

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 249–256

Aufsatzeil

12. August 1919

## Über den Strohaufschluß für Futterzwecke<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. HANS PRINGSHEIM.

(Eingeg. 80./6. 1919.)

Bekanntlich besitzt der menschliche Organismus nicht die Fähigkeit, die Cellulose zu verdauen, wenn man von den zarten Pflanzengebilden absieht, die wir in Gestalt von Gemüse aufnehmen, und die auch nur einer teilweisen Resorption unterliegen. Im Gegensatz dazu haben die pflanzenfressenden Tiere und besonders diejenigen mit einem langen Darmtraktus die Fähigkeit, die Cellulose abzubauen und hieraus Nutzen, vornehmlich für ihren Energiestoffwechsel, zu ziehen. Von den für den Menschen nützlichen Tierarten kommen hierfür neben den Pferden vor allem die Wiederkäuer in Frage, von denen die letzteren in ihren Pansen ein besonderes Organ für die Celluloseverdauung besitzen. Die celluloseverdauenden Tiere aber sind selbst nicht imstande, etwa mit Hilfe von ihnen abgesondeter Fermente die Cellulosezersetzung vorzunehmen, wie nach den bisherigen Erfahrungen diese Fähigkeit überhaupt nur den Mikroorganismen zukommt. Unter den cellulosezersetzenden Mikroorganismen sind die wichtigsten und verbreitetsten die cellulosezersetzenden Bakterien, die im Darm der Pflanzenfresser eine Wohnstätte gefunden haben und die dort den Abbau der Cellulose vollbringen und die Celluloseabbauprodukte dem Tier zur Resorption zur Verfügung stellen.

Da nun die Cellulosezersetzung den Bakterien nur in direkter Berührung mit dem Polysaccharid gelingt, hängt die Fähigkeit zur Cellulosezersetzung und somit auch der Nutzen, den die Tiere aus der aufgenommenen Cellulose ziehen können, davon ab, ob die Bakterien an die Cellulose herankommen können. Reine Cellulose, die durch technische Vorbehandlung von dem sie in Naturprodukten, wie Holz und Stroh, umhüllenden Inkrustationsprodukten befreit worden ist, wird im Darm der Pflanzenfresser fast vollkommen verdaut und fast ebenso gut vom Tier ausgenutzt, wie andere auch dem Menschen zugängliche Kohlenhydrate, z. B. wie die Stärke und der Zucker. Auf diese Tatsache hat der große Tierphysiologe Kellner zum erstenmal im Jahre 1899 hingewiesen. Er bediente sich zu seinen Versuchen des mit Natronlauge aus Stroh hergestellten Strohzellstoffes. Im Laufe der letzten 20 Jahre wurde diese grundlegende Erkenntnis Kellners von Lehmann in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Göttingen auf eine breite praktische Basis gestellt und das mit Natronlauge behandelte Stroh „aufgeschlossenes Stroh“ genannt.

Diese wissenschaftlich interessanten Erfahrungen hätten vielleicht keine größere praktische Anwendung gefunden, wenn man nicht unter dem Einfluß der durch den Krieg veranlaßten Futterknappheit gezwungen worden wäre, auf sie zurückzukommen und wenigstens den Tieren eine neue Futterquelle zu eröffnen, die für den Menschen unzugänglich war. Naturgemäß mußte eine derartige Fabrikation schnell in die Wege geleitet werden, weshalb man sich für die Herstellung von aufgeschlossenem Stroh an die Erfahrungen der Zellstofftechnik hielt und für einen guten Aufschluß dieselben Anforderungen stellte, welche mit Recht an einen Strohzellstoff zur Pappe- oder Papierfabrikation gestellt werden müssen. Naturgemäß war es auch notwendig, den Fabrikanten für den Strohaufschluß gewisse Bedingungen aufzuerlegen, da nur eine einfache und schnelle Prüfungsmethode in Frage kam, setzte man fest, daß das aufgeschlossene Stroh beim Behandeln mit einer Lösung von Phloroglucin und starker Salzsäure keine Rottfärbung mehr geben dürfe, die man für das Vorhandensein von Inkrustationssubstanzen für charakteristisch hielt. In der Tat gelingt es mit Hilfe dieser Phloroglucinreaktion im aufgeschlossenen Stroh die Beimengung von Häcksel, der sich hierbei charakteristisch rot färbt, mit Sicherheit nachzuweisen. Auch läßt sich mit Hilfe der Phloroglucinreaktion der Strohaufschluß kontrollieren, wenn das Stroh mit 8%iger Natronlauge und der nach den damaligen Vorschriften entsprechenden Wassermenge unter Druck gekocht wird;

unter diesen Bedingungen, besonders bei Verwendung von nicht zu wenig Wasser verschwindet nämlich die Phloroglucinreaktion tatsächlich nur dann, wenn die vorgeschriebene Menge Ätznatron verwandt, und die nötige Kochzeit eingehalten wird. In Wirklichkeit jedoch ist die Phloroglucinreaktion gar kein Mittel zum Nachweise der Inkrustationssubstanzen, sie wird durch eine, im Naturstroh immer in kleinen Mengen vorhandene, ihrer chemischen Zusammensetzung nach unbekannte Substanz veranlaßt, die bei abgeänderten Versuchsbedingungen auch ohne das gleichzeitige Erreichen eines genügenden Strohaufschlusses zerstört werden kann. Naturgemäß wurde das von den Interessenten sehr bald bemerkt, und ein geeignetes Mittel zum Verschwinden der Phloroglucinreaktion besonders in der Verminderung der Wassermenge bei gleichzeitiger Einhaltung derselben Konzentration der Ätznatronlauge gefunden, wodurch dann nicht nur an Ätznatron sondern auch an Dampf gespart werden konnte. Erst nach und nach dämmerte die Erkenntnis, daß der leidende Teil bei dieser Modifikation das Vieh sein mußte, während die Fabriken die an sich hohen Unkosten für die Herstellung des aufgeschlossenen Strohes zu verringern suchten.

