

## Der Meerestang als Rohstoffquelle\*)

Von Dir. Dr. GULBRAND LUNDE

Forschungslaboratorium der norwegischen Konservenindustrie, Stavanger

Eingeg. 6. Juli 1937

Wenn die Meeresalgen, die besonders in Ländern mit ausgedehnter Küste in großen Mengen vorkommen, als Rohstoffquelle heute noch sehr wenig Verwendung finden, so liegt es wohl zu einem großen Teil daran, daß sie vom chemischen Standpunkt aus recht wenig untersucht wurden. Eine Reihe der in ihnen vorkommenden Körper ist unaufgeklärt, die relative Zusammensetzung sowie die Veränderung mit der Jahreszeit sind noch recht wenig untersucht worden. Dies liegt z. T. auch daran, daß einfache Methoden zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile gefehlt haben. Um die Möglichkeiten der Ausnutzung der Meeresalgen als Rohstoffquelle beurteilen zu können, wurden die in den Meeresalgen vorkommenden Körper und deren Mengenverhältnisse systematisch untersucht.

Die Meeresalgen können in drei Gruppen geteilt werden, die Grünalgen (Chlorophyceae), die Braunalgen (Fucoideae) und die Rotalgen (Rhodophyceae), die die wertvollen Pflanzenschleime Agar-Agar und Carrageen enthalten. Die Ausnutzung dieser Pflanzenschleime durch die japanische Tangindustrie ist wohl bekannt. Agar-Agar wird aus einer japanischen Gelidiumart hergestellt. Auch die gebleichten und getrockneten Carrageenalgen *Chondrus crispus* und *Gigartina mamillosa* finden in der Technik Anwendung.

Die Hauptmasse der Meeresalgen stellen die Braunalgen dar. Die wichtigsten an der norwegischen Küste wachsenden Braunalgen sind die Laminarien, *Alaria*, die Fucusarten und *Ascophyllum*. Von *Laminaria digitata* wurde innerhalb von 2 Jahren die Zusammensetzung durch quantitative Bestimmung der wichtigsten Körper verfolgt. Sämtliche Proben wurden, um Variationen durch den Wachstumsort zu vermeiden, an einer und derselben Stelle geerntet, und zwar auf Jaeren (Südwestküste Norwegens).

Mineralbestandteile. Der Aschengehalt kann im Frühling einen Höchstwert von 35% erreichen und geht im Herbst auf etwa 18% zurück. Abb. 1 zeigt die Veränderungen in den Jahren 1935 und 1936. Die Asche besteht zu etwa 30% aus  $K_2O$ , die übrigen Kationen sind Natrium, Calcium, Magnesium und eine Reihe von Metallen in geringen Mengen. Die Metallsalze sind überwiegend Chloride, etwas weniger Sulfate, ferner Phosphate, Jodide und Bromide. Der Jodgehalt beträgt etwa 1,5—2%.

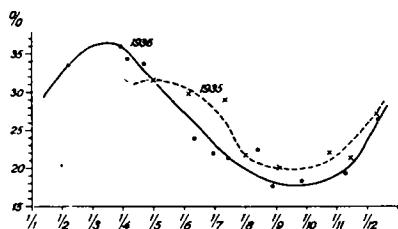


Abb. 1. Änderungen im Aschengehalt in *Laminaria digitata* 1935—36.

Von organischen Bestandteilen enthält die Alge eine Reihe von wasserlöslichen Bestandteilen, hauptsächlich

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt (Main) am 10. Juli 1937.

