

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 Alkalquelle 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. Alginat 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 Mannitgehalt, 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 äußerstbrisanten 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

Eingeay. 18. Juli 1937

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

oberste Schicht verfestigt, der Druck pflanzt sich einfach infolge Reibung nicht durch die Masse hindurch fort; man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man glatt gepreßte Pastillen mit dem Messer ritzt. (Bei dem technisch üblichen, sog. „Trockenpressen“ ist die Masse stets feucht, etwa 5—10% Wasser, so daß sie krümelig, aber nicht pulverig ist.) Unter Wasser gepreßtes oder abgelagertes Pulver bleibt lose. Auch in geologischen Zeiträumen und durch das eigene Gewicht unter Wasser verdichtete, nicht durch kolloidale Substanzen verkittete Kreide zerfällt langsam beim Wiedereinbringen in Wasser. Eine Verfestigung tritt erst ein im „feuchten“ Zustand, d. h. wenn keine zusammenhängende Wasseroberfläche den Kuchen bedeckt, sondern das Wasser in capillaren Spalten, welche frei in der Luft enden, zwischen den Körnern hängt. In diesem feuchten Zustande werden die Körner durch die Capillarkräfte der Flüssigkeit zusammengepreßt bis zur Kornberührung.

Hat man zwei bewegliche Platten beliebigen Profils mit einem Tropfen benetzender Flüssigkeit dazwischen, so werden sie gegeneinander bewegt mit einem Druck, der proportional ist  $\frac{\alpha}{r}$ , wo  $\alpha$  die Oberflächenspannung in dyn/cm,  $r$  der Krümmungsradius ist. Der Abstand der Platten am Scheitel des Meniskus  $d$  ist gleich  $2r$ . Der Druck ist also proportional  $\frac{\alpha}{d}$ . Es kommt nur auf den Krümmungsradius an. Die Annäherung der Platten hört daher auf, wenn der Meniskus bis zum Rande fortgeschritten

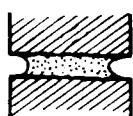


Abb. 1.

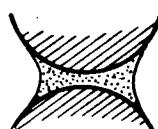


Abb. 2.

ist (Abb. 1), oder sich an weiter entfernte Zonen von Kugeln (Abb. 2) anlegen muß. Kann die benetzende Flüssigkeit aber über den Rand ablaufen oder verdunsten, so nähern sich die Platten mit stetig wachsendem Druck von selbst weiter, bis nur mehr die etwa monomolekulare adsorbierte Flüssigkeitsschicht sich zwischen ihnen befindet. Diese Näherung erfolgt immer langsamer, da die Flüssigkeitsreibung in sehr dünnen Schichten das Abfließen nach dem Rande außerordentlich verlangsamt.

Dieser Druck verteilt sich, was die Hauptsache ist, gleichmäßig durch den ganzen Kornhaufen, da er im Innern des Haufens selbst entsteht. Er erreicht bei molekularen Abständen Tausende von Atmosphären, wird aber nur an den kleinen Berührungsstellen der sich gegenseitig behindernden Körner ausgeübt. Da man in der Regel bei kugelförmigen oder unregelmäßigen Körnern nur mit einer „punktformigen“, nicht plattenartigen Berührung rechnen können, so wird die Festigkeit des noch feuchten Haufens entscheidend von der Zahl dieser Berührungs punkte abhängen, die rapide mit dem Zerteilungsgrad zunimmt. Zerkleinert man eine Anzahl gleich großer Kugeln in solche mit  $x$  mal kleinerem Radius, so erhält man  $x^3$  mal mehr Kugeln. Da jede Kugel, je nachdem dichteste hexagonale oder reguläre Packung vorliegt, 12 oder 16 Nachbarn hat, so vermehrt sich die Zahl der Berührungs punkte durch die Zerkleinerung auf das 12- bis  $16 \cdot x^3$ -fache. Wenn man z. B. von einer Korngröße auf eine 10mal kleinere übergeht, wächst die Zahl der Berührungs punkte auf das 10000fache. Bei der Unkenntnis der Größe der „punktformigen“ Berührungs punktfächen, besonders bei nicht kugelförmigen Körnern, läßt sich der Druck nicht berechnen, sondern es läßt sich nur voraussagen, daß die Festigkeit eines feuchten Haufens mit einer höheren Potenz

des Zerkleinerungsgrades zunehmen wird. Natürlich wirkt auch ein von außen kommender Druck, der dieselbe Größenordnung wie der Capillardruck erreicht, stärker verfestigend auf ein feines Pulver als auf ein grobes. Er ist auch im stande, bei trockenen Pulvern durch Verklemmung der Körner eine gewisse bleibende Festigkeit nach seinem Aufhören zu erreichen in den Teilen, durch die er sich trotz der Reibung fortgepflanzt hat.

