

## Futterstoff aus Holz.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Holzforschungs-Institut der Forstlichen Hochschule Eberswalde.

(Eingeg. 23. September 1933.)

Die Bestrebungen, Holz als Futterstoff zu benutzen, sind sehr alt. Man hat in den Jahren von Mißernten in ausgedehntem Maße zur Fütterung mit Zweigen greifen müssen, man hat sogar bei Hungersnot die innersten Rinden- und äußersten Cambialholzschichten dem Brotteig beigemischt und so für menschliche Ernährung einen Magenfüller erzielt. Die Brauchbarkeit verholzten Fasermaterials als Futterstoff geht ohne weiteres daraus hervor, daß die Ziegen und das Wild derartiges Material als Nahrungsmittel verarbeiten. Für ausgedehntere Anwendung der verholzten Fasern kommt das sperrige Zweignmaterial nicht in Frage, sondern der dichte Holzkörper größerer Bäume. Das Problem, wenigstens den futternachisch wertvollsten Teil des Holzes, nämlich die Cellulose, verfütterbar zu machen, hat schon *Braconnot* im Jahre 1821 bearbeitet. Es gelang ihm — allerdings nicht die damals noch nicht isolierte Holzcellulose — wohl aber die Leinencellulose durch starke Schwefelsäure in Zucker überzuführen. Auf diesem Gebiet ist während eines Jahrhunderts unablässig weitergearbeitet worden. In neuester Zeit haben die Verfahren von *Bergius-Hägglund*<sup>1)</sup> und *Scholler*<sup>2)</sup> die Öffentlichkeit ausgiebig beschäftigt.

Bei den erwähnten Verfahren wird die Beseitigung der unverdaulichen verholzten Materie im Holze, des Lignins, durch Löslichmachung der Cellulose erreicht. Es fragt sich, ob es denn überhaupt notwendig ist, die Cellulose in Zucker überzuführen, da die Wiederkäuer sie auch ohne das zu einem sehr erheblichen Teil verdauen, und ob es nicht genügt, gewisse schädliche Anteile der verholzten Materie, des Lignins, zu entfernen. Schon vor dem Weltkriege hatte *Lehmann* gezeigt, daß man durch Aufschluß von Stroh mit Ammoniak unter Druck zu einem brauchbaren Futtermaterial gelangt. *Beckmann* wies während des Weltkrieges nach, daß bei Anwendung dünner Natronlaugen auch ohne Druck das Stroh zu einem hochwertigen Futterstoff gemacht werden kann. Die Verdaulichkeit der Fasercellulose wurde auch dargetan durch die Mischung von Strohzellstoff mit Melasse, welche *Oermann* im Weltkrieg für Futterzwecke einführte<sup>3)</sup>. Die Befürchtung der Tierärzte, daß die Fasern sich im Magen der Tiere verfilzen müßten, haben sich auch für den langfasrigen Holzzellstoff nicht bestätigt. Die Versuche, Holz in ähnlicher Weise wie Stroh durch alkalische Behandlung verfütterbar zu machen, sind gescheitert. Der drucklose Aufschluß des Holzes gelang nur bei einem Aufwand von 40% Ätznatron, einer selbst in Kriegszeiten unmöglichen Verbrauchsziffer. Zudem bereitete die Beseitigung der stark alkalischen Abwässer unüberwindbare Schwierigkeiten.

Zu Beginn des Weltkrieges hatte *Haberlandt* in einer aufsehenerregenden Veröffentlichung festgestellt, daß bei sehr feiner Mahlung verholzter Pflanzenmembranen nach deren Durchgang durch den Verdauungsapparat des Wiederkäuers mikroskopisch deutliche Anzeichen für teilweise Verdauung nachweisbar waren. Nach *Haberlandt* und *Zuntz*<sup>4)</sup> ist die Verwertung der Rohfaser und N-freien Extraktstoffe aus einem

Birkenholzschliff beim Schaf überraschend günstig und die Verdauung der Rohfaser hierbei kaum schlechter als bei einem minderwertigen Heu. Es wurde daher versucht, durch feinste Mahlung aus Stroh und Holz Futterstoffe herzustellen. In Rücksicht auf die Zähigkeit und Härte der fasrigen Rohstoffe waren hierzu außerordentlich große mechanische Kräfte erforderlich.

