

Harnstoff ohne Schädigung der Produktion möglich ist, und daß lediglich die Preisfrage entscheidend sein dürfte, ob man einen solchen Ersatz anwenden wird. Auch bei diesen Versuchen trat wieder hervor, daß Harnstoff eine gehaltreichere und zwar besonders eine fettreichere Milch liefert hatte. Zu große Gaben an Harnstoff sind aber nicht zweckmäßig. Umfangreiche Versuche mit Harnstoff bei Kühen stellte Hansen¹¹⁸⁾ an, die zu ähnlichen Ergebnissen führten.

Völtz¹¹⁹⁾ berichtet weiterhin über 40 Einzelversuche an 5 Milchkühen. Dabei wurde die Milch nicht nur auf ihren Gehalt an Gesamtstickstoff, sondern auch Amidstickstoff und Stickstoff in Form von Harnstoff untersucht, doch konnte ein Einfluß der Harnstofffütterung auf den Harnstoffgehalt der Milch nicht mit Sicherheit konstatiert werden; durch die Verfütterung von Harnstoff wurde die Freßlust der Tiere gesteigert. Völtz kommt zu dem Schluß, daß in Übereinstimmung mit seinen früheren an Lämmern ausgeführten Versuchen über die Verwertung des Harnstoffes für die Fleischbildung auch die Versuche an Milchkühen bewiesen haben, daß der Harnstoff, wie auch andere Amide, geeignet ist, die Rolle des Nahrungseiweißes bei der Milchsekretion der Wiederkäuer in einem gewissen Umfang zu übernehmen. Im Vergleich zu Erdnußkuchen hatten die Harnstoffgaben allerdings einen um ungefähr 20% geringeren Effekt auf die Milchleistung gehabt¹²⁰⁾. Er empfiehlt als Zulage zu proteinarmen Rationen tägliche Gaben von 150 g Harnstoff pro Kuh; diese Menge dürfe man aber nicht überschreiten. Scheunert¹²¹⁾ stellte Fütterungsversuche mit Harnstoff bei drei ausgewachsenen Hammeln, einem noch im Wachstum befindlichen Hammel und einem jungen Lamm an. Er erreichte zwar positive Stickstoffbilanzen, kommt aber auf Grund seiner Beobachtungen zu der Ansicht, daß diese nicht auf Stickstoffretentionen beruhen, sondern dadurch vorgetäuscht werden, daß der in den Exkrementen fehlende Stickstoff durch die Haut ausgeschieden wird. Durch Zufütterung von Harnstoff vermögen Wiederkäuer eine extrem stickstoffarme, aber an stickstofffreien Stoffen reiche Ration für lange Zeit auszunützen. Bei Wegfall der Harnstofffütterung sinkt damit aber die Ausnützung, die Tätigkeit des Verdauungsapparates wird träge und die Freßlust schwindet. Die Respirationsversuche ergaben, daß die Beifütterung von Harnstoff steigernd auf den Stoffwechsel eingewirkt hatte. Scheunert kommt zu dem Resultat, daß Harnstoff als Eiweißquelle nicht in Betracht kommen kann, und daß die Theorie, derzufolge Harnstoff durch Gärungsorganismen in den Wiederkäuervormägen zu Bakterieneiweiß aufgebaut wird und dieses dann als Nahrungseiweiß eintritt (O. Hagemann), abzulehnen ist. Die von anderen Forschern erzielten günstigen Beobachtungen erklärt er dadurch, daß der Harnstoff beim Wiederkäuer eine stimulierende Wirkung auf den Stoffwechsel und die Drüsentätigkeit bewirke.

Honcamp¹²²⁾ Versuche mit Harnstoff an Hammeln brachten diesen zu dem Schluß, daß zum Aufbau von Bakterieneiweiß das Vorhandensein bestimmter Kohlehydrate erforderlich sei. Er führte auch Versuche an

¹¹⁸⁾ Hansen, Landw. Jahrb. 57, 141 [1922].

¹¹⁹⁾ W. Völtz, W. Dietrich und H. Jantzen, Die Verwertung des Harnstoffes für die Milchleistung nach Versuchen an Kühen. Bioch. 130, 323 [1922].

