

früher beschriebenen, anfänglich verzögern- den Wirkung eines Überschusses von Chlorcalcium ableiten.

Das Chlorcalcium löst einen Theil des suspendirten $\text{Mn}(\text{OH})_2$ auf, und letzteres wirkt nun nachtheilig auf die Oxydation des ungelösten $\text{Mn}(\text{OH})_2$ durch den Luftsauerstoff ein. Je mehr CaCl_2 vorhanden ist, desto mehr $\text{Mn}(\text{OH})_2$ geht in Lösung, und desto mehr macht sich dessen verzögernde Wirkung geltend. Da jedoch die Oxydation nur verzögert, nicht gehemmt wird, so entsteht allmählich immer mehr MnO_2 (oder vielmehr CaMnO_3), das sich ebenfalls zum Theil in der Chlorcalciumlösung auflöst und die erwähnte braune Flüssigkeit gibt, in der die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird nach einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der MnO -Lösung durch die beschleunigende der MnO_2 -Lösung aufgehoben, und noch später wird die letztere sogar vorwaltend. Jetzt macht es sich aber auch geltend, dass die Menge des in Lösung gehenden MnO_2 ebenfalls mit derjenigen des aufgelösten CaCl_2 steigt, und demnach muss in dem späteren Stadium auch die Beschleunigung der Oxydation mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums wachsen.

Wir glauben mithin die Rolle des Chlorcalciums bei der Weldon'schen Braunsteinregeneration genügend aufgeklärt zu haben, aber nur für normale Fälle. Bekanntlich tritt bisweilen bei der Braunsteinregeneration eine solche Verdickung der Masse ein, dass die Luft des Gebläses gar nicht mehr durchdringen kann, und der Process zum Stillstand kommt; man nennt dies eine „steife Charge“. Neuerdings zeigt sich diese Erscheinung nur ganz ausnahmsweise, da man erkannt hat, dass ihr durch eine genügende Menge von Chlorcalcium, das ja auch sonst schon erforderlich ist, zugleich mit recht kräftigem Blasen vorgebeugt werden kann. Immerhin wäre es doch ungemein interessant zu wissen, was die eigentliche Ursache oder auch nur die Zusammensetzung der verdickten Masse ist. Post hat die Ansicht ausgesprochen, dass sie durch Bildung von Calciumoxychlorid entstehe, das die Theilchen von Kalk und Manganoxydul „verkitte“. Dies ist aber von vornherein ganz unwahrscheinlich, da Ausscheidungen von festem Calciumoxychlorid, wie die im Eingang gegebene Tabelle zeigt, nur bei so hohen Concentrationen der Chlorcalciumlösung (20 bis 30 Proc. CaCl_2) eintreten, wie sie in der Praxis der Braunsteinregeneration nie vorkommen, und da ja die verdickten Massen gerade bei Mangel, nie bei Überfluss von

Chlorcalcium auftreten. Positiv widerlegt wird jene Ansicht dadurch, dass beim Filtriren einer solchen, zufällig bei unseren Versuchen erhaltenen „steifen Charge“ über Glaswolle mit Hilfe des Vacuums das Filtrat einen unveränderten Gehalt an Chlorcalcium, aber ein grosses Minus an Kalk gegenüber der Menge enthielt, die bei jenem Chlorcalciumgehalt in Lösung hätte sein müssen. Hiernach scheint eine gewisse Menge Kalk in Bindung mit Manganoxydul (Dioxyd ist dann noch wenig vorhanden) eingetreten zu sein. Eine weitere Widerlegung liegt darin, dass es einmal gelang, aus reinem (durch Fällung von Manganchlorür mit Natronlauge dargestellten und von Chlornatrium möglichst befreiten) Manganhydroxydul, mit Zusatz von etwas über einem Mol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf 1 Mol. $\text{Mn}(\text{OH})_2$, durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Einblasen von Luft ebenfalls eine verdickte Masse zu erzeugen, während dies bei 3 ähnlichen Versuchen fehlgeschlug. Jene Masse wurde über Glaswolle mit Hilfe des Vacuums filtrirt, unter Überleiten von Wasserstoff, um eine weitere Oxydation des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ während des Filtrirens zu verhüten. Die möglichst trocken abgesaugte Masse enthielt, im Mittel zweier gut stimmender Analysen, 30,12 Proc. CaO , 14,11 MnO_2 , 41,32 Gesamt-mangan, berechnet auf MnO_2 , und nur 0,83 Chlor (von NaCl). Es ist also genügend Kalk zur Bildung eines sehr basischen Manganits vorhanden (14,11 MnO_2 würden zur Bildung von 3 CaO , MnO_2 27,24 CaO brauchen) und selbst dann noch ein Überschuss davon. Berechnet man sämmtliches Mangan auf den Kalk, so verlangt 1 Mol. des letzteren auf je 1 At. Mn nur 26,6 Proc. CaO , und bleibt immer noch ein Überschuss. Einen bestimmten Schluss auf die Beschaffenheit der „steifen Chargen“ können wir ja hieraus noch keineswegs ziehen und müssen uns damit begnügen, die Annahme entschieden widerlegt zu haben, wonach hier eine Ausscheidung von festem Calciumoxychlorid eingetreten sei. Dieser Gegenstand wird im hiesigen Laboratorium noch weiter verfolgt werden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Trockne Biertreber.