Trotz alledem ist, wie wir im weiteren noch begründen werden, auf diese Weise ein nützliches und gut verdauliches Futter erzielt worden, das, vornehmlich in seiner Mischung mit 35% Mcasse in umfangreicher Weise in den Handel gebracht, besonders zur Erhaltung der städtischen Zugtiere gute Dienste geleistet hat, was noch mehr der Fall war, solange man größeren Mengen noch Eiweiß in Gestalt von Futterhefe oder Leinkraftfutter beimengen konnte.

Beim Behandeln von Stroh mit Natronlauge erfolgt nun neben der Entfernung des Hauptteiles der Kiesel säure eine Loslösung der Inkrusten, welche offenbar mit der aus der Cellulose und den Hemicellulosen bestehenden Rohfaser chemisch verwachsen sind. Nebenher geht eine Entfernung eines Teiles dieser unverdaulichen, in Natronlauge löslichen Inkrusten vor sich. Das Wesentlichste im Strohaufschluß besteht jedoch in der Trennung der Rohfaser von den Inkrusten und in ihrer Freilegung, durch die den verdaulenden Bakterien der Weg zu ihr eröffnet wird. Wir wissen aus zahlreichen Fütterungsversuchen, daß die Verdaulichkeit der Rohfaser nach der Behandlung mit Natronlauge wenig oder fast gar nicht beeinflußt wird durch den Verbleib des größeren Teils der Inkrusten im Stroh. Anders liegen die Verhältnisse naturgemäß für die Verdaulichkeit der gesamten organischen Substanz des aufgeschlossenen Strohes, die für den Futterwert entscheidend ist, und die neben der Verdaulichkeit der Rohfaser beeinflußt wird durch die Verdaulichkeit der stickstoffreien Extraktivstoffe: denn die Verdaulichkeit der letzteren, in die, neben dem größten Teile der noch vorhandenen Inkrustationssubstanzen, durch Säuren leicht hydrolysierbare, verdauliche Hemicellulosen hineingehen, wird naturgemäß ungünstig beeinflußt durch die Anwesenheit des unverdaulichen Lignins. Beim Strohaufschluß wird nun Natronlauge verbraucht zum geringen Teil durch die Kiesel säure, mehr schon durch die Verbindung mit den Inkrustationssubstanzen ausmachenden Ligninsäure, vornehmlich aber durch die sich beim Kochen bildende Essigsäure, welche den Acetylgruppen des Lignins entstammt; so können aus dem Stroh bei der vollkommenen Abspaltung der Acetylgruppen 5% Essigsäure gebildet werden. Wie wir in folgendem sehen werden, ist jedoch diese Quelle für den Verbrauch der Natronlauge beim Strohaufschluß nicht nur unnötig, sondern auch vermeidlich.

Wie schon bemerkt, folgte man im Anfang bei der Herstellung von aufgeschlossenem Stroh den Erfahrungen der Zellstofftechnik und bewirkte den Aufschluß durch Kochen mit Natronlauge unter Druck. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht besonders gut für die Herstellung von Kraftstroh im Kleinbetriebe, welche andererseits, wenn sie auf dem Lande an Ort und Stelle des Strohanbaues und des Futterverbrauches bewirkt werden kann, große Vorteile mit sich bringt. Vornehmlich fällt hierbei das apparative, schwer auszuführende Pressen, und das kostspielige nachherige Trocknen weg, welches notwendig ist, um das aufgeschlossene Stroh für den Versand haltbar zu machen. Es ist besonders der Anregung von Colsmann zu danken, daß man aus diesen Gründen dazu über-

<sup>1)</sup> Vortrag im Märkischen Bezirksverein am 20./5. 1919.

gegangen ist, Kraftstroh durch Kochen mit Natronlauge in offenen Gefäßen, besonders in einer von Colomann konstruierten Kochküche herzustellen, wodurch dieses wertvolle Futter auch dem Landwirte zu einem erreichbaren Preise zugänglich gemacht werden kann.