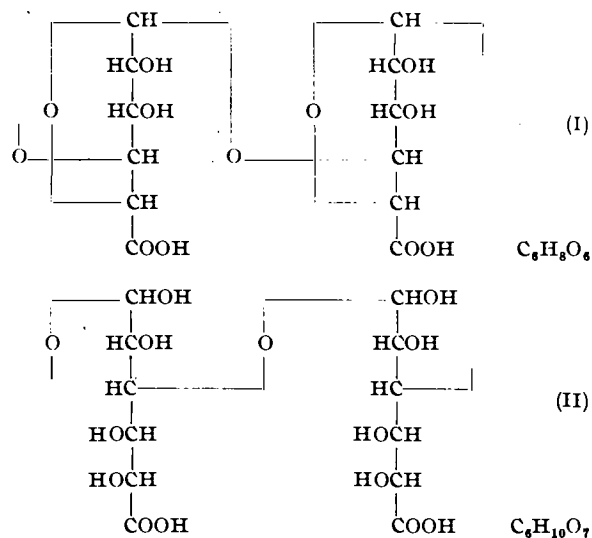
Laminarin, Mannit, Fucoidin, stickstoffhaltige Körper und Pigmente. Außerdem enthält die Alge als charakteristischen Bestandteil die wasserunlösliche Alginsäure, wasserunlösliche stickstoffhaltige Körper und Cellulose.

### Alginsäure.

Nelson u. Cretcher<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die Alginsäure aus Mannuronsäure aufgebaut ist.

Die Art der Polymerisation der Uronsäure in der Alginsäure konnte jedoch bisher nicht als völlig aufgeklärt betrachtet werden. Nelson u. Cretcher nehmen eine glucosidische Bindung an [I,  $(C_6H_8O_6)_n$ , Mol.-Gew. 176], während Dillon<sup>2,3)</sup> eine Bindung mit einem Molekül  $H_2O$  mehr in der polymerisierenden Einheit annimmt [II,  $(C_6H_{10}O_7)_n$ , Mol.-Gew. 194].

Die Alginsäure ist wasserunlöslich. Die Alkalisalze und das Magnesiumsalz lösen sich in Wasser zu einer hochviscosen Lösung, ebenso die Aluminium- und Zinksalze in Ammoniak unter Komplexbildung. Die Reindarstellung der Alginsäure ist deshalb äußerst schwierig. Man zieht sie aus der Alge durch Behandlung mit Alkali heraus, nachdem die wasserlöslichen Bestandteile zuerst entfernt sind. Aus der hochviscosen alkalischen Lösung wird sie mit verd. Mineralsäure gefällt.



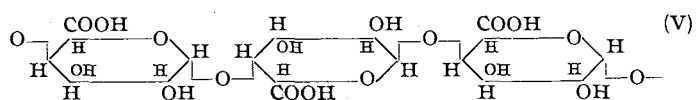
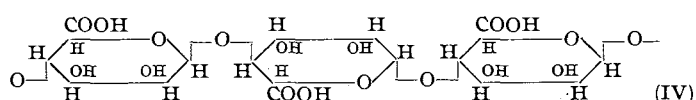
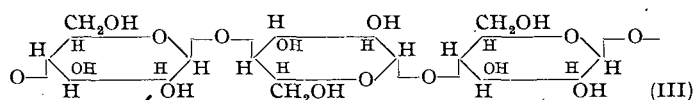
Dillon stützt seine Formel hauptsächlich auf die Bestimmung des Säureäquivalents. Die C- und H-Bestimmung der reinen Alginsäure stimmt aber mit der Formel  $(C_6H_8O_6)_n$  (I) von Nelson u. Cretcher überein. Dillon erklärt diese Anomalie durch Lactonbildung der freien Säure. Um diese Frage aufzuklären, haben wir das reine Natriumsalz dargestellt und analysiert. Die C-, H- und Na-Bestimmung stimmt mit der anhydrierten Formulierung überein.

<sup>1)</sup> Nelson u. Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1914 [1929].

<sup>2)</sup> Dillon u. Mc Guinness, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **20** (N.S.), 129 [1931].

<sup>3)</sup> Barry, Dillon u. O'Muineachain, ebenda **21** (N.S.), 285, 289 [1936].