Von

A. Stutzer in Bonn.

Im Band 40 der „Landw. Vers.-Stat.“ veröffentlichte ich eine kurze Abhandlung über getrocknete Biertreber. Veranlassung

zu den Untersuchungen gaben wiederholte Klagen von Landwirthen, dahin gehend, dass der Futterwerth der Trockentreber bald gut, bald wesentlich geringer sei, als der Futterwerth einer entsprechenden Menge frischer Biertreber. Durch meine Untersuchung stellte ich fest, dass der Nährwerth der im Handel angebotenen „Trockentreber“ theilsächlich ein ungleicher ist. Die darin enthaltenen Proteinstoffe zeigten bezüglich ihrer Verdaulichkeit ein ungleiches Verhalten. Die dunklen Biertreber waren am schlechtesten verdaulich. Nach meiner Vermuthung glaubte ich die Ursache des Unterschiedes vielleicht darauf zurückführen zu müssen, dass durch das Auspressen der nassen Treber oder durch die Art des Trocknens derselben eine Werthverminderung herbeigeführt wurde.

Ich habe inzwischen diese Fragen, deren Klarstellung sowohl im Interesse der Landwirthschaft wie auch der Technik liegt, näher in Erwägung gezogen und bin zu folgenden Ergebnissen gelangt.

1. Der Einfluss des Pressens der nassen Treber. Die nassen, frischen Treber enthalten durchschnittlich 76 bis 77 Proc. Wasser, welches soweit beseitigt wird, dass die Trockentreber nur noch ungefähr 10 Proc. Feuchtigkeit haben. Über diese Beseitigung sagte ich damals (Landw. Vers. 40, 312) folgendes: „Den nassen Trebern werden, bevor sie in den Trockenapparat kommen, durch Auspressen mittels Schrauben- oder Schneckenpressen in der Regel 25 bis 30 Proc. einer trüben Flüssigkeit entzogen. Das Verdunsten des gesammten, den Trebern anhaftenden Wassers würde kostspielig sein und ausserdem die grosse Menge der Flüssigkeit bei Benutzung der bis jetzt gebräuchlichen Apparate dazu beitragen, dass die Treber zusammenballen. Aus den zusammengeballten, noch sehr feuchten Massen entweicht das Wasser schwerer, als aus einem lockeren Material, weil im letzteren Falle die Verdunstungsfläche der zu trocknenden Substanz eine grössere ist. Aus diesen Gründen ist das Abpressen von Flüssigkeit bisher kaum zu umgehen“.