Dieser Fortschritt in der Herstellung von Kraftstroh für besondere Zwecke bedeutet jedoch nicht die Grenze der bisher erreichten Verbesserungsmöglichkeiten des Aufschließungsverfahrens. Nicht auf Grund praktischer Überlegungen, sondern auf Grund theoretischer Betrachtungen und experimenteller Kleinarbeit, nicht vom Praktiker, sondern vom wissenschaftlichen Chemiker ist der neue Fortschritt erzielt worden. Beckmann hat erkannt, daß die Anforderungen an ein hochverdauliches aufgeschlossenes Stroh ganz andere sein können, als die an einen für technische Zwecke vorwertbaren Strohzellstoff. Er hat, wie den Lesern dieser Zeitschrift aus seinen Mitteilungen in Nr. 23 und 24 dieses Jahrgangs bekannt ist, die wichtige Beobachtung gemacht, daß die Verdaulichmachung des Strohs auch schon durch Natronlauge von genügender Konzentration in der Kälte erreicht werden kann. Der Gewinn für den Kleinbetrieb auf dem Lande ist ein beträchtlicher: nicht allein, daß an Heizwerten gespart wird, vor allem kann auch in einer einfachen aus Holz zusammengeschlagenen Apparatur gearbeitet werden, der Beckmann eine sinnreiche Form gegeben hat. Neben diesen Vorteilen erreicht man beim Strohaufschluß nach Beckmann in der Kälte noch ein anderes sehr wichtiges Ziel: Man steigert die Ausbeute sehr beträchtlich im Durchschnitt von 55 auf 75—80%. Der Vorteil in Bezug auf die Rentabilität eines derartigen verbesserten Aufschließungsverfahrens unter der Voraussetzung, daß hierbei nicht mehr Ätznatron als bei den Kochverfahren gebraucht wird, leuchtet jedermann ein. Auch das Vorurteil, welches ein Aufschließungsverfahren mit großen Substanzerlusten besonders auf dem Lande begegnet, muß dadurch wesentlich verminderd werden.

Der von Beckmann erzielte Erfolg ist jedoch nur möglich, wenn Ätznatronlauge von einer gewissen Konzentration Verwendung findet; diese Konzentration muß im allgemeinen  $1\frac{1}{2}\%$  Ätznatron sein. Da nun zum Bedecken des Strohs die achtfache Wassermenge erforderlich ist, so braucht Beckmann für den Strohaufschluß nun nicht 8, sondern 12% Ätznatron; diese Schwierigkeit kann jedoch nach seinen Vorschlägen auf einfache Weise dadurch überwunden werden, daß er die einmal zum Strohaufschluß benutzte Lauge, von der nur etwa die Hälfte verbraucht worden ist, wieder auf  $1\frac{1}{2}\%$  Ätznatron anreichert, wozu 6% Ätznatron, bezogen auf lufttrockenes Stroh, notwendig sind. Verwendet man nun diese Lauge noch weiter, z. B. ein zweites Mal, so braucht man für drei Strohaufschlüsse 24%, also im Durchschnitt nur wieder 8% Ätznatron. Durch eine eisengeförmige Anreicherung der Strohaufschließungsgefäße läßt sich diese Methode ohne weitere Schwierigkeit durchführen. Am Anfang schien die Meinung vorzuherrschen, daß zum Strohaufschluß in der Kälte eine beträchtlich längere Zeit als in der Wärme nötig sei; bald zeigte sich jedoch, daß man mit der Zeitdauer horahgehen kann, und daß jedenfalls in 8 Stunden, wahrscheinlich aber auch in noch kürzerer Zeit, ein vollkommen befriedigendes Resultat zu erringen ist. Für den Kleinbetrieb auf dem Lande kommt außerdem noch in Betracht, daß die Ausnutzung der an sich billigen Apparatur hier keine so große Rolle spielt, und daß der Landwirt sehr gern sein Stroh am Abend mit Natronlauge ansetzen und es am nächsten Morgen auswaschen und verfüttern kann.

Etwas anders liegen naturgemäß die Verhältnisse für den fabrikmäßigen Großbetrieb. Hier spielt die Zeit und die dadurch bedingte Ausnutzung der Aufschließungsgefäße eine ganz andere Rolle, hier kann es auch Schwierigkeiten machen, die Ablage zu sammeln und sie mehrfach mit Ätznatron zwecks Wiederverwendung auszureichern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich auch diese Schwierigkeiten umgehen lassen. Selbst in 10%iger Natronlauge läßt sich ein Strohaufschluß in befriedigender Weise erreichen, wenn man die Temperatur auf einer mittleren Höhe hält und durchschnittlich bei  $50^{\circ}$  arbeitet. Die geringe Menge Wärme, welche hierbei zugeführt werden muß, spielt keine wesentliche Rolle, sie läßt sich in den meisten Fällen durch die Verwendung von Altdampf beschaffen, ein Teil der Temperaturerhöhung wird schon durch das Lösen des Ätznatriums erreicht und die beim Strohaufschluß vor sich gehende Reaktion soll selbst noch eine gewisse Temperatursteigerung zur Verfügung stellen. Auch dieses Problem wäre mit verhältnismäßig Leichtigkeit gelöst, wenn nicht für den technischen Großbetrieb andere Schwierigkeiten in Frage kämen. Das nach dem Verfahren

