofibrillen sich berührender Fasern reagieren miteinander. Die Fasern haften aneinander und bilden ein Blatt, dessen Festigkeiten von der Anzahl und der Art der Vernetzungsstellen abhängt. Für das Mahlverhalten eines Stoffes ist auch bedeutsam, bis zu welchem Grad Mikrofibrillen in den tieferliegenden Zellschichten miteinander reagiert haben. Elektronenmikroskopische Aufnahmen gemahlener Stoffe zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen Sulfit- und Sulfat-Zellstoffen. Von dem Bilde eines unter üblichen Bedingungen gewonnenen Sulfat-Zellstoffs weicht aber das eines Sulfat-Zellstoffs „im biologischen Erhaltungszustand“ deutlich ab. Da dieser nie bis zur Blattbildung getrocknet wurde, also keine starke Verhornung eintrat, zeigt er bei verschiedenen Mahlgraden Bilder, die denen eines Sulfit-Zellstoffs ähneln.

H. SADLER und O. TRANTINA, Wien: *Alkali-Löslichkeit und papiertechnische Eigenschaften von gebleichten Sulfit-Zellstoffen.*

Von den bei drei Temperaturen verschieden lange Zeit gekochten und anschließend mit Natriumchlorit delignifizierten Zellstoffen wurden u. a. die Festigkeitswerte bei einem Mahlgrad von 60°SR, die Mahldauer bis zu diesem Mahlgrad und die Löslichkeiten in 10- und 18%iger Natronlauge sowie der β -Cellulose-Anteil bestimmt. Überschreitet die Fertigmahltemperatur eine Schwelle bei 125–130°C, so sinken Mahldauer und Festigkeiten mit länger werdender Fertigmahlzeit wesentlich ab. Nur bei darunter liegenden Temperaturen können Zellstoffe mit leichter Mahlbarkeit und hoher Festigkeit erhalten werden. Dem entspricht die Alkali-Löslichkeit, insbes. der β -Gehalt. Die β -Werte liegen zwischen 1 und 13%; wenn leichte Mahlbarkeit und hohe Festigkeit zusammentreffen, liegt der β -Wert unter 1,5%. Zwischen der Differenz der Löslichkeit in 10- und 18%iger Lauge und dem β -Wert mit 10%iger Lauge wurde eine lineare Beziehung gefunden. Die Neigung der Geraden kann als Maß für den β -Wert angenommen werden. Während bei den Kunstfasernstoffen, als Beispiel weit herabgekochter Stoffe, die Neigung der Geraden sehr deutlich ist, kann bei pergamentierfähigen Stoffen die Löslichkeit in 10- und 18%iger Natronlauge gleich sein, was auf das Fehlen der β -Cellulose zurückzuführen ist.

H. DOLMETSCH, Neumünster: *Optische Beobachtungen bei der Auflösung und Fraktionierung der Cellulose.*

Beim Einengen hochverdünnter Lösungen von Cellulose entstehen Fibrillen-ähnliche, perlschnurartige Gebilde, die sich gut im Lichtmikroskop beobachten lassen. Die Länge der Ketten entspricht direkt der Viskosität der Lösungen, aus der sie

¹⁾ Weitere Vortragsreferate zu vorwiegend technischen Themen erscheinen in der Chemie-Ingenieur-Technik.

stammen, und scheint bei allen abbaufreien Umsetzungen gleich zu bleiben. Irgendwelche Wachstumsvorgänge wurden nicht beobachtet. Man kann diese Erscheinungen verschieden deuten.

1.) Es handelt sich um Fibrillen. Die Cellulose liegt in der Lösung schon in dieser fibrillären Verteilung vor. Doch besitzen diese Fibrillen den gleichen Brechungskoeffizienten wie das Lösungsmittel, so daß sie nicht wahrnehmbar sind.

2.) Es handelt sich um Sekundärgebilde die erst beim Wegtrocknen des Lösungsmittels durch Koagulation entstehen. Dagegen spricht, daß die Länge der Gebilde direkt mit der Viscosität zusammenhängt und daß man kürzere Teilchen nach dem Trocknen wiederfindet, wenn man vor der Herstellung der hochverdünnten Cellulose-Lösung die Cellulose-Faser durch Zerschneiden gekürzt hat.