Über die Beschaffenheit des Presswassers führte ich Untersuchungen aus und berichtete a. a. O., dass bei einem in meiner Gegenwart im Grossbetriebe ausgeführten Nachweise von den Trebern 30 Proc. Flüssigkeit mittels einer Schneckenpresse abgepresst wurden und durch dieses Abpressen von 100 k nasser Treber ein Verlust von ungefähr $\frac{1}{3}$ k Protein und etwas mehr als 1 k stickstofffreier Stoffe stattfand. Die damals

benutzten Treber waren theilweise bereits am vorhergehenden Abend angefahren und hatte dieser Theil des Materials 12 bis 14 Stunden lang gelagert. Im Betriebe wird es häufig vorkommen, dass das erzeugte Tagesquantum an Trebern nicht aufgearbeitet wird und hatte ich keine Bedenken, die theilweise aus älterem Material bestehenden Treber mit zu verwenden. Ich habe die Versuche unter etwas anderen Bedingungen in der Actienbrauerei zu Essen wiederholt, welche Brauerei mir bereitwilligst die Untersuchungen und Probenahmen bei den 2 dort in Thätigkeit befindlichen Trockenapparaten gestattete. Diese waren von der bekannten Firma Petry & Hecking in Dortmund geliefert. Beiläufig sei bemerkt, dass die früher von mir mitgetheilten Untersuchungen nicht mit einem Hecking'schen Apparat ausgeführt sind, sondern es wurden damals die nassen Treber mittels einer gewöhnlichen Schneckenpresse abgepresst, welche in unmittelbarer Verbindung mit einem grossen Treber-Trockenapparat stand. Die Art der Construction der Pressen, durch welche ein wesentlicher Theil der Flüssigkeit aus den Trebern beseitigt wird, ist von grosser Bedeutung und deren Leistung sehr verschieden. Ferner dürfte es keineswegs gleichgültig sein, ob man ganz frische, noch heisse Treber verwendet, oder diese theilweise $\frac{1}{2}$ Tag oder gar über Nacht gelagert haben.

Während in der durch die Schneckenpresse erhaltenen Flüssigkeit 5,3 Proc. feste Bestandtheile sich vorfanden, enthielt diese Flüssigkeit bei Benutzung der Hecking'schen Presse bei scharfer Anspannung der die Presswirkung hervorbringenden Spiralfeder und unter Verwendung ganz frischer Treber nur 2,3 Proc. feste Bestandtheile. Im ersteren Falle waren 30 Proc. Flüssigkeit von den nassen Trebern abgepresst, im letzteren 27 Proc. Hieraus ergibt sich, dass bei meinen neueren Versuchen die Treber ebenfalls stark ausgepresst wurden, aber trotzdem ein wesentlich grösserer Theil der werthvollen festen Bestandtheile in den Trebern zurückblieb als früher bei Benutzung einer Schneckenpresse, durch deren Öffnungen eine Menge schleimartiger Bestandtheile hindurchgepresst wurden. Bei meinen ersten Veröffentlichungen hat es mir durchaus fern gelegen, die damals beim Pressen ermittelten grösseren Verluste an „festen Bestandtheilen“ verallgemeinern zu wollen, ich habe die Zahlen nur „auf Versuche bezogen, die damals von mir persönlich überwacht wurden“, ohne zu behaupten, dass ein Verlust von 5 Proc. unter allen Um-

ständen durch das Auspressen stattfinden müsse.

Die näheren Ermittlungen über die Menge und die Beschaffenheit der bei den neuen Versuchen erhaltenen Flüssigkeit ergaben folgendes: Die frischen Treber enthielten

76,11 Proc.	Wasser
23,89	- Trockensubstanz.

Die abgepresste trübe Flüssigkeit hatte das spec. Gew. 1,0107; wir können daher nachstehend die Begriffe von 1 k mit 1 l vertauschen, ohne einen wesentlichen Fehler in den Angaben zu machen. 1 k = 1000 g der Flüssigkeit enthielten:

0,40 g	grobe Antheile, auf einem Sieb von 1 mm Lochweite zurückbleibend,
23,00	- schlammartige feste Bestandtheile, ermittelt durch Eindampfen einer grösseren Menge der Pressflüssigkeit.

Die letzterwähnten festen Bestandtheile enthielten:

5,23 g	Protein
2,86	- Aschenbestandtheile
14,91	- stickstofffreie Stoffe
23,00 g.	

Von 100 k frischer Treber wurden, wie schon bemerkt, 27 k Flüssigkeit abgepresst, es sind demnach bei Verarbeitung von je 100 k frischer Treber = 0,62 k fein suspendirter fester Bestandtheile (sowie etwa vorhandene lösliche Stoffe) durch das Presswasser beseitigt.