von Beckmann in der Kälte hergestellte Kraftstroh zeichnet sich gegenüber dem in der Hitze gewonnenen durch einen ungenannten aromatischen Geruch aus, welcher die Aufnahme durch das Vieh sehr begünstigt. Dieser Geruch verschwindet beim Trocknen; das nach Beckmann aufgeschlossene Stroh bietet danach, genau wie das in der Hitze gewonnene, wenig Anreiz für das Vieh. Erst nach längerer Gewöhnung gelingt es, das Vieh zur Aufnahme dieses gleichmacklosen Futters zu bringen. Die wenig günstigen Erfahrungen, die man mit einem derartigen Strohzellstofffutter erzielt hat, waren im allgemeinen entmutigend, so daß man nach und nach dazu übergegangen ist, den Vertrieb dieses Futters überhaupt aufzugeben und im technischen Großbetriebe nur noch mit Melasse versetztes Kraftstroh herzustellen, wie das ursprünglich von Oxmann vorgeschlagen und praktisch durchgeprüft worden ist. Trotzdem, nun die an sich etwas härtere Qualität des in der Kälte aufgeschlossenen Kraftstrohes seine Aufnahmefähigkeit durch das Vieh und seine Verdaulichkeit nicht beeinflußt, macht es doch gewisse technische Schwierigkeiten, ein derartiges Material in der geeigneten Weise zu pressen, auf der Langzeitsmaschine zu trocknen und dann nach dem Wiederzerreiben im Würster immer mit der Melasse zu vermischen. Jedoch sind diese Schwierigkeiten, welche durch eine Beschaffung geeigneter Apparaturen sich voraussichtlich werden beseitigen lassen: momentan kann naturgemäß ein Umbau der Fabriken nicht in Erwägung gezogen werden.

Theoretisch muß nun vor allem die Beantwortung der Frage interessieren, wie es möglich ist, in der Kälte trotz Steigerung der Ausbeute nichtsdestoweniger ein genügend verdauliches Futter zu erzielen, während man früher der Meinung war, daß ein gewisser Substanzerlust die notwendige Folge der genügenden Beseitigung der Inkrusten sein müsse. Beckmann jedoch hat erkannt, daß durch das Kochen mit Natronlauge ein nicht unbeträchtlicher Teil der Substanzen mit verdaulichen Nutzwert des Strohs, wie der Cellulose und der Pentosane, zerstört werden, was sich in der Kälte zum großen Teil vermeidet läßt. Wenn dann auch beim Aufschluß in der Kälte keine vollkommene Entfernung der Inkrustationssubstanzen möglich ist, so bleibt schließlich der Prozentgehalt an unverdaulichem Lignin im erzielten Futter so ziemlich derselbe wie in dem unter Druck aufgeschlossenen Stroh, da sich eben die verbleibenden Ligninmengen auf eine höhere Ausbeute an verdaulichen Produkten verteilen. Überhaupt hat sich gezeigt, daß man sich in Bezug auf Entfernung der Inkrusten im allgemeinen in einem Irrtum befand. Erst die neueren Methoden zur Bestimmung des Lignins machten es möglich, den Beweis zu führen, daß selbst im bestaufgeschlossenen Strohstoff immer noch 10% Lignin vorhanden war.<sup>2)</sup> Hier sei ohne einschneidend bemerkt, daß die Natronlauge in der Kälte lange nicht in dem Maße verloren auf die Acetylgruppen der Ligninsubstanz wirkt, und daß somit wenigstens ein Teil des Verbrauchs der Atzonlauge durch die abgespaltene Essigsäure beseitigt wird.

Die Ligninsubstanz des Strohs ist nun in derselben Weise wie in ätzenden Alkalien wenigstens in der Wärme auch in Soda löslich. Andererseits ist die zerstörende Kraft der Soda gegenüber den im Stroh enthaltenden Substanzen von verdaulichem Nutzwert naturgemäß geringer, so daß die Anwendung der Soda unter Kochen keine so starke Herabsetzung der Ausbeute wie die durch Kochen mit Ätznatron hervorruft. Aus diesen Gründen kann also auch mit Soda in nutzbringender Weise aufgeschlossen werden, was in mancher Beziehung Vorteile mit sich bringt. Ganz abgesehen davon, daß die Soda bequemer zu verfrachten und leichter abzumessen ist als das Ätznatron, bedarf man auch von der Soda nicht die 8% Ätznatron entsprechende Menge zum Aufschluß, die 10% calcinierter Soda entsprechen würde, man kommt schon mit 8% Soda aus und verringert auf diese Weise die Kosten, da Soda zurzeit billiger ist, als Ätznatron. Fernerhin steht Soda gerade jetzt in größeren Mengen als Ätznatron zur Verfügung, dessen Erzeugung ganz besonders in den bewohnten Gebieten im Westen betrieben wird. Vor allen Dingen aber gewinnt man beim Kochen mit Soda-Lösung ein wohles Kraftstroh, so daß sich die Schwierigkeiten der Weiterverarbeitung im Großbetrieb vermeiden lassen, welche bei der Anwendung des kalten Aufschließungsverfahrens hervortreten. Schon aus diesen Gründen würde das Kochverfahren mit Soda trotz des Bedarfes an Wärmezufuhr gewisse Vorteile mit sich bringen, wenn nicht noch ein besonderer Vorzug der Verwendung von Soda in Betracht käme, der

<sup>2)</sup> Vgl. Hans Magnus, Theorie und Praxis der Strohaufschließung, Berlin, Paul Parey, 1910. Hans Pringsheim: Die Polysaccharide, Berlin, Julius Springer, 1919.

in der Tat ein ausschlaggebender Faktor zu sein scheint: wir sprechen hier von denjenigen Fabriken, welche mit einer Wiedergewinnung der zum Aufschluß nötigen Alkalien durch Verkohlung der Ablaugen arbeiten, wobei gleichzeitig als wertvolle Nebenprodukte Aceton, Methylalkohol und technisch verwertbare Öle gewonnen werden. Naturgemäß muß beim Arbeiten mit Ätznatron die nach der Calcinerung gewonnene Soda durch Kalk immer wieder kautifiziert werden, was beim Sodaerfahren in Wegfall kommt. Auf diese Weise wird also nicht nur eine höhere Ausbeute an aufgeschlossenem Stroh erzielt, man vermeidet auch das naturgemäß mit Kosten und Kohleverbrauch verbundene Calcinerieren und steht vor der Beantwortung der Frage, ob nicht ein derartiges Kombinationsverfahren vielleicht die größte Aussicht bietet, in Zukunft für den technischen Großbetrieb zur Kraftstrohbeschaffung auch in die Friedenszeit übernommen zu werden.