Die Alginsäure spaltet als Uronsäure beim Erwärmen mit Salzsäure  $\text{CO}_2$  ab unter gleichzeitiger Bildung von Furfurol. Die quantitative Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure ergab genau die Werte, die für die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$  zu erwarten wären. Auch bei der Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure beim Natriumsalz erhielten wir Werte, die mit der anhydrischen Formulierung übereinstimmen. Die Bestimmung des Säureäquivalentes ist sehr ungenau. Wir haben jedoch auch hier Werte gefunden, die mehr für die anhydrische Formel sprechen. Die anhydrische Formel muß daher nach unseren Untersuchungen als eindeutig festgelegt betrachtet werden. In Analogie mit der Cellulose (III) können wir dann eine Formel für die Alginsäure (IV) aufstellen, die auch in Analogie mit der angenommenen Formel für die Pektinsäure (V) ist<sup>4)</sup>.



Diese Formulierung stimmt auch mit den physikalischen Eigenschaften gut überein, so bilden die Alginate hochviscose Lösungen, die sich genau wie Cellulosederivate zu Fäden spinnen lassen. Röntgendiagramme der reinen Alginsäure und der nach Ehrlich und Schubert<sup>5)</sup> dargestellten Pektinsäure, die in unserem Institut von Kringstad aufgenommen wurden, zeigen weitgehende Ähnlichkeiten. Gesponnene und gestreckte Fäden der Alginsäure zeigen im Röntgendiagramm auch eine beginnende Orientierung. Daß die Alginsäure eine typische Faserstruktur besitzt, ist somit klargelegt. (Abb. 2, 3, 4.)

Die Zahl der Mannuronsäure-Bausteine im Molekül kann man nach Staudinger durch Viscositätsmessungen annähernd bestimmen. Untersuchungen hierüber wurden in unserem Institut von Heen ausgeführt.

Die Viscosität des Natriumalginats ist aber in wäßriger Lösung vom pH stark abhängig. Eine Erhöhung der Viscosität bei steigender

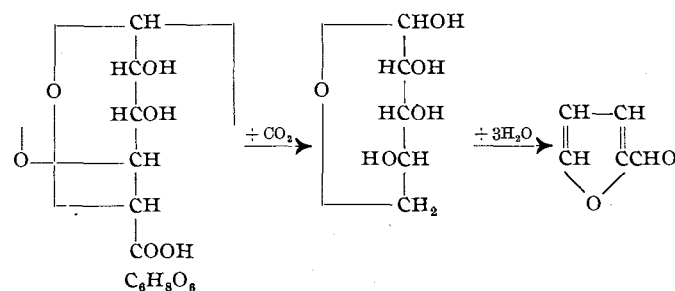
<sup>4)</sup> Meyer u. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 219. Henglein u. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 309 [1936].

<sup>5)</sup> Ehrlich u. Schubert, ebenda **62**, 1974 [1929].

Verdünnung ist zu erwarten, macht sich aber erst bei starker Verdünnung bemerkbar. Durch Elektrolyte wird diese Viscositätserhöhung, die auf Dissoziation zurückzuführen ist, zurückgedrängt. Die Viscosität erreicht bei steigender Menge NaOH annähernd Konstanz. Bei Messungen der spezifischen Viscosität in 2-n NaOH erhalten wir in Verdünnungen unter 0,5% annähernd Konstanz. Nach Staudinger<sup>6)</sup> kann man aus diesen Messungen ein Molekulargewicht von etwa 15 000, d. h. Ketten mit etwa 80 Hexuronsäureeinheiten, berechnen. Diese Zahlen sind selbstverständlich außerordentlich unsicher, da wir bei der Alginsäure mit einem großen Inkrement für den Pyranring rechnen müssen, und auch die Wirkung der Carboxylgruppe kann nicht ohne weiteres berechnet werden. Das Molekulargewicht  $M$  ergibt sich nach Staudinger aus der Gleichung  $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ . Die  $K_m$ -Konstante berechneten wir durch Bestimmung der Viscosität von Lösungen der durch Hydrolyse abgebauten Alginsäure, deren Molekulargewicht durch Ermittlung des Säureäquivalentes bestimmt worden war.