¹²⁰⁾ W. Völtz, H. Jantzen und E. Reisch, Mästungs- und Ausnutzungsversuche an Hammellämmern mit Harnstoff im Vergleich zu Erdnußkuchen. Landw. Jahrb. 59, 321 [1924].

¹²¹⁾ Scheunert, Bioch. Z. 133, 137 [1922].

¹²²⁾ F. Honcamp, Z. ang. Ch. 36, 45 [1923]. Ang. Bot. 5, 22 [1923]. F. Honcamp und E. Schneller, Harnstoff als Eiweißersatz beim Wiederkäuer. Bioch. Z. 138, 461 [1923].

Kühen mit Zugabe von Harnstoff zu einem proteinarmen Gründfutter durch und konnte ähnlich wie Völtz durch 1 kg Harnstoff 12,7—19,7 kg Milch und 1,606—2,476 kg Trockensubstanz gewinnen. Beim Ersatz von 1 kg Erdnußkuchenmehl durch die im Stickstoffgehalt äquivalente Harnstoffmenge wurde der Ertrag nicht beeinflußt. Richardsen¹²³⁾ erzielte bei der Verfütterung von Harnstoff an Kühe günstige Ergebnisse sowohl bei der Fett- als auch der Milchleistung. Weitere Arbeiten stammen von Pfeiffer¹²⁴⁾ und Salkowsky¹²⁵⁾; letzterer beschäftigte sich besonders mit dem Ursprung des zur Eiweißbildung aus Harnstoff erforderlichen Schwefels und des Tryptophans.

In einer umfangreichen Arbeit gaben A. Morgen¹²⁶⁾ und Mitarbeiter Harnstoff einerseits als Zulage zu einem eiweißarmen, anderseits zu einem eiweißreichen Gründfutter. Sie gingen dabei von dem Gedanken aus, daß eine eiweißersetzen Wirkung nur bei eiweißarmem Futter stattfinden könnte, während eine Reizwirkung auch bei dem eiweißreichen zum Ausdruck kommen würde. Der Versuch ergab, daß der Harnstoff als Zulage zu einem proteinreichen Futter keine besondere Wirkung ausübt, und daß ebenso durch eine Harnstoffzulage zu einem eiweißarmen Gründfutter im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen über die Verwertung des Harnstoffes bei Kühen und auch mit eigenen früheren Versuchen der Versuchsansteller nur eine geringe oder gar keine Wirkung erzielt wurde. Morgen hält die Frage, ob Harnstoff als Material für die Bildung von Eiweiß dienen kann, als nicht geklärt und weitere Versuche für erforderlich. Dagegen glaubt er der Ansicht Scheunerts¹²⁷⁾ zustimmen zu können, daß der Harnstoff einen Einfluß auf den Stoffwechsel ausübe, somit als Reizstoff wirke.

Aus vorliegender Zusammenfassung, die nur die allerwichtigsten Arbeiten in dieser bedeutungsvollen Frage bringt und keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt¹²⁸⁾, ist zu entnehmen, daß der Ersatz des Eiweißes durch Amidkörper ein Problem darstellt, das zumindest für den praktisch wichtigsten Vertreter dieser Körperfamilie, den Harnstoff, noch immer nicht restlos geklärt ist, und daß noch manche Versuche in dieser Richtung notwendig sein werden, um zu gesicherten Ergebnissen zu gelangen.

[A. 49.]

Die Verhütung von Kesselsteinbildungen in Dampfkesseln.

Von Dr. HELLMERS, Berlin.

(Eingeg. 16.5. 1925.)

Bei der Wichtigkeit, die der Verhinderung der Kesselsteinbildung zukommt, und bei den starken Mängeln, welche bis jetzt jeder Methode der Wasserreinigung anhafteten, finden sich in der Patentliteratur dauernd neue Patenterteilungen für mehr oder minder Erfolg versprechende neue Mittel und Verfahren. Neben den alten Verfahren, die auf chemischem Wege die Kesselsteinbildner ausfällten, wie das Ätzkali-Soda, das Ätzkalk-Soda und das Permutitverfahren, versuchte man durch Zusatz von Kolloiden, wie Leim, oder durch Lein-

¹²³⁾ Richardsen, Fühlings landw. Ztg. 71, 325.