Wenn durch leichtes Glühen auch das adsorbierte, durch Capillardruck nicht herauszupressende Wasser beseitigt wird, liegen die Körner an den Berührungs punkten in molekularem Abstand beieinander und können durch die freien Valenzkräfte, welche die Adsorption bewirken, fest aneinander anhängen, zumal auch schon durch mäßige Temperaturerhöhung der Platzwechsel von Korn zu Korn außerordentlich erhöht wird. In der Tat lassen sich ja optisch vollkommene, d. h. auf etwa  $10^{-6}$  cm polierte Glasplatten unauflöslich zusammenschweißen, wenn man sie auf Temperaturen noch unterhalb der Transformations temperatur erwärmt, so daß sie sich dabei nicht meßbar verformen.

Zusammenfassend bekommt man demnach folgendes Bild von dem Verfestigungsvorgang. Die Körner werden durch die Capillarwirkung langsam bis auf molekularen Abstand zusammengetrieben. Der Druck wächst dabei dauernd proportional  $\frac{\text{Oberflächenspannung}}{\text{Abstand}}$ .

Die Endfestigkeit wird durch die Zahl der Berührungs punkte bedingt, die mit dem etwa Zehnfachen der dritten Potenz der Zerteilung wächst. Ist erst der Endzustand erreicht, so hat die Oberflächenspannung ihren Dienst getan und die Endfestigkeit wird nur durch den Zerteilungsgrad bedingt. Bei den praktisch allein in Frage kommenden unregelmäßigen Körnern bleiben aber zahlreiche Hohlräume zwischen den sich gegenseitig behindernden Körnern. Deren Größe wird vom Druck und damit von der Oberflächenspannung abhängen, da größere Preßdrücke die Körner zerbrechen. Die Zahl der übrigbleibenden Hohlräume wird also von der Oberflächenspannung abhängen und damit auch die Endfestigkeit. Dieser Einfluß der Oberflächenspannung auf die Endfestigkeit wird aber nur bei größeren Pulvern mit viel Hohlräumen erkennbar sein, bei feineren Pulvern dagegen nicht, da der Einfluß der so außerordentlich mit der Zerteilung zunehmenden Berührungsfläche den Einfluß der Zahl der übrigbleibenden Hohlräume völlig überwiegt.

Zur experimentellen Prüfung dieser Überlegung sollte festgestellt werden, 1. ob die Festigkeit eines feucht geformten und dann getrockneten Kuchens in der Tat sehr stark mit dem Zerteilungsgrad zunimmt, 2. ob sich ein Einfluß der Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten feststellen läßt. Da die Körner weder eine gleichförmige Gestalt und Größe hatten, noch die Flüssigkeit sich im feuchten Zustand gleichmäßig entfernen ließ, konnte diese Prüfung nur roh quantitativ sein.

Die Pulver wurden teils gesiebt, teils fraktioniert geschlämmt. Die Korngröße wurde mikroskopisch an etwa 50 Körnern ausgemessen. Zur Herstellung der Kuchen wurden die Pulver mit der Flüssigkeit verrührt und durch einen kleinen innen paraffinierten Gooch-Tiegel abgesaugt, mehrmals durch Klopfen auf dem Tisch in dichteste Packung gerüttelt und dazwischen wieder abgesaugt und schließlich bei  $110^\circ$  getrocknet zu schwach konischen Kuchen 1,5·1,5 cm. Beim Klopfen wurde die matte Oberfläche wieder glänzend. Dieses abwechselnde Klopfen und Rütteln wurde solange fortgesetzt, bis sich keine Flüssigkeit mehr absaugen ließ. Das dauerte bei den feinsten Pulvern über 1 h. Zum Vergleich wurden auch einige Proben mit der Flüssigkeit angefeuchtet und in einer kleinen Stahl presse zu Pastillen von etwa 1 cm Höhe und  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt gepreßt. Der Schraubstock lieferte, wie sich durch Stauchung von in einer hydraulischen Presse