3.) Es handelt sich um wirkliche Fibrillen, die unaufgelöst geblieben waren und nur einen kleinen Bruchteil der gelösten Cellulose darstellen. Weitere Analogien zwischen nativen Fibrillen und den kettenartigen beim Trocknen entstehenden Gebilden wurden elektronenmikroskopisch beobachtet, z. B. ihr Aufbau aus gleichlaufenden Grundfibrillen und ihre Entstehung aus dem Schnitt der regelmäßigen Grundfibrillenbündel mit der periodischen Querstruktur. Für eine Längsspaltbarkeit der Grundfibrillen oder die Existenz noch kleinerer Bruchstücke finden sich keinerlei Anhaltspunkte. Die bevorzugten Kettenlängen im Verteilungsdiagramm kann man aus der Periode besonders tiefer Einschnitte erklären, die im Quellungsbild der abgebauten Fasern auftreten, und die entweder besonders leicht lockerbar angelegten schraubenförmig verlaufenden Querzonen entsprechen oder durch die Spannungsverhältnisse im Verlauf der Quellung aufgerissen werden.

W. KOBLITZ und H. KIESSIG, Köln-Weidenpesch: *Tauchlaugenkonzentration, Röntgendiagramme der Natron-Cellulose I und des Cellulose-Xanthogenats sowie der Lösungszustand der Viscose in ihrer Beziehung zueinander.*

Bei der Umsetzung von Natron-Cellulose I mit Schwefelkohlenstoff tritt der Schwefelkohlenstoff bei der Xanthogenat-Bildung zwischen die Schichtebenen (101) ein und weitet diese nach Maßgabe der eingelagerten Menge auf. Diese Gitteraufweitung ist neben der Bildung von Xanthogenat-Gruppen für den Lösungszustand der Viscose von Bedeutung. Als Maß für den Lösungszustand der Viscose wurden Viscosität und Filtrationsfähigkeit benützt. Mit zunehmender Tauchlaugenkonzentration im Bereich von 12–21,5 Gew.% NaOH nimmt der Netzebenenabstand des gebildeten Xanthogenats ab. Wie das Röntgendiagramm der Natron-Cellulose zeigt, muß man bei der Untersuchung des Einflusses der Tauchlaugenkonzentration auf den Lösungszustand der Viscose vom mercerisierten Zellstoff ausgehen. Das Maximum der Löslichkeit des Cellulose-Xanthogenats in Abhängigkeit von der Tauchlaugenkonzentration wird als Überlagerung von zwei Kenngrößen gedeutet, die sich mit der Tauchlaugenkonzentration ändern. Diese sind die sich bildende Natron-Cellulose I und der Wert der Gitteraufweitung dA_1 , der mit zunehmender Tauchlaugenkonzentration abnimmt. Hängt der Lösungszustand nur von diesen zwei Kenngrößen ab, so muß man annehmen, daß bei Tauchlaugenkonzentrationen ab 14% NaOH aufwärts die vollständige Ausbildung des Gitters der Natron-Cellulose I hauptsächlich verantwortlich für die Verbesserung des Lösungszustandes ist, während die ab 16% NaOH eintretende Verschlechterung des Lösungszustandes der Abnahme von dA_1 zuzuschreiben ist. Die Änderung von dA_1 mit der Tauchlaugenkonzentration läßt sich aus der Änderung des Quellwassers der Natron-Cellulose I berechnen. [VB 823]

Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München

11. Wissenschaftliche Arbeitstagung 2. bis 4. Juli 1956

Aus den Vorträgen¹⁾:

R. HEISS, München: *Über die Beeinflussung der Viscosität von Schokoladenmassen.*

Schokoladenmassen sind pseudoplastische Körper und deshalb ist eine Extrapolation der Fließfestigkeit im allgemeinen nicht zulässig. Sie können je nach Rezeptur und Vorbehandlung rheopexe oder thixotrope Eigenschaften aufweisen. Planmäßige Messungen über Einfluß der Temperatur, Standzeit, Lecithingehalt, Conchierzeit usw., zeigten die überragende Bedeutung, welche die Art der Wasserbindung auf das Fließverhalten ausübt.

E. HANSEN, Hannover: *Methodik des Einsatzes mikroskopischer Verfahren zur Untersuchung von Schokolade.*

Eine vom Votr. entwickelte Technik erlaubt es, die mikroskopische Struktur von Schokoladenerzeugnissen sichtbar zu machen. Kakaobutter und Zucker werden polarisationsoptisch oder durch Anfärbung des Fettes mit Sudan III sichtbar gemacht. Man erkennt aus Mikroaufnahmen, daß der Zucker in Schokoladenerzeugnissen in eine Fettgrundmasse eingebettet ist.

Auch die Verwendung von Milch kann färberisch (Fast Green) nachgewiesen werden. Walzen- und Sprühmilchaggregat, Crumb Milk oder Kondensmilch sind so darstellbar und unterscheidbar.