Die früher angewandte Methode zur quantitativen Bestimmung der Alginsäure, die auf Isolierung der Alginsäure beruht, ist außerordentlich zeitraubend und ungenau. Wir haben deshalb die Alginsäure durch Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure quantitativ bestimmt.

Die Bestimmung der Alginsäuremenge in der Alge nach dieser Methode kann nur richtig sein, wenn die Alge keine anderen kohlensäureabspaltenden Körper enthält. Um dies festzustellen, haben wir in einer großen Anzahl Proben gleichzeitig die bei der Salzsäurebehandlung gebildete Kohlensäure- und Furfurolmenge bestimmt. Die Reaktion, nach welcher die Alginsäure in Kohlensäure und Furfurol zerfällt, ist in bezug auf die gebildete Furfurolmenge nicht quantitativ.



Die gebildete Furfurolmenge ist aber, wenn man stets dieselben Bedingungen genau einhält, ziemlich konstant und reproduzierbar. Sie betrug bei unseren Analysen von reiner Alginsäure 40% der Theorie. Bei unseren Bestimmungen der gebildeten Menge Kohlensäure und Furfurol aus Algen erhielten wir ebenfalls 40% der theoretisch zu erwartenden Furfurolmenge im Verhältnis zu der gebildeten Kohlensäure.

Damit war bewiesen, daß die Laminarien keine anderen kohlensäureabspaltenden Körper enthalten, wir haben deshalb diese Methode zur quantitativen Verfolgung der Alginsäure in Laminaria digitata verwendet. Die Ergebnisse

<sup>6)</sup> Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

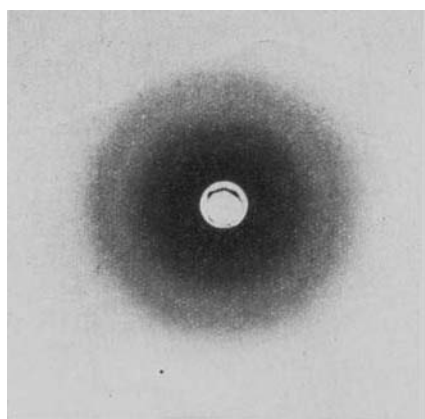


Abb. 2.  
Röntgendiagramm von Alginsäure.

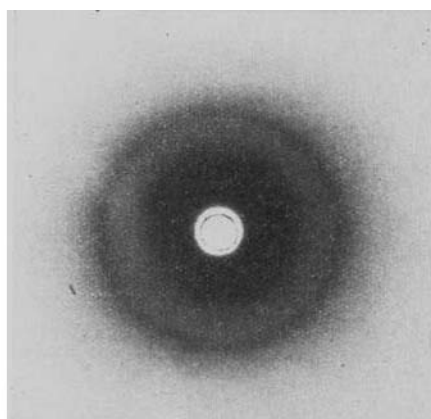


Abb. 3.  
Röntgendiagramm von Pektinsäure.

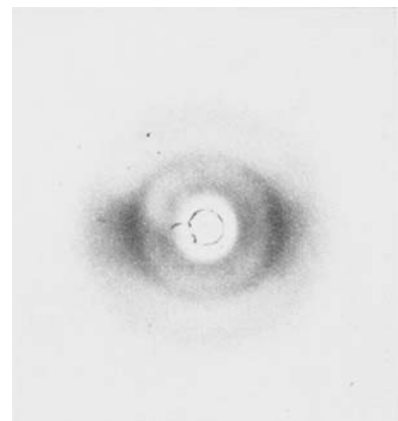


Abb. 4. Faserdiagramm  
eines gestreckten Alginsäurefadens.

unserer Bestimmungen gehen aus Abb. 5 hervor. Die Alginsäuremenge ist im Frühling am größten, etwa 30%, um im Herbst auf etwa 15% zu fallen.

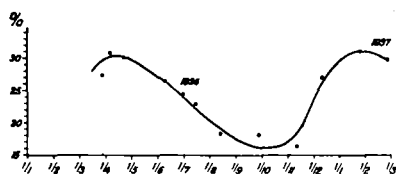


Abb. 5. Änderungen im Alginsäuregehalt in *Laminaria digitata* 1935—36.