geeichten Kupferzylindern feststellen ließ, 3000 kg/cm<sup>2</sup>. Als Flüssigkeiten dienten Wasser mit  $\alpha = 74$  und 96%iger Alkohol mit  $\alpha = 24$ . Beim Absaugen der mit Alkohol angemachten Kuchen wurde auf den Gooch-Tiegel ein CaCl<sub>2</sub>-Rohr aufgesetzt zur Verhinderung des Eindringens feuchter Luft, deren Wassergehalt die Oberflächenspannung geändert hätte. Bei einigen Versuchen wurden die ganzen Operationen in einem 20-l-Zylinder in strömender trockner Kohlensäure vorgenommen ohne erkennbaren Unterschied.

Die Kuchen wurden teils durch direktes Auflegen von Gewichten, teils durch einen einfachen Hebelapparat zerdrückt, mit langsam steigenden Gewichtsmengen. Die Kuchen bekamen zuerst 2—3 Risse und zerfielen erst völlig bei stärkerer Belastung.

Nr.	Korngröße $\mu$	Substanz	Flüssigkeit	Abgesaugt		Geprüft mit 3000 kg/cm <sup>2</sup>	
				Risse bei g Belastung	Zerfall	Risse bei g Belastung	Zerfall
1	etwa 90	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	zerrieselt	von selbst		
2	etwa 40	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	10	—	33, 55	30, 65
3	14—50	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	10	20	—	—
4	14—30	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	12	35	—	—
5	7—14	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	135	185	—	—
6	5—10	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1500, 1100	2500, 2800	2200, 2050	
7	5—10	SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	170	290, 300	500, 800	800, 1700
8	1—5	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1300, 1600	4000	2400, 2700	5000, 3000
9	1—5	SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	1600	2600, 2000	3200, 3000
10	1—10	BaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	3000, 6000 5600, 5000 5600, 5000 7000, 5200 — 5300	5600, 6600 6400, 6300 6350, 6400 7600, 6200 6430		
11	1—10	BaSO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2050, 3000 1000, 1700 3500, 2000 2200, 2750 2370, 3370 2600 — 2470	2400, 3550 2100, 2300 3500, 2800 3200, 3200 2650, 3750 3100 3000		
12	2—4	CaCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	5200, 5800 6500, 6800 — 7400	6500, 5800 6900, 6900 — 6700		
13	2—4	CaCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	5200, 3800 5600	7000, 8000 6000 7000		
14	1/2—2	BaCrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	15000 15500	20500 20000		
15	Nadeln 2—40 lang 2—20 dick	BaCrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1000	2000		
16	1/2—2	BaCrO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3000, 3000	4000, 3500		

#### Bemerkungen.

**Nr. 1—9.** Geschlämpter Dörentruper Sand. Die Versuche zeigen, daß die Festigkeit sehr schnell mit der Zerteilung zunimmt und der Capillardruck etwa dieselbe Endfestigkeit wie ein mechanischer Druck von 3000 kg/cm<sup>2</sup> hervorruft. Bei Alkohol ist bei Körnern bis 10  $\mu$  (Nr. 6 u. 7) die Festigkeit wesentlich geringer, bei Körnern bis 5  $\mu$  (Nr. 8 u. 9) nur wenig geringer.

**Nr. 10 u. 11.** Durch die Zahl der Proben mit BaSO<sub>4</sub> sollte der Einfluß der Streuung vermindert werden. Die Oberflächenspannungen von Wasser und 96%igem Alkohol bei den Temperaturen von 13 und 10° verhalten sich wie 73,6 : 24 = 3,1, die Festigkeiten, bezogen auf die Rissebildung oder auf den Zerfall, wie 2,5. Dieser Einfluß der Oberflächenspannung ist aber wie bei SiO<sub>2</sub> nur auf diese Korngröße bis etwa 10  $\mu$  beschränkt. Denn bei

**Nr. 12—13** mit CaCO<sub>3</sub>, von nur 2—4  $\mu$  Korngröße ist kein Einfluß mehr feststellbar. Ferner ist die Festigkeit erheblich gestiegen, der kleineren Korngröße entsprechend.