Zum qualitativen Nachweis einer Verfälschung von Kakaoderzeugnissen mit Kakaoschalen lassen sich die diesem Gewebe zugehörigen Schleimzellen, Steinzellen und Spiralgefäße heranziehen. Da Spiralgefäße im Pflanzenkörper der verschiedensten Pflanzen vorkommen, Steinzellen auch in Verfälschungen verhältnismäßig wenig vorhanden sind, bieten die Schleimzellen das am leichtesten auffindbare und dennoch äußerst spezifische histologische Kennzeichen für Kakaoschalen. Anstelle des Tuscheverfahrens zur Identifizierung von Schleimzellen wird die Verwendung eines Tusche-Anilinblau-Gemisches vorgeschlagen, weil so eine leichte Unterscheidbarkeit der Schleimzellen von Milchpulver, Mehl und Stärke möglich wird.

M. v. SCHELHORN, München: *Die Lebensmittelverpackung als Hilfsmittel der Hygiene.*

Unverpackte Lebensmittel sind häufig Staub, Schmutz, Berührung und Tropeninfektionen ausgesetzt. Dadurch können toxischbildende Bakterien und pathogene Organismen auf sonst hygienisch einwandfreie Lebensmittel übertragen werden. Als Toxinbildner ist besonders *Staphylococcus aureus* zu nennen, der regelmäßig in der menschlichen Nase vorkommt. In geeigneten

Substraten bildet *Staphylococcus aureus* Giftstoffe, die die Erscheinungen einer Lebensmittelvergiftung hervorrufen. Von pathogenen Organismen können auf dem Wege über Nahrungsmittel, die durch infizierten Staub und Schmutz, Berührung oder Tröpfcheninfektion durch Bazillenausscheider oder von Fliegen verunreinigt wurden, sicher die Erreger von Ruhr, Typhus und Paratyphus sowie Eingeweidewürmer übertragen werden. Vielleicht ist auch die Übertragung von Tbc und spinaler Kinderlähmung so möglich.

In Lebensmitteln mit einem Wassergehalt, der einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 90% entspricht, können sich Toxinbildner und pathogene Mikroorganismen vermehren. Infizierung solcher wasserreicher Lebensmittel kann daher besonders schwerwiegende Folgen haben. Dagegen vermehren sich die genannten Bakterien auf und in trockeneren Lebensmitteln nicht, was aber nicht die Möglichkeit ausschließt, daß durch trockene Lebensmittel gelegentlich ebenfalls pathogene Keime übertragen werden. Bei gleicher Luftfeuchtigkeit der Umgebung sterben Bakterien auf der Oberfläche von Packstoffen viel rascher ab als auf derjenigen von Lebensmitteln, auch wenn letztere einen extrem niedrigen Wassergehalt aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit einer Übertragung von Krankheitserregern ist bei der Mehrwegpackung größer als bei der Einwegpackung. Daher ist dem einmal verwendbaren Papiersack vor dem mehrmals zu gebrauchenden Jutesack für die Verpackung von Lebensmitteln der Vorzug zu geben.

Sind Nahrungsmittel bereits infiziert und sind die Voraussetzungen für ein Weiterleben oder eine Vermehrung dieser Keime gegeben, dann besteht im allgemeinen keine Möglichkeit, lediglich durch Anwendung einer Verpackung den hygienischen Zustand solcher Lebensmittel nachträglich zu verbessern. Hierauf wurde im Zusammenhang mit der Besprechung der Anwendungsmöglichkeiten fungizid imprägnierter Einwickler und der Vakuumpackungen hingewiesen.

W. VOLLMER, Mannheim: *Anwendung statistischer Methoden bei industriellen Verarbeitungsprozessen.*

Für eine Reihe industrieller Prozesse ist die laufende Qualitätskontrolle von entscheidender Bedeutung für die Rationalisierung. Zur Qualitätsbeherrschung sind weitgehend meßbare Größen anzustreben. Die graphische Darstellung der Ergebnisse hat sich besonders bewährt. Im Laufe der vergangenen Jahre sind hierzu Kontrollkarten entwickelt worden. Die Vorteile, in einer solchen Form Meßergebnisse laufend zu registrieren, liegen darin, daß beim Eintragen eines Meßwertes sofort erkannt werden kann, ob eine wesentliche Abweichung von den sonst üblichen Werten vor-

¹⁾ Weitere Vortragsreferate, bes. über Verpackungsfragen, erscheinen in der Chemie-Ingenieur-Technik.