#### Laminarin.

Dieser Körper ist früher hauptsächlich von *Torup*<sup>7)</sup>, *Kylin*<sup>8)</sup> und *Colin* u. *Ricard*<sup>9)</sup> untersucht worden. Es ist ein Polysaccharid und gibt bei der Hydrolyse quantitativ Glucose. Wir haben das Laminarin durch quantitative Bestimmung der Glucose nach Hydrolyse bestimmt, indem wir vorher die anderen Körper wie Fucoidin, Protein usw. mit Bleiacetat ausgefällt hatten. Diese Bestimmungsmethode ist nur richtig unter der Voraussetzung, daß die Pflanze keine wasserlöslichen Pentosane oder andere Polysaccharide enthält. Pentosane sind nach unseren Untersuchungen nicht vorhanden. Die Gesamtmenge des beim Erwärmen mit Salzsäure entstehenden Furfurols stammt

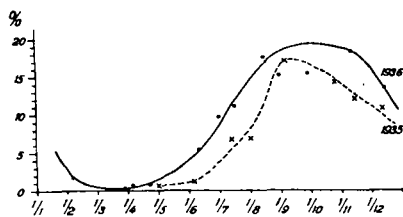


Abb. 6. Änderungen im Laminaringehalt in *Laminaria digitata* 1935—36.

von der Alginsäure. Abb. 6 zeigt den Laminaringehalt von *Laminaria digitata* in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Im Frühling enthält die Pflanze kein Laminarin, im Laufe des Sommers baut sie diesen Körper auf und speichert ihn für den Winter, wo er wieder verbraucht wird. Die Änderung im Laminaringehalt und die Zeit, wann das Maximum erreicht wird, ist vom Wachstumsort und von den Witterungsverhältnissen abhängig. *Ricard*<sup>10)</sup> hat ebenfalls auf dieses Verhältnis hingewiesen.

#### Mannit.

Von weiteren wasserlöslichen Körpern enthält *Laminaria* Mannit. Die quantitative Bestimmung erfolgte polarimetrisch nach der Methode von *Badreau*<sup>11)</sup>, die darauf

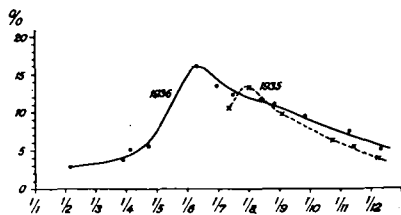


Abb. 7. Änderungen im Mannitgehalt in *Laminaria digitata* 1935—36.

beruht, daß die optische Drehung bei Zusatz von Arsenit gemessen wird. Der Mannitgehalt ist am größten im Sommer: bis zu 17%, am geringsten im Winter: 3—4% (Abb. 7).

<sup>7)</sup> *Torup*, Tidsskr. Kemi, Farm. og Ter. **6**, 153 [1909].

<sup>8)</sup> *Kylin*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **94**, 337 [1915].

<sup>9)</sup> *Colin* u. *Ricard*, Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 88 [1930].

<sup>10)</sup> *Ricard*, ebenda **18**, 417 [1931].

<sup>11)</sup> *Badreau*, J. Pharmac. Chim. **24**, 12 [1921].

#### Fucoidin.

Ein weiterer wasserlöslicher Körper ist Fucoidin. Fucoidin ist ein Pflanzenschleim, der von *Kylin*<sup>8)</sup> entdeckt wurde. Es ist äußerst viscos und fadenziehend. Bereits in sehr dünnen Lösungen, unterhalb 1%, bildet es ein elastisches Gel. *Kylin* hat das Fucoidin als das Calciumsalz einer Säure aufgefaßt. *Bird* u. *Haas*<sup>12)</sup> hielten das Fucoidin für das Calciumsalz eines Schwefelsäureesters, weil sie nach Hydrolyse ungefähr doppelt soviel Schwefelsäure in der Substanz gefunden haben wie in der Asche der nicht hydrolysierten Substanz. Da Fucoidin wegen seiner spezifischen kolloidalen Eigenschaften ein außerordentlich interessanter Körper ist, wurde es in unserem Institut von *Heen* u. *Öy* genauer untersucht<sup>13)</sup>. Die Reindarstellung ist außerordentlich schwierig.