**Nr. 14 u. 15.** BaCrO<sub>4</sub>. Die Festigkeit steigt noch weiter mit der Verkleinerung der Körner. Das BaCrO<sub>4</sub> war kalt gefällt. Zur Kornvergrößerung wurde es 2 h mit NaCl geschmolzen. Es bildeten sich nadelförmige Kristalle. Die Kuchen hatten nur eine ganz geringe Festigkeit.

**Nr. 16.** Die mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH hergestellten Kuchen waren ganz locker und zerflockten beim Reiben, als ob sie aus Filterpapierfasern bestünden. Dieser Unterschied gegen CaCO<sub>3</sub> wird noch besprochen.

Die Versuche zeigen also in der Tat, daß man feste Körper herstellen kann, sobald nur die Korngröße unter

etwa 5  $\mu$  bleibt. Es sind dabei nur Pulver gewählt, die sich nicht hydrolysieren, also nicht durch Gele zusammengeklebt sein können. Daher ist nicht Korund gewählt, sondern SiO<sub>2</sub>, bei dem die Hydrate völlig spontan entwässern (Opal usw.). Da nach Podszus<sup>1)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> bei etwa 1  $\mu$  Korngröße von HCl gelöst werden, besteht ohne weiteres die Möglichkeit, daß die feinen Pulverteilchen sich, wenn auch nur ganz oberflächlich, hydratisieren und so zusammenkleben. In der Tat wird geschmolzener Magnesit durch bloßes Naßmahlen völlig hydratisiert (*Kljutscharew*).

Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit äußert sich in der Endfestigkeit nur bei größeren Pulvern, bis etwa 10  $\mu$ . Dagegen macht sich ihr Einfluß auch bei beliebig feinen Pulvern in einer ganz anderen Weise geltend. Es war bisher stets vorausgesetzt, daß die Flüssigkeiten völlig benetzen, den Randwinkel 0 bilden. Ist der Randwinkel z. B. 90°, so ist die Adhäsionsenergie nur  $1/2$  so groß wie beim Randwinkel 0<sup>2)</sup>. Ist aber die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Wand kleiner, so wird es möglich, daß diejenige zwischen zwei festen Wänden größer wird und die Partikel zusammenkleben, flocken. Da bis jetzt keine Möglichkeit besteht, die Adhäsion zwischen festen Wänden zu messen, läßt sich nur qualitativ feststellen, daß bei nicht vollständiger Benetzung eine solche Flockung möglich ist (*Adam*<sup>3</sup>). Die Benetzung allein ist aber noch nicht entscheidend, denn Benzin gibt den Randwinkel 0, es tritt aber doch Flockung ein. Die Molekularstruktur der Flüssigkeit ist auch von Bedeutung<sup>4)</sup>. Bei den Versuchen wurden natürlich auch andere Flüssigkeiten probiert als Äthylalkohol, z. B. Äther, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, die nur ganz lose Körper geben. Beim Schütteln der Pulver in diesen Flüssigkeiten im Reagensglase zeigte sich dann, daß die Pulver, anstatt in Form einer langsam sich absetzenden Milch wie bei Wasser, Alkohol und Essigsäure, sich rasch in der klaren Flüssigkeit unter Flockung abschieden.

	Feine Milch, langsam absetzend	Flockung	Teilweise Flockung
CaCO <sub>3</sub>	Äthylalkohol Benzylalkohol Amylalkohol Isopropylalkohol	Diäthylamin NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Allylamin CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub> Anisol Äthyläther Benzol	Anilin
BaSO <sub>4</sub>	Essigsäure	CCl <sub>4</sub>	

Bei den stark polaren Flüssigkeiten findet Adsorption der aktiven Gruppe am festen Körper statt, bei den nicht polaren tritt Flockung ein. Es kommt aber auch auf den festen Körper an. Z. B. gab das benutzte BaCrO<sub>4</sub> mit Wasser eine Milch, mit Alkohol aber überraschenderweise Flocken und daher auch die im Versuch 16 gefundene kleine Festigkeit der Formlinge mit Alkohol, denn die „Flocken“ verhalten sich wie gröbere Körner und geben also weniger feste Formlinge.