¹²⁴⁾ Th. Pfeiffer, Fühlings landw. Ztg. 71, 313.

¹²⁵⁾ Salkowsky, Z. physiol. Ch. 109, 276.

¹²⁶⁾ A. Morgen, C. Windheuser und E. Ohlmer, Weitere Versuche über den Ersatz von Eiweiß durch Harnstoff bei Milchieren. Landw. Versuchsst. 103, 1 [1924].

¹²⁷⁾ Scheunert, loc. cit.

¹²⁸⁾ Hingewiesen sei auch noch auf die reizvolle Arbeit von D. Prjanischnikow, Asparagin und Harnstoff (Physiologische Parallele). Bioch. 150, 407 [1924].

samen zu bewirken, daß sich die Kesselsteinbildner als leicht zu entfernender Schlamm abschieden. Im folgenden sei ein Verfahren mitgeteilt, bei dem die chemische und physikalische Wirkung Hand in Hand geht, nämlich das Verfahren des Ingenieurs Menz, D. R. P. 386 676, das ich Gelegenheit hatte, im chemischen Laboratorium des bodenkundlichen Instituts der landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin durchzuprüfen.

Da bei diesem Verfahren als chemisch wirksame Substanz Tannin in Frage kommt, so wurde zunächst die Einwirkung von reinem Tannin auf die Kesselsteinbildner untersucht. Als Kesselsteinbildner kommen ja hauptsächlich folgende in Betracht: die kohlensäuren Salze des Calciums, des Magnesiums und untergeordnet auch die des Eisens und Mangans; Gips; Tonerde; Kieselsäure. Die Ansicht, daß die Erdalkalcarbonate immer Schlamm, und Gips immer Stein bildet, ist irrig. Der Gehalt des Kesselsteins an Carbonaten oder an Gips hängt von dem Vorherrschen der einen oder anderen Komponente ab.

Um nun die Einwirkung des Tannins auf die beiden hauptsächlichsten Kesselsteinbildner Calciumcarbonat und Gips kennenzulernen, wurden folgende beiden Versuche angestellt:

1. In destilliertem Wasser wurde bis zur Sättigung Calciumbicarbonat aufgelöst. Die vorübergehende Härte betrug dann 113, die bleibende 0 deutsche Grade. In einem 1-Liter-Becherglas wurde dann verdampft, nachdem vorher soviel Tannin zugesetzt war, daß eine 0,1% Tannin enthaltende Lösung entstand. Das verdampfte Wasser wurde immer wieder durch mit Calciumbicarbonat gesättigtes ersetzt. Zunächst fiel nichts aus, aber bald begann sich am Boden ein Schlamm anzusammeln, der festbrannte, und, nachdem noch nicht 5 Liter verdampft waren, das Glas zum Springen brachte.

2. Es wurde Wasser mit Gips gesättigt, ebenfalls 0,1% Tannin hinzugesetzt und in einem 1-Liter-Becherglas verdampft. Die vorübergehende Härte betrug 0, die bleibende 83 deutsche Grade. Das verdampfte Wasser wurde auch hier durch mit Gips gesättigtes ersetzt. Da das Tannin nicht instande ist, bei schwefelsäuren Salzen die Säure zu verdrängen, setzten sich bald Gipskrusten ab und das Glas zersprang, nachdem fast 3 Liter verdampft waren.

Um nun zu sehen, wie sich Tannin bei dem Gemisch von Carbonaten und Sulfaten in gewöhnlichem Wasser verhält, wurde wieder in einem 1-Liter-Becherglas Leitungswasser nach 0,1% Tanninzusatz eingedampft. Dieses Wasser hatte während des Versuches folgende Härten:

Tabelle I.		
	Gesamthärte	bleibende Härte
1 Liter	13,3	4,7
6 "	13,3	4,8
11 "	13,5	4,8
16 "	13,1	4,7
21 "	13,4	4,9
26 "	13,6	4,9
31 "	13,6	4,8
32 "	13,4	4,8
Durchschnittliche Härte:	13,4	4,8

Der durchschnittliche Gehalt an SO_4 betrug 0,0600 g im Liter. Diese Menge entspricht 0,129 g Gips. Das Eindampfen wurde fortgesetzt, und immer wurde wieder mit frischem Wasser, in dem nach Tabelle I nach 5 Litern immer wieder die Härte bestimmt wurde, aufgefüllt, bis 21 Liter verdampft waren. Der Gipsgehalt von 22 Litern, 2,838 g, war jetzt in einem Liter konzentriert.