Wir haben unsere reinen Präparate aus den Schleimtropfen hergestellt, die in Rissen und Schnitten beim Liegen der frisch geschnittenen Alge hervorquellen. Unsere Präparate enthielten 26—30% Asche. Die Asche enthielt 63—66% Sulfat, entsprechend 17—19%  $\text{SO}_4$  im Fucoidin. Die Bestimmung der Schwefelsäure nach Hydrolyse des Fucoidins ergibt 35,5—37,5%  $\text{SO}_4$ , also annähernd die doppelte Menge. Dieses Ergebnis stimmt überein mit der Annahme eines Sulfatesters, der beim Veraschen folgendermaßen zerfällt:  $2\text{R}-\text{OSO}_3\text{Me} \rightarrow \text{Me}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ . Die Bestimmung der Metalle ergab, daß die Asche hauptsächlich aus Natriumsalzen, etwas Kalium und Calcium und wenig Magnesium besteht. Das Fucoidin ist demnach kein Calciumsalz, sondern eine Mischung von Salzen verschiedener Kationen. Eine quantitative Bestimmung der Fucose durch Destillieren mit Salzsäure nach *Tollens* und Bestimmung des Methylfurfurols ergab bei verschiedenen Präparaten 33—37%. Aus diesen Beobachtungen können wir die Formel des Fucoidins folgendermaßen aufstellen:  $(\text{RR}'-\text{OSO}_2\text{O}-\text{Me})_n$ .  $\text{R}'$  bedeutet hier Fucose,  $\text{R}$  ist noch unbekannt, es beträgt etwa 20% der Substanz. Das Kation ist Na, K, Ca, Mg.

Um eindeutig definierbare Körper zu erhalten, haben wir versucht, die reinen Alkalisalze herzustellen. Zu diesem Zwecke haben wir unsere Präparate von Fucoidin in wäßriger Lösung gegen eine Lösung von Natrium- bzw. Kaliumchlorid dialysiert. Die wäßrigen Lösungen der gereinigten Natrium- und Kaliumsalze waren weit weniger viscos als die ursprünglichen Fucoidinpräparate. Quantitative Bestimmung von Schwefelsäure, Fucose und Alkalimetall zeigte, daß wir jetzt ein reineres Salz eines Fucose-Schwefelsäureesters erhalten hatten. Es scheint demnach die andere, noch unbekannte Komponente des Fucoidins abgespalten zu sein. Die Untersuchungen über Fucoidin werden fortgesetzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Fucoidins in der Alge haben wir die Tatsache benutzt, daß das Fucoidin etwa 35% Fucose enthält. Bei Destillation mit Salzsäure bildet die Fucose Methyl-Furfurol. Die Reaktion ist nicht quantitativ. Die Menge des gebildeten Furfurols ist bei Einhaltung derselben Bedingungen konstant und reproduzierbar. Nun enthält die Alge auch Alginsäure, die bei der Destillation Furfurol bildet, und auch Hexosen, die Oxymethylfurfurol bilden. Bei doppelter Destillation wird das Oxymethylfurfurol zerstört, gleichzeitig aber auch ein Teil des Methylfurfurols. Zur Trennung des Furfurols vom Methylfurfurol benutzen wir die Tatsache, daß das Methylfurfurol-Phloroglucid in Alkohol löslich ist, während das Furfurol-Phloroglucid sehr schwer löslich ist. Durch Einhaltung der gleichen Bedingungen kann man nach dieser Methode reproduzierbare Werte erhalten.

Nach dieser Methode bestimmten wir die Fucoidinmenge in *Laminaria*. Die geringsten Werte finden wir im Frühling: 4,2%, die höchsten Werte im August und September: 8,7%.