In der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde war 1915 mit Erfolg versucht worden, die zu vernichtenden Wertpapiere durch Behandlung mit Salzsäuregas derart zu zermürben, daß eine betrügerische Verwendung alter, beschädigter Scheine völlig unmöglich war. Das Verfahren wurde in einer kleinen Fabrikanlage im Hof der Reichsbank mehrere Jahre hindurch betrieben, bis der immer fühlbarere Mangel an Fasern dazu zwang, von der Vernichtung so kostbarer Fasern wie Leinen, Hanf und Baumwolle abzusehen. Nach dem günstigen Erfolg der Zermürbung langer Spinnfasern lag es nahe, die Zermürbung der Cellulose im Holz zu versuchen. In der Tat ließ sich das Holz durch Salzsäuregas derartig mürbe machen, daß es zwischen den Fingern zu feinstem Pulver zerreibbar wurde und demnach die Kosten für seine mechanische Zerkleinerung als minimal zu bezeichnen waren. Von der Heeresverwaltung Oberbefehlshaber Ost (Ludendorff) wurde durch Vermittlung von Hauptmann Huth von der Maschinenbauabteilung Suwalki die Errichtung einer Großanlage für Holzstaubmehl in Plociczno bei Suwalki nach diesem chemischen Verfahren angeordnet. Bei den Versuchen in Eberswalde wurde dem Sägemehl ein Strom von Salzsäuregas in einer Steinzeugapparatur entgegengeführt, hierauf wurde das Sägemehl auf einer Hürde getrocknet, in einer Mühle gemahlen, durch Zyklone einem Sichter zugeführt und das staubfeine Material abgeschieden. Eine größere Versuchsanlage wurde dann in der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen eingerichtet. Auf Grund der dortigen Erfahrungen ist dann die Anlage in Plociczno für 100 t Tagesleistung gebaut worden. Die Trocknung des Holzes sollte mit Hilfe des Bühler-Verfahrens für Salztrocknung bewerkstelligt werden. Nach diesem Verfahren werden die zu trocknenden Salzkristalle durch einen heißen Luftstrom in einem Rohr emporgeblasen, wobei in Bruchteilen einer Minute völlige Trocknung erreicht wird. Nach Versuchen in Wurzen i. Sa. wurde zwar nicht so rasche Trocknung bei dem mit Salzsäuregas behandelten lufttrockenen Sägemehl erreicht, immerhin schien aber das Verfahren aussichtsvoll, so daß es bei der Großanlage in Plociczno angewendet wurde. Es zeigte sich jedoch bald, daß zwischen dem lufttrockenen und dem waldfeuchten Sägemehl mit 40% Wassergehalt, wie es die 13 Sägewerke in der Umgebung der Futterstofffabrik Plociczno lieferten, ein gewaltiger Unterschied bestand. Das Sägemehl aus grünem Holz erwies sich als außerordentlich leicht verfilzbar, so daß der Transport in den tönernen Füllrohren, in welchen das Salzsäuregas dem herabfallenden Sägemehl entgegengeführt wurde, sich als unmöglich erwies, und die ganze Anlage außer Betrieb gesetzt werden mußte. Man half sich dann mit Zuführung zersprühter wässriger Salzsäure, was eine ausgiebige Trocknung notwendig machte, die in einem Jalousietrockner (von Oberingenieur Kremser konstruiert), der durch einen Exzenter in stampfende Bewegung gesetzt werden konnte, sich verwirklichen ließ. Das getrocknete Material hatte die notwendige Zerreißlichkeit und wurde in einer besonderen Mühlenanlage gemahlen und gesichtet. Das für Pferdefutter bestimmte Erzeugnis der Futterstofffabrik fand bei den Schwadronen der Feldformationen wenig Eingang. Die Befürchtungen, die kostbar gewordenen Tiere zu schädigen, waren sehr groß. Freilich hatten Fütterungsversuche von

<sup>1)</sup> Vgl. *Bergius*, diese Ztschr. 39, 1202 [1926]; 41, 707 [1928]; 46, 424 [1933]; *Bausch*, ebenda 42, 791 [1929]; *Naphtali*, ebenda 43, 215 [1930]; *Hägglund-Lüers*, ebenda 43, 812 [1930].

<sup>2)</sup> Vgl. *Lüers*, ebenda 43, 455 [1930]; 45, 369 [1932]; *Schaal-Clasen*, ebenda 45, 288, 510 [1932]; *Rassow*, ebenda 46, 425 [1933].

<sup>3)</sup> Bezuglich dieser Bestrebungen vergleiche man *Honcamp*, „Die Ausnutzung der Rohfaser“ in Mangolds Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere Bd. III, Springer, Berlin 1931.

<sup>4)</sup> Über die Verdaulichkeit der Zellwände des Holzes, Sitzungber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 41, 686 [1915].