Die verwendeten Treber enthielten im frischen Zustande 23,89 Proc. Trockensubstanz. Nach der Berechnung (und von etwaigen Verlusten abgesehen) sind von dieser Trockensubstanz 0,62 Proc. in die abgepresste Flüssigkeit übergegangen und 23,27 Proc. in den Trockentrebern verblieben. Die Trockentreber hatten 9,12 Proc. Wasser, es hat demnach die Vertheilung des Wassers in folgender Weise stattgefunden:

In den Trockentrebern verblieben	2,3 Proc.
Abgepresst wurden (27—0,62)	26,3 -
Verdampft sind	47,5 -
	76,1 Proc.

Um 0,62 k Trockensubstanz zu gewinnen, müssten demnach 26 k Wasser verdunstet werden. Ob es durch Abänderung der jetzt üblichen Trockenapparate möglich ist, die Verdunstungskosten wesentlich zu verringern, ist eine Frage, auf die ich hier nicht näher eingehen kann. Hier und da werden die Treber mit vollem Wassergehalt, also ohne vorheriges Abpressen getrocknet, und ist es zunächst Sache der kaufmännischen Calculation, ob das Unterlassen des Pressens sich rentirt. Der früher von

mir geäußerte Wunsch, sämtliche Treberbestandtheile für die Landwirthschaft nutzbar zu machen, kommt selbstverständlich nur bei entsprechender Rentabilität in Betracht und verliert an Bedeutung, wenn es möglich ist, durch geeignete Pressen und durch ausschliessliche Verwendung von frischem Material die Verluste geringer zu gestalten, als solche unter den früher von mir gewählten Bedingungen erzielt wurden.

2. Ursache des verschiedenen Futterwerthes der Treber. Die Treber enthalten, wie alle ähnlichen Futtermittel, an wichtigsten Nährstoffen: Fett, Kohlehydrate (stickstofffreie Stoffe) und Protein. In meiner wiederholt erwähnten früheren Mittheilung über getrocknete Bietreber erlaubte ich mir darauf hinzuweisen, dass durch scharfes Trocknen der Treber eine Verringerung der Verdaulichkeit des in den Trebern enthaltenen Fettes nicht eintreten wird. Die Verdaulichkeit der Kohlehydrate kann eher günstiger als schlechter durch die Einwirkung höherer Temperaturen werden. Dagegen verändert das Protein oder Eiweiss sich sehr schnell und muss eine durch das Trocknen bewirkte Werthverminderung des Futtermittels beim Protein am ersten sich bemerkbar machen.

Vorstehende Erwägungen waren Veranlassung, dass ich insbesondere die Verdaulichkeit der in den Trebern enthaltenen Proteinstoffe näher prüfte. Die damaligen Untersuchungen ergaben in dieser Beziehung eine nicht unerhebliche Verschiedenheit (s. S. 312 Bd. 40 der „landw. Versuchstationen“), deren Ursache ich theilweise in der Art des Trocknens der Treber zu erblicken geneigt war. Wiederholte neuere Untersuchungen und Beobachtungen haben mich indess zu der Überzeugung gebracht, dass dies nur selten der Fall sein kann. Die Thatsache, dass der Futterwerth der Trockentreber nicht immer gleich ist, muss durch eine andere Ursache begründet sein. Diese liegt theils in der Beschaffenheit des verwendeten Malzes, theils darin, dass die nassen Treber in solchen Brauereien, welche bisweilen eine grössere Menge von Nasstrebern erzeugen, als sie durch den vorhandenen Trockenapparat schnell zu trocknen vermögen, zu lange lagern und in saurem, mit Sporen von Schimmelpilzen zu reichlich versetztem Zustande zur Trocknung gelangen. In solchem Falle wird bisweilen das zweite Versehen gemacht, dass man die Treber schnell durch den Apparat „hindurchjagt“, um das vorrätthige Quantum an nassen Trebern bewältigen zu können. Das Trockengut ist unter diesen Verhältnissen noch zu

feucht und hat nach kurzer Zeit einen dumpfen Geruch. Auf diese, durch Nachlässigkeit und Mangel an nöthigen Trockenapparaten veranlassten Fehlerquellen, welche in gut geleiteten Brauereien nicht vorkommen werden, will ich nicht näher eingehen und möchte nur darauf hinweisen, dass die bisweilen beobachtete geringere Verdaulichkeit der Treber, welche ich besonders bei Trockenrebern englischer Herkunft beobachtete, vorzugsweise durch die Beschaffenheit des Malzes bedingt sein dürfte.