<sup>1)</sup> Podszus, Z. physik. Chem. 92, 227 [1917].

<sup>2)</sup> N. K. Adam: The Physic and Chemistry of Surfaces, Oxford 1930, S. 175.

<sup>3)</sup> N. K. Adam, I. c. S. 196.

<sup>4)</sup> W. D. Harkins u. D. M. Gans, J. physic. Chem. 36, 86 [1932].

Auf teilweise kolloidale Materialien, z. B. Tone, würden die bisherigen Überlegungen natürlich auch zutreffen, die höhere Festigkeit würde hier durch die größere Kleinheit der Partikeln erklärbar sein. Es mag aber unentschieden bleiben, ob nicht auch noch strukturelle Anordnungen in den Gelen eine Rolle spielen.

Bei der Ausführung der Versuche hat mich Herr Dr. Saran in dankenswerter Weise unterstützt.

### Zusammenfassung.

Durch Befeuchtung mit Flüssigkeiten werden die Körner eines Pulvers durch die Oberflächenspannung zusammengetrieben mit einem mit abnehmender Entfernung stetig bis auf Tausende von Atmosphären wachsenden Druck, der gleichmäßig durch die ganze Masse

wirkt, bis sie sich berühren. Dann bewirken die Molekularkräfte an den Berührungs punkten den weiteren Zusammenhalt, der mit deren Zahl wächst. Diese Zahl nimmt zu mit dem etwa Zehnfachen von  $x^3$ , wenn die Körner um das  $x$ fache verkleinert werden. Es ließ sich durch Versuche an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCrO}_4$  zeigen, daß die Endfestigkeit der trockenen Formlinge ebenso groß wird wie durch einen gemessenen mechanischen Druck und mit einer höheren Potenz von  $x$  stark zunimmt. Die Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten macht sich in der Endfestigkeit nur bis zu Körnern bis etwa  $10 \mu$  bemerkbar, indem eine größere Oberflächenspannung die Hohlräume stärker zerdrückt. Bei nicht völlig benetzenden Flüssigkeiten bewirkt die Oberflächenspannung Flockung (Adhäsion der festen Körner aneinander) und vermindert die Festigkeit. [A. 86.]

## Zur Frage des Einflusses verschiedener Mineraldüngung auf den Gehalt an Mineralsalzen und Pektin in Flachs

Von Dr.-Ing. LUDWIG LOMPE, Sorau

eingeg. 4. Januar 1937

Mit der Auswirkung verschiedenartiger Wachstumsbedingungen, insbes. verschiedener Düngungsverhältnisse, auf den Ertrag und die Eigenschaften von Flachsstroh und Flachsfasern haben sich bereits viele Forschungsarbeiten befaßt, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Es sollen nur kurz die Ergebnisse einer im Deutschen Forschungsinstitut für Bastfasern durchgeführten Arbeit angegeben werden, die eine Untersuchung des Gehaltes von Flachsstroh und Flachsfasern an Mineralstoffen und Pektin sowie die Analyse der Asche von Flachsfasern betraf. Das Material für diese Untersuchung lieferte ein Anbauversuch des Jahres 1935; es handelte sich um einen Feldversuch in der Nähe Berlins, wobei der Flachs unter sonst gleichartigen Wachstumsbedingungen — soweit dies in einem praktischen Anbau möglich ist — lediglich auf verschiedenen gedüngtem Boden gewachsen war.