<sup>12)</sup> *Bird* u. *Haas*, Biochemical J. **25**, 403 [1931].

<sup>13)</sup> *Lunde*, *Heen* u. *Öy*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **247**, 189 [1937].

Außer den hier erwähnten wichtigeren Körpern der *Laminaria* enthält die Alge Protein. Nach der *Kjeldahl*-Bestimmung finden wir im Frühling die höchsten Werte: 14—15%, im Sommer die geringsten Werte: 7—9%.

### Möglichkeiten der Verwendung der im Meerestang vorkommenden Körper.

Betrachten wir im Zusammenhang die Änderungen in der Zusammensetzung der *Laminaria*, so finden wir, daß die Alge zu verschiedenen Zeitpunkten geerntet werden muß, je nachdem, welchen Körper man bei einer Ausnutzung in der Hauptsache zu gewinnen wünscht.

Eine Ausnutzung der Mineralstoffe allein kommt wohl nicht in Frage. Als Alkaliquelle wird die Asche zu teuer. Auch Jod läßt sich heute, nachdem der Jodpreis so weit heruntergesetzt worden ist, nicht mehr mit Vorteil aus der Asche gewinnen. Dagegen werden bei einer Ausnutzung anderer Körper in den Meeresalgen auch die Mineralstoffe, vor allem Kali und Jod, als Nebenprodukte in Betracht kommen.

**Alginsäure** findet bereits in verschiedenen Industriezweigen Verwendung. Die hochviscosen Lösungen der Alginate werden als feines Appreturmittel in der Textilindustrie verwendet. Die Imprägnierung von Säcken mit Calciumalginat wird empfohlen. Alginate dienen z. B. in der Zuckerindustrie zur Klärung von Lösungen, als Kesselsteinmittel, sehr reine Produkte in der Nahrungsmittelindustrie für die Herstellung von Speiseeis. Alginsäure wird in der Kautschuk- und Latexindustrie benutzt, ferner als Zusatz zu Seifen, um Schäumen in hartem Wasser zu ermöglichen, dann zur Darstellung von plastischen Massen und schließlich zur Herstellung von künstlichen Textilien und Filmen. Die Alginatviscose läßt sich leicht spinnen, und es gibt hier unendlich viele Möglichkeiten für die Variation der Bedingungen beim Spinnprozeß. Alginsäure ist insofern von der Cellulose verschieden, als sie ohne weiteres eine reaktive Gruppe, die Carboxylgruppe, enthält, während bei der Cellulose eine reaktive Gruppe erst eingeführt werden muß. Die Schwierigkeit bei der Darstellung der Alginatviscosen liegt hauptsächlich in ihrer Bleichung. An diesem Problem wird noch ständig weitergearbeitet.

Von der allergrößten Bedeutung ist der **Mannit**gehalt, der bis zu 17% steigt. Der Mannit wird heute mit etwa 12 RM. pro Kilo notiert. Seine Anwendung ist daher verhältnismäßig beschränkt. Er findet Anwendung in der Pharmazie und Bakteriologie und auch zur Herstellung des äußerst brisanten Sprengstoffes Hexanitromannit. Bei einer gleichzeitigen Ausnutzung der anderen Bestandteile

der Meeresalgen sollte man Mannit zu einem weit geringeren Preis herstellen können; er könnte dann in der Technik weitgehende Verwendung finden, so z. B. durch Kondensation mit Phthalsäure für die Herstellung von Glyptallacken, für die heute Glycerin verwendet wird. Mannit gibt bessere Produkte, auch in anderen Industriezweigen könnte Mannit Glycerin ersetzen.

**Fucoidin** verdient besondere Beachtung; denn dieser Pflanzenschleim ist außerordentlich zähflüssig und könnte in verschiedenen Zweigen der Industrie, z. B. in der Nahrungsmittelindustrie, in der Pharmazie und bei der Herstellung von Kosmetika Verwendung finden. Die Aufklärung der chemischen Natur des Fucoidins als Kohlenhydrat-Schwefelsäure-Ester zeigt, daß es derselben Stoffklasse angehört wie die wertvollen Pflanzenschleime Agar-Agar und die der Caragheenalgen, die zu hohen Preisen umgesetzt werden.