Die Verdaulichkeit der Proteinstoffe wird — wie ich durch andere Arbeiten nachgewiesen habe — durch längeres Erwärmen der betreffenden Substanzen auf höhere Temperaturen, bei Abwesenheit von Wasserdampf, beeinträchtigt. Es kann unmöglich gleichgültig sein, ob ein helles Malz bei 50 bis 60° abgedarrt wurde, wie dies z. B. in böhmischen und vielen norddeutschen Brauereien üblich ist, oder ob ein dunkles Malz bei 90 bis 110° gedarrt wurde.

Die löslichen Stoffe des Malzes gehen beim Maischen in die Flüssigkeit über, aus welcher das Bier erzeugt wird. Die unlöslichen Substanzen verbleiben in den Trebern und zwar enthalten diese die wichtigen Proteinstoffe theils in einem durch die Verdauungssäfte löslichen und einem darin unlöslichen Zustande. Die Menge der letztgenannten Proteinstoffe wird auf Kosten der verdaulichen vergrößert, wenn die Temperatur während der Darrung des Malzes auf mehr als 100° steigt. Die Engländer pflegen mit Vorliebe dunkle Biere zu trinken, zu deren Herstellung man sich eines stark gedarrten Malzes bedient, und ist es daher erklärlich, dass die englischen Treber, welche in Nord- und Westdeutschland häufig im Handel vorkommen, nicht den gleichen Nährwerth besitzen, als beispielsweise die in Dortmunder oder Pilsener Brauereien getrockneten Treber, an welchen Orten man ein helles Bier erzeugt, bei dessen Bereitung ein schwach gedarrtes Malz Verwendung findet. In den meisten Fällen werden wir daher — abgesehen vom Geruch — nach der Farbe der Trockentreber deren Qualität beurtheilen können und dürfte im Allgemeinen den hellen, aus schwach gedarrtem Malz hervorgegangenen Trebern der Vorzug einzuräumen sein.

Über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure.

Von

Dr. G. v. Knorre.

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Untersuchung der verschiedenen polymeren Modificationen der Metaphosphorsäure beschäftigt, über deren Ergebnisse demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll. Im Verlaufe dieser Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, einige Versuche über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure anzustellen, welche in dieser Zeitschrift beschrieben seien.

Bestimmung der Pyrophosphorsäure. Das saure Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$) reagirt neutral auf Methylorange und Tropäolin. Lässt man daher zu einer Lösung von normalem Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) nach Zusatz des Indicators Säure hinzufliessen, so tritt die Endreaction erst ein, wenn gemäss der Gleichung:

$$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{HCl} = \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$$

alles normale Pyrophosphat in das saure übergeführt ist.

1. 0,4440 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (frisch dargestellt durch Glühen von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) wurden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure titirt. Verbraucht wurden 33,35 cc HCl; da 2 Mol. HCl 1 Mol. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anzeigen, so entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure 0,0133 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; gefunden demnach $33,35 \times 0,0133 = 0,4436$ g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (statt 0,4440 g).

2. 1,8060 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wurden in 500 cc Wasser gelöst und zu den einzelnen Versuchen je 100 cc (entsprechend 0,3612 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) verwandt. Nach Zusatz von Tropäolin wurde mit Schwefelsäure titirt, welche im Liter 4,854 g H_2SO_4 enthielt und von welcher demnach 1 cc 0,013175 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht.

Zur Erzielung der Endreaction wurden bei 3 Versuchen 27,45, 27,4 und 27,35 cc (im Mittel also 27,4 cc) Schwefelsäure verbraucht. 27,4 cc entsprechen $27,4 \times 0,013175$ oder 0,3610 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (statt 0,3612 g).

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, dass neutrale lösliche Pyrophosphate durch Titration mit Säure unter Zusatz von Methylorange oder Tropäolin als Indicator bestimmt werden können; 2 Mol. HCl (bez. 1 Mol. H_2SO_4) entsprechen 1 Mol. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

3. Eine Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wirkt auf Phenolphthalein stark alkalisch. Die