Der Düngungsversuch umfaßte fünf Abschnitte, auf denen die gleiche Flachssorte, Sorauer Feinflachs, wechselnde Düngegaben an Kali und Superphosphat bei stets gleichen Mengen an schwefelsaurem Ammoniak erhielt. Als Normaldüngung kamen je ha 200 kg 40%iges Kalisalz, 300 kg Superphosphat mit 18% Reinphosphorsäuregehalt und 100 kg schwefelsaures Ammoniak mit 20% Reinstickstoffgehalt zur Verwendung. Die einzelnen Vergleichsdüngungen sind aus folgendem Plan ersichtlich, in dem die Normaldüngung zur Erzielung einer besseren Übersicht doppelt aufgeführt wird:

Bezeichnung	Düngung in kg/ha		
	Kalisalz	Superphosphat	Schwefelsaures Ammoniak
KN .....	200	0	100
KPN .....	200	300	100
KPPN .....	200	600	100
PN .....	0	300	100
KPN .....	200	300	100
KKPN .....	400	300	100

Die im Düngungsplan angegebenen Bezeichnungen werden in den späteren Tabellen verwendet; K bedeutet Normaldüngung an Kalisalz, P Normaldüngung an Superphosphat und N die in allen Fällen gleiche Düngung an schwefelsaurem Ammoniak.

### A. Untersuchung von Riffelstroh.

Für die Bestimmung des Mineralsalzgehaltes kam das allgemein übliche Verfahren einer Verbrennung der Substanz, also die Ermittlung der Gesamtasche in Betracht. Die Art

der Verbrennung und besonders die beim Glühen des Verbrennungsrückstandes angewendeten Temperaturen sowie die Glühdauer beeinflussen hierbei das Ergebnis; bei langsamem Verbrennen einer großen Menge zusammengeballter Substanz kann durch Reduktion Phosphat, bei längerem starkem Glühen können Kalisalze durch Verdampfung verlorengehen. Unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen sind jedoch vergleichbare Aschenzahlen zu erhalten.

Nach früheren Analysen<sup>1)</sup> sind die Mineralstoffe im Flachsstroh nicht gleichmäßig verteilt, sondern in den oberen Stengelteilen und wiederum in der Stengelbasis mit anhaftenden Wurzelresten angereichert, während sie im mittleren Stengelteil in geringerer Menge vorkommen. Technologisch wichtig ist lediglich der Teil des Stengels, der von den Keimblattnarben und etwa dem Beginn der Verzweigungen begrenzt wird. Für die folgenden Analysen diente nur dieser Stengelteil zwischen Keimblattnarben und Beginn der Verzweigungen, beim Fehlen von Verzweigungen wurde die Stengelspitze 1—2 cm unterhalb der Kapselreste abgeschnitten.

Zur Vermeidung einer unwillkürlichen Auslese geschah die Probenahme so, daß das Riffelstroh auf einmal dem Vorratsbündel entnommen, sämtliche Stengel nach dem Entfernen von Wurzel und Verzweigungen in kleine, etwa 2 cm lange Stücke zerschnitten und 5 g hiervon in kleinen Portionen verbrannt wurden. Die so erhaltenen Aschenwerte sind in der Tabelle für Riffelstroh als Durchschnittsproben aufgeführt.

Außer diesen Durchschnittsproben wurden auch gesondert ausgelesene dicke bzw. dünne Stengel von jedem Düngungsabschnitt untersucht, um einen gewissen Anhalt über die Abhängigkeit der Aschenzahlen von der Stengeldicke zu erhalten. Diese Vergleichsanalysen erschienen notwendig, weil eben nicht das gesamte Stroh, d. h. die ganzen Flachsstengel verwendet wurden, sondern nur die durch reichen Fasergehalt ausgezeichneten Stengelteile.

In der beschriebenen Weise waren außerdem für eine weitere Versuchsreihe zur Ermittlung des Pektin gehaltes Einwaagen vorbereitet worden. Die Pektinbestimmung erfolgte nach dem Verfahren von Tollens u. Lefèvre<sup>2)</sup> durch Hydrolyse des Strohes mit Salzsäure und Messung des entweichenden Kohlendioxyds, das in Barytwasser aufgefangen wurde.

Sämtliche Proben zur Feststellung von Aschen- und Pektin gehalt wurden zur gleichen Zeit eingewogen, so daß nur eine Feuchtigkeitsbestimmung für jede Düngungsprobe durchzuführen war.

<sup>1)</sup> Von Kränzin, siehe Herzog: Technologie der Textilfasern, V. Bd., 1. Teil, 1. Abteilung, S. 130. Berlin 1930.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4513 [1907].