*Ellenberger*<sup>5)</sup> in Dresden ergeben, daß derartiges Holzmehl (Fichte) bei Verfütterung an Kühe etwa die Ausnutzung der Rohfaser guten Wiesenheus, an Pferde diejenige des Strohes besitzt. Aber diesen günstigen Versuchen standen auch ungünstige Versuchsergebnisse gegenüber. Zum Teil waren diese wohl auf Fabrikationsfehler zurückzuführen, indem das bei dem hydrolytischen Prozeß aus dem Pentosan entstehende Furfurol sich manchmal anscheinend nicht vollständig entfernen ließ. Furfurol hat sich aber als verdauungsstörend erwiesen. Hinzu mag auch noch gekommen sein, daß zu scharf getrocknet wurde und dadurch das Material in eine nicht wieder quellbare Masse überging. Die Studien über Einwirkung von Salzsäure in kleinen Mengen (0,5–1,5%) auf Holz wurden von *Schwalbe* und *Schulz* in einer Abhandlung „Die Aufschließung des Holzes mit Salzsäure“ zusammengestellt, die in Rücksicht auf die Kriegszeit nur als Manuskript gedruckt worden ist. Aus dieser Abhandlung ergibt sich, daß der Gehalt an reduzierenden Substanzen (Zuckern) beim Fichtenholz von 3 auf 10,4 bzw. 15% beim Aufschluß mit 1% des Holzgewichtes an Salzsäure ansteigen kann. Weitere Versuche über die Einwirkung von Salzsäuregas in einer Kühlkammer führten dann zu der Herstellung eines Futterstoffes, bei welchem 50–60% des Holzgewichtes wasserlöslich waren. Das Verfahren mußte jedoch in Rücksicht auf die Kühlenschwierigkeiten aufgegeben werden. Die Arbeit mit Salzsäuregas besitzt offenbar starken Anreiz. Sie ist in einer Versuchsanlage in Genf und neustens von *Schlubach*<sup>6)</sup> wieder aufgenommen worden, der durch gleichzeitige Anwendung von Druck die Reaktion zu beschleunigen vermag, jedoch auch anscheinend mit Kühlungsschwierigkeiten zu kämpfen hat.

Bei den oben erwähnten Versuchen zur Zermürbung von Reichsbanknoten war ein Material erhalten worden, das von den Pappfabriken verarbeitet werden konnte. Es ergab bei geringfügiger Mahlung im Holländer einen schleimigen Stoff. Sehr auffällig war, daß man bei zermürbtem Holzmehl zeitweilig ähnliche Erscheinungen beobachtete, aber auch Material erhielt, das beim Mahlen keinerlei Quellung erfuhr, dagegen zu äußerst porösen Massen zusammentrocknete. Des Rätsels Lösung ergab sich dann durch die Beobachtung, daß die porösen Massen aus einem zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschenem Material, die schleimigen Massen aus einem nicht gewaschenen Material hervorgingen. Durch das Waschen wurden offenbar bestimmte, auf die Quellung günstig wirkende Stoffe entfernt. Erst nach Beendigung des Weltkrieges konnte festgestellt werden, daß dieser Stoff der Traubenzucker ist, welcher bei der teilweisen Hydrolyse der Cellulose gebildet wird.

Es stellte sich heraus, daß der Grad der Quellung des Materials abhängig war von der Menge des gebildeten Zuckers oder den Vorstufen des Traubenzuckers, der Cellulosedextrine. Diese Beobachtung wurde zunächst nur für Zwecke der Papierindustrie ausgenutzt. Es hat sich nach Studien von *Schwalbe* und *Schepp* gezeigt, daß man die viel Kraft kostende Mahlarbeit im Holländer bei der Herstellung des Papiers durch Zusatz von Traubenzucker und anderen Kohlenhydraten stark beschleunigen kann<sup>7)</sup>. Die Erkenntnis, daß eine Quellung des Holzmaterials offenbar in der Kriegszeit die beobachteten Erfolge bei der Verfütterung hervorgerufen hatte, ermutigte dazu, die Arbeiten zur Herstellung von Futterstoff aus Holz wieder aufzunehmen. In der landwirtschaftlichen Praxis ist bekannt, daß frisches Gras in bezug auf den Rohfasergehalt besser ausgenutzt wird als Heu, und die großen Erfolge der Ensilagefutter beruhen zum Teil nicht nur auf der Milchsäuregärung, sondern auch auf dem Umstande, daß eine Trocknung des Grases bei der Ensilage nicht stattfindet. Es schien deshalb zweckmäßig