Dieser kurze Überblick zeigt, daß die Algen zum Teil in großen Mengen Körper enthalten, die in Zukunft wichtige Rohstoffquellen für die Industrie bilden können.

Zum Schluß sei noch auf die Bedeutung der Meeresalgen als **Futtermittel** oder als Zusatz zu Kraftfutter hingewiesen. Getrocknetes Mehl aus Meerestang enthält vor allem Jod in der Form, wie es in den Meerespflanzen natürlich vorkommt. Auf die Bedeutung des Zusatzes von Jod zu den Futterstoffen soll hier nicht eingegangen werden. Ferner enthalten die Meeresalgen alle wichtigeren Salze, auch die der selteneren Metalle, denen für den Organismus ebenfalls immer mehr Bedeutung beigemessen wird. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Böden immer mehr an Mineralstoffen verarmen. Die Böden sind durch Jahrtausende ausgewaschen worden, die ausgewaschenen Salze wurden in das Meer transportiert, wo sie wieder in den Meeresalgen angereichert werden. Es ist daher nur logisch, diese Meeresalgen, in denen die verlorenen Salze aufgespeichert sind, wieder als Futtermittel in den Landwirtschaftsprozeß zurückzuführen.

Bei der Verwendung der Meeresalgen als Futter ist natürlich zu beachten, daß die Menge der Mineralsalze außerordentlich groß ist. Sollen größere Mengen Meeresalgen als Futter dienen, muß ein Teil der Salze ausgelaugt werden. Am besten verwendet man die im Herbst geernteten Pflanzen, da zu dieser Jahreszeit das Polysaccharid Laminarin in der größten Menge vorhanden ist.

Die technische Verwertung der Meeresalgen ist heute noch in den ersten Anfängen. Bei voller Ausnutzung der Stoffe der enormen Massen von Meeresalgen eröffnen sich große Zukunftsmöglichkeiten. [A. 93.]

## Die Festigkeit ungebrannter keramischer Massen\*)

Von Prof. Dr. H. VON WARTENBERG, Göttingen

Eingey. 16. Juli 1937

**K**eramische Gegenstände können bekanntlich nach ihrer Formung in feuchtem Zustand bis zum Sinterbeginn erhitzt werden, ohne bei den zwischenliegenden Glühgraden, bei denen das Wasser im wesentlichen längst herausgetrieben ist, zu zerfallen. Bei den gewöhnlichen Tonwaren macht das Vorhandensein von gelartigen Hydroxyden ein solches eigentlich merkwürdiges Verhalten verständlich, da man sich, wenn auch nur unklar, vorstellen kann, daß die Struktur dieser Gele die Teilchen zusammenklebt. In der Hochtemperaturkeramik werden heute aber auch Stoffe geformt, wie geschmolzenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$  usw., bei denen keine Hydroxyde als Klebstoffe wirken.

\*) Vorgetragen in der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 19. Juni 1937.

Man kann daraus Gegenstände, bequemer- aber nicht notwendigerweise, unter Zusatz von  $\text{HCl}$  gießen oder unter Zusatz von Stärke, Bakelit usw. drehen oder pressen, alles Substanzen, die schon unterhalb der Rotglut zerstört werden. Trotzdem haben dann die Gegenstände genügende Festigkeit, um bis zum sehr hoch liegenden Sinterbeginn zusammenzuhalten, ohne erkennbare verkittende Zwischenschichten. Die folgende Untersuchung soll sich nur auf solche grobdispersen, nicht hydrolysierbaren Substanzen erstrecken, das Verhalten der eigentlichen Tonmassen ergibt sich dann von selbst.

Ein trockener Pulverhaufen aus spröden, nicht deformierbaren Körnern, läßt sich nicht formen, auch durch stärkstes Pressen nicht. Beim Pressen wird nur die aller-