Der Gedanke, an Stelle der Alkalien zum Strohaufschluß den verhältnismäßig billigen **Ätzkalk** zu verwenden, liegt naturgemäß recht nahe. Solange man den Standpunkt vertrat, daß für den Strohaufschluß nicht vornehmlich die Trennung der Inkrusten von der Rohfaser, sondern die Entfernung der Inkrustationsubstanzen notwendig war, mußte man der Verwendung von Kalk ein nicht unberechtigtes Mißtrauen entgegenbringen. Wenig angekränkelt von derartigen Bedenken hat man während des Krieges im Gebiete des Oberkommandos Ost große Mengen von Kraftstroh mit Ätzkalk hergestellt und dieses mit Erfolg an Tausende von Pferden verfüttert. Der kürzlich verstorbene Ingenieur F. A. Bühlert hat sich in dieser Beziehung bedeutende Verdienste erworben und nach einem speziell von ihm eingeführten Verfahren gearbeitet, bei welchem das Stroh vor der Behandlung mit Kalk zuerst im Kugelkocher unter Druck einer Dämpfung bei mehreren Atmosphären Überdruck ausgesetzt wurde, ehe es mit der Kalkmilch zusammengebracht, in denselben Apparate aufgeschlossen wurde. Der Gedanke mag hier leitend gewesen sein, daß durch das vorherige Dämpfen ein Weichwerden des Strohes erreicht werden soll, welches dem Kalk die Wege öffnet. Dieses Verfahren hat jedoch große technische Nachteile: durch das meist auf 2 Stunden ausgedehnte Vordämpfen wäre selbst bei einer nachherigen 4stündigen Aufschließungszeit, die aber in der Praxis häufig überschritten wurde, eine sehr lange Ausdehnung des Aufschließens erforderlich, was an sich natürlich unrentabel ist. Ferner muß nach dem Dämpfen abgeblasen werden, ehe die Kalkmilch in den Kugelkocher hineingebracht werden kann, wodurch wiederum Dampf und Zeit verloren geht. Durch die im Laboratorium des Kriegsausschusses für Ersatzfutter angestellten Untersuchungen konnte aber schon auf rein analytischer Grundlage der Beweis geführt werden, daß dieses Vordämpfen nicht nur nicht nützlich, sondern sogar schädlich ist; denn beim Vordämpfen, bei dem die Reaktion vornehmlich durch Abspaltung von Essigsäure saurer wird, erfolgt eine verhältnismäßig sehr große Zerstörung der organischen Nutzsubstanz, während andererseits das Lignin ungelöst bleibt. Nachherige Behandlung mit Ätzkalk vermag zwar die Trennung der Inkrusten von der Rohfaser zu bewirken: was zerstört ist, kann jedoch nicht wieder geschaffen werden, so daß die schließliche Verdaulichkeit eines derartigen mit Kalk aufgeschlossenen Strohes weit ungünstiger ist, nicht nur als die eines mit Kalk unter Druck ohne Vordämpfen aufgeschlossenen Strohes, sondern in noch höherem Maße als die eines Strohes, das allein durch Kochen mit Kalkmilch aufgeschlossen wird. Auch in dieser Beziehung ist Colmann auf dem richtigen Wege gewesen, da er hat in Lindenbergs i. d. M. auf einem seiner Güter Stroh mit Kalkmilch in einem um die Längsschlässe rotierenden Zylinder unter Durchleiten von Dampf behandelt und es nach der Waschung als Futter für seine Arbeitspferde benutzt, welche in einem guten Futterzustande angetroffen wurden. Bei alledem darf naturgemäß niemals vergessen werden, daß der Aufschluß mit Kalk kein so hochverdauliches Futter wie der Aufschluß mit Alkalien liefern kann. Zwar wird die Trennung der Inkrusten von der Rohfaser erreicht und diese verdaulich gemacht, aber die Entfernung des Lignins ist nur eine sehr unvollkommene, weil der Kalk mit der Ligninsäure eine in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung bildet. So muß die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe bei einem Kalkverfahren immer eine verhältnismäßig minderwertige sein. Ob der Landwirt für seinen Eigenbetrieb in Zukunft besser tun wird, in der Kälte nach Beckmann mit Ätznatron aufzuschließen und sich ein hochverdauliches Futter herzustellen, oder ob er in Falle des Mangels an Ätznatron dahin beraten werden soll, mit Kalk unter Dämpfen aufzuschließen, wird von Umständen abhängen, die bei der Unsicherheit der Verhältnisse schwer von vorn-

herein einzuschätzen sein werden, und die man auch im Einzelfalle wird beurteilen müssen. Naturgemäß ist Ätznatron teurer wie Kalk, aber andererseits bedarf man zum Aufschluß mit Kalk nach den bisherigen Erfahrungen der Wärmezufuhr, die allerdings auf einzelnen Gütern mit landwirtschaftlichem Fabrikbetriebe, wie Brennereien u. dgl. durch die Verwertung von Abdämpfen weniger ins Gewicht fällt. Vorzuziehen ist jedenfalls, wenn andere Gesichtspunkte außer acht gelassen werden, immer die Herstellung eines möglichst hoch verdaulichen Futters, wenn es sich um ein Material handelt, das durch die im Großen betriebene **Trocknung** und **Verschickung** eine Kostenbelastung erfahren muß. Dazu kommt ferner noch der Umstand, daß es sich bei der Verwendung von Ätznatron oder Soda naturgemäß immer um chemisch reine Präparate handelt, während im gebrannten Kalk durchschnittlich nicht wesentlich mehr als 70% Ätzkalk enthalten sind, so daß das Futter durch die Beimengung von Verunreinigungen, wie Ton usw., verhältnismäßig aschereich und deshalb, wenn auch vielleicht für das Vieh nicht gerade gefährlicher, so doch jedenfalls für den Transport um noch einen neuen Faktor ungeeigneter wird.

Schon im vorstehenden haben wir gesagt, daß man allein mit Hilfe eines analytischen Verfahrens einen gewissen Einblick in den Wert oder Unwert einer Methode zur Herstellung von Kraftstroh gewinnen kann. Zu diesem Zwecke analysiert man das Ausgangsmaterial, nämlich das Rohstroh und das Fertigprodukt, nämlich das Kraftstroh, auf folgende Weise: neben der Anwendung der üblichen Verfahren zur Bestimmung von Asche, Rohprotein, Rohfett und Pentosanen wird auch der Gehalt an Cellulose und an Lignin mit Genauigkeit ermittelt. Die Cellulose wird bestimmt, indem man die Rohfaser nach dem Verfahren von Cross und Bevan durch wechselseitige Behandlung mit Chlor und Natronlauge gewinnt und den in dieser noch verbleibenden Gehalt an Pentosanen und Asche in Abzug bringt. Das Lignin wird dadurch ermittelt, daß man das zu untersuchende Material mit Hilfe hochkonzentrierter Salzsäure von 41% HCl vollkommen hydrolysiert und den Rückstand als Lignin zur Wägung bringt. Eine Anzahl von Analysen der wichtigsten, uns hier interessierenden Kraftstrohsorten ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

| Rohstroh             | 8% NaOH<br>bei 5 Std. | 8% NaOH<br>bei 5 Std. offen<br>gekocht | Kalk<br>aufgeschluß<br>nach Beck-<br>mann 3 Std. | 8% Soda<br>bei 3 Std.<br>offen<br>gekocht | 7% CaO<br>4% Std. bei<br>5 Std. | 8% CaO<br>5 Std. offen<br>gekocht |
|----------------------|-----------------------|--|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|
|                      | %                     | %                                      | %  | %   | %                               | %                                 |
| Asche . . . . .      | 3,8%                  | 4,1                                    | 5,00   | 3,1                                       | 2,42                            | 6,53                              |
| Rohprotein . . . . . | 2,7%                  | 0,9                                    | 0,94   | 2,3                                       | 2,00                            | 0,92                              |
| Rohfett . . . . .    | 2,1%                  | —                                      | —  | 1,3                                       | —                               | —                                 |
| Pentosane . . . . .  | 26,2%                 | 31,1                                   | 27,90  | 26,3                                      | 27,50                           | 21,35                             |
| Cellulose . . . . .  | 39,5%                 | 56,3                                   | 52,40  | 48,6                                      | 52,03                           | 53,90                             |
| Lignin . . . . .     | 24,0%                 | 10,0                                   | 12,50  | 16,3                                      | 16,99                           | 20,50                             |
|                      |                       |  |  |   |                                 | 19,20                             |

#### Vergleich des Substanzverlustes bei verschiedenen Aufschlußverfahren.

|  |      |      |      |       |      |      |
|--|------|------|------|-------|------|------|
| Ansbeute . . . . .                                   | 53   | 58   | 79   | 74    | 63   | 73   |
| Verlust an Inkrusten . . . . .                       | 20,3 | 17,3 | 12,4 | 14,73 | 12,1 | 10,0 |
| Verlust an Subst. mit<br>verdaul. Nutzwert . . . . . | 26,7 | 24,7 | 8,6  | 11,27 | 24,9 | 17,0 |

Kennit man nun die Ausbeuten bei den verschiedenen Aufschließungsverfahren, so läßt sich der Substanzverlust auf Grund der Analyse verteilen auf: einerseits den Verlust an Inkrusten, worunter hier Lignin und Asche zu verstehen sind, und andererseits den Verlust an Substanz mit verdaulichem Nutzwert, wofür der Verlust an Cellulose und Pentosanen, Rohfett und Rohprotein in Frage kommt. Naturgemäß wird dasjenige Aufschließungsverfahren das beste sein, bei welchem der Verlust an Inkrusten im Verhältnis zu dem Verlust an Substanzen mit verdaulichem Nutzwert am größten ist. Wie man sieht, werden beim Kochen mit Ätznatron unter Druck, also bei dem der Strohzellstofffabrikation am nächsten verwandten Verfahren, am meisten Inkrustationsubstanzen entfernt; andererseits ist hierbei aber auch der Verlust an Substanzen mit verdaulichem Nutzwert am höchsten, während ganz im Gegensatz dazu bei dem mildesten Aufschließungsverfahren, nämlich bei dem nach Beckmann in der Kälte, wenn auch weit weniger Inkrusten, so doch nur knapp der dritte Teil an nutzbringender Substanz verloren geht. Beim Kochen mit Kalk unter Druck werden nicht mehr Inkrusten entfernt als beim Beckmannschen Verfahren, aber fast ebensoviel nützliche Substanzen wie beim ursprünglichen

Strohzellstoffverfahren. Man sieht daraus, wie weit dieses Kalkaufschließungsverfahren in seiner Wirkungskraft hinter anderen zurücksteht; und so gestattet der Vergleich die Beobachtung verschiedener Einzelheiten, die jedem Interessenten selbst überlassen werden muß.

Oft ist dem Verfahren zur Herstellung von Kraftstroh der Vorwurf gemacht worden, daß viel wertvolle Substanz vernichtet wird ohne wesentlichen Gewinn. Dieser Vorwurf ist nicht nur lächerlich, sondern töricht. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, wird die durch Fütterungsversuche festgestellte Verdaulichkeit des Strohes durch das Aufschließungsverfahren ganz außerordentlich verbessert, und der Stärkewert des Rohstrohes von etwa 13 Einheiten auf annähernd 70 Einheiten gesteigert.

#### Vergleich der Verdaulichkeit von Stroh und Kraftstroh (auf absolut trockene Substanz berechnet).

| Art des Strohes                               | Verdauliche Rohfaser<br>% | Verd. N-für.<br>Extraktstoffe<br>% | Stärkewerte |
|---|---------------------------|------------------------------------|-------------|
| Winterhaimstroh . . . . .                     | 25,87                     | 15,2                               | 13,3        |
| Aufgeschlossenes Stroh                        |                           |                                    |             |
| 1. Unter Druck mit Natronlauge                | 50,79                     | 21,26                              | 67,82       |
| 2. Offen gekocht mit Natronlauge              | 52,79                     | 21,13                              | 68,67       |
| 3. Unter Druck mit Kalk . . .                 | 45,14                     | 3,85                               | 40,93       |
| 4. Offen gekocht mit Kalk . . .               | 51,91                     | 11,56                              | 55,26       |
| 5. Kaltes Verfahren mit Natronlauge . . . . . | 44,93                     | 23,37                              | 63,50       |

Selbst bei einer so geringen Ausbeute wie 50%, welche sicher die unterst nötige Grenze darstellt, gewinnt man also an Stelle von 13 immer noch 35 Stärkewerte, d. h. man kann mit 100 kg des Ausgangsrohstrohes im Futter 11 kg Stärke und mit 50 kg des gewonnenen Kraftstrohes 34 kg Stärke ersetzen. Aber dieser Fall ist ein verhältnismäßig sehr ungünstiger. Beim Beckmannschen Verfahren kann man bei einer Ausbeute von annähernd 80% auf ein Kraftstroh von 60 und mehr Stärkewerte rechnen, so daß man an Stelle der durch das Rohstroh ersetzbaren 13 kg durch das Beckmannsche Kraftstroh 48 kg Stärke ersetzen kann.

Durch diese Bemerkungen und zahlenmäßigen Beispiele ist jedoch der Wert der Aufschließungsverfahren keineswegs erschöpft: nur mit ihrer Hilfe gelingt es überhaupt, rohfaserreiche Produkte in Futtermittel von hoher Verdaulichkeit und hohem Energiewert umzusetzen. Des weiteren ist natürlich die Aufnahmefähigkeit eines Tieres für die absolute Masse an Futter beschränkt; man kann also nicht mit einer gewissen Naivität einfach antworten: da geben wir eben dem Ochsen 6 mal soviel von dem billigen Stroh zu fressen, und seine Nahrung enthält dann genau die gleichen Nährwerte wie in dem teuren Kraftstroh. Der Ochse nimmt eben nur eine gewisse Menge Stroh auf und wird seine Arbeitsleistung nicht erfüllen können, wenn ihm nicht irgendein anderes kraftspendendes Futter geboten wird. Hierzu aber ist das Kraftstroh außerordentlich geeignet. Man muß an dieses Futter nur keine unberechtigten Forderungen stellen. Jedermann weiß, daß es nicht nur eiweißarm, sondern so gut wie frei von verdaulichem Eiweiß ist. Kälber kann man damit nicht aufziehen, Kühe nicht in der Milchproduktion steigern, Schweine nicht fettmachen und Ochsen nicht mästen, aber man kann damit Pferde und Ochsen füttern, die Arbeit leisten sollen.

Natürlich wäre es noch vorteilhafter, an Stelle von Stroh zur Herstellung eines cellulosehaltigen Futtermittels Holzabfälle, z. B. in Gestalt von Sägespänen, zu verwerten, und theoretisch steht dem durchaus nichts im Wege. Reine Cellulose, wie man sie mit Hilfe des Sulfitcelluloseverfahrens oder auch Natronverfahrens gewinnen kann, hat sich als durchaus hochverdaulich erwiesen, und in dem holz- und pyritreichen Schweden hat man auch während des Krieges Sulfitcellulose mit Erfolg verfüttert. Mit Natronlauge jedoch läßt sich Holz trotz seines nicht wesentlich höheren Ligningehaltes als Stroh, offenbar wegen der anderen Qualität des Lignins nur aufschließen, wenn man mit dem Alkali sehr verschwenderisch umgeht. Selbst 20% Ätznatron, bezogen auf Holztrockensubstanz, genügen nicht, um dieses Ziel zu erreichen; es sind dazu etwa 25% notwendig, die tatsächlich in den stroharmen Gebieten im besetzten Osten teilweise für diesen Zweck Verwendung gefunden haben. Ein rentables Verfahren läßt sich hierauf jedoch nicht aufbauen.

Was zum Schluß die Beantwortung der schwierigen Frage der Übernahme der Kraftstrohfabrikation in die Friedenswirtschaft angeht, so kann bei der Unsicherheit der Verhältnisse Definitives

kaum gesagt werden. Solange die Einfuhr von Kraftfutter aus dem Auslande durch die sonstigen finanziellen und Valutaverhältnisse erschwert wird, erscheint die Herstellung von Kraftstroh für die nahe Zukunft jedenfalls noch immer angezeigt. Wenn der Landwirt sich sein Stroh selbst nach dem Beckmannschen Verfahren in der Kälte mit Ätznatron aufschließt, wird er sich wohl dabei immer gut stehen und sich ein nutzbringendes Futter verschaffen. Die Herstellung von Kraftstroh im Großbetriebe erscheint einerseits gebunden an die Belieferung mit der nötigen Mengo Melasse, welche bei der unglückseligen Verminderung des Zuckerrübenanbaues ihre Schwierigkeiten haben dürfte. Aber auch die Verbesserungen der landwirtschaftlichen Erzeugung, welche ja die erste Grundbedingung für den Wiederaufbau unserer Wirtschaftslebens ist, ist auf das engste verknüpft mit der Steigerung des Hackfruchtbaues, also auch mit der Wiederhebung der Zuckerrübgewinnung. Abgesehen von der Beschaffung der Melasse muß der Preis des Kraftstrohes beeinflußt werden durch den Preis des Strohes, der Natronlauge, der Kohle und der Löhne. Stroh müßte unter einigermaßen normalen Bedingungen immer in genügender Menge vorhanden sein. Der Preis der Natronlauge wird stark beeinflußt durch die Verwertungsmöglichkeit des bei der Ätznatronfabrikation zugleich anfallenden Chlors, welches während des Krieges für die Gasangriffe ausgedehnte Verwendung fand, und das zurzeit nicht so recht unterzubringen ist, und die Unkosten für Kohle und Löhne sind natürlich Berechnungsgrundlagen, die bei der Rentabilität irgendeiner Industrie für die Zukunft als Unsicherheitsfaktoren eingesetzt werden müssen.

[A. 106.]

#### Über Gaswaschflaschen und Absorptionsapparate\*).

Von FRITZ FRIEDRICH.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach.)

(Eingeg. 4. 7. 1919.)

Gaswaschgeräte dienen zur Reinigung von Gasströmen von Beimengungen fremder Gase und Dämpfe durch ein flüssiges Absorptionsmittel. Handelt es sich darum, die fremden Beimengungen quantitativ zu bestimmen, so verwendet man eine besondere Art der Gaswaschgeräte, die Absorptionsapparate. Dieselben müssen eine nachträgliche Analyse der Absorptionslösung gestatten, sei es durch Titrimetrie oder Gewichtsanalyse, wie bei den Bestimmungen von Ammoniak, Schwefeldioxyd usw., oder einfach durch Gewichtszunahme des Apparates, wie bei Kohlendioxydbestimmungen. Von der Verwendung von Glasperlen, Bimssteinstückchen und ähnlichen, die getränkt mit dem Absorptionsmittel dem Gas eine möglichst große Oberfläche darbieten sollen, wollen wir hier absehen, da die hierbei verwandte Apparatur im allgemeinen den Absorptionsapparaten für feste Absorptionsmittel gleich und daher auch mit diesen behandelt werden soll. Von den oben geschilderten Gesichtspunkten aus werden die Gaswaschgeräte in drei Gruppen geteilt:

1. Die Gaswaschflaschen mit dem einzigen Zweck, einen Gasstrom zu reinigen ohne nachträgliche Verwendung der Lösung.
2. Die Absorptionsapparate zur quantitativen Bestimmung der Gasbeimengungen durch Gewichtsanalyse oder Titrimetrie.
3. Die Kaliapparate zur Bestimmung von Gasbeimengungen durch Gewichtszunahme des Apparates.

Die Hauptbedingungen, welche wirklich brauchbare Gaswaschgeräte erfüllen müssen, sind kurz die folgenden:

1. Größtes Absorptionsvermögen.
2. Möglichst geringer Widerstand. Besonders bei Gaswaschflaschen erforderlich, da hier oft eine große Zahl hintereinander geschaltet werden muß, was bei zu großem Widerstand besondere

\* ) Sonderdrucke dieses Aufsatzes sind vom Verlag für angewandte Chemie G. m. b. H., Leipzig, Nürnberger Straße 18, zum Preise von M.—50 für das Stück zu beziehen. Versand gegen vorherige Einsendung des Betrages oder gegen Nachnahme. Bei Bestellungen die nach dem 23. August 1919 hier eingehen, erhöht sich der Preis auf M.—60.