Nach Marignac (vgl. Landolt-Börnstein-Roth) ist die Löslichkeit von Gips in Wasser die in der Tabelle II angegebene. Zugleich wird in der Tabelle die dem gelösten Gips entsprechende Härte berechnet.

Tabelle II.

100 Teile Wasser lösen

bei 0°	0,241	Teile Gips, entsprechend einer Härte von	78°
" 18°	0,259	"	"
" 24°	0,265	"	"
" 32°	0,269	"	"
" 38°	0,272	"	"
" 43°	0,269	"	"
" 53°	0,266	"	"
" 72°	0,255	"	"
" 86°	0,239	"	"
" 90°	0,222	"	"

Trotzdem die Löslichkeit des Gipses überschritten war, schied er sich auch jetzt noch nicht als Stein aus, sondern befand sich im Schlamm, wie das später bei weiterem Verdampfen noch deutlicher hervortrat. Die Härte wurde zu 88,2° bestimmt. Es hatte sich ein dicker, brauner Niederschlag abgesetzt, in dem qualitativ Ca, Mg, Fe, Al, CO_2 , SO_4 und organische Substanz nachgewiesen werden konnte, hauptsächlich war es wohl Calciumtannat. Der Niederschlag war in Wasser nicht unlöslich, aber schwerlöslich. Er wurde auf dem Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen und immer blieb im Filtrat Calcium mit Ammoniumoxalat nachweisbar, bis fast der ganze Niederschlag vom Filter weggewaschen war.

Dann wurde das Eindampfen fortgesetzt, und nachdem noch 11 Liter verdampft waren, konnte aus Gips bestehender Kesselstein, der das Glas zum Springen brachte, nachgewiesen werden.

Von Menz war mir eine kleine Patrone, die mit seinem Präparat gefüllt war, übergeben worden. Die wirksame Füllung wog etwa 30 g. Sie kam in einen Kessel mit 200 Litern Leitungswasser Inhalt, in dem sie 20 Tage blieb. Während dieser Zeit verdampften 252 Liter. Zu Beginn des Versuchs hatte das Wasser eine Gesamthärte von 27,3° und eine bleibende Härte von 14,2°. Derselbe Kessel hatte vorher bei derselben Wassermenge und Versuchsdauer ohne Patrone stark Kesselstein angesetzt, der natürlich vorherrschend aus Carbonaten bestand, da die Löslichkeitsgrenze des Gipses (siehe Tabelle II) nicht überschritten wurde. Bei Beendigung des Versuches hatte das Wasser eine Härte von 36,1°, während es, wenn nur Gips in Lösung geblieben wäre, nur 32,1° hätte haben dürfen. Die Differenz stammt offenbar von dem Kalk, der durch das Tannin in Lösung gehalten wurde. Nach der Entleerung war im Kessel nirgends Kesselstein zu entdecken. Dagegen fand sich am Boden ein schlammiger Niederschlag, der leicht fortgespült werden konnte. Er enthielt wieder Calcium, Eisen, Magnesium, Aluminium, Kieselsäure, Carbonat und organische Substanz.

Auch in der Praxis hat sich das neue Verfahren schon vielfach bewährt. Hier konnte auch beobachtet werden, daß sich bei Anwendung des Verfahrens alter Kesselstein wieder löste, und ein großenteils aus Gips bestehender durch Herauslösung des Carbonatanteils zerfiel oder so brüchig gemacht wurde, daß er leicht aus dem Kessel herausgespritzt werden konnte.

Zum Schluß wäre also zusammenfassend über das neue Verfahren zu sagen, daß es bei allen Kesselwassern, die eine nicht zu hohe bleibende Härte im Verhältnis zur Gesamthärte haben, Erfolg verspricht. [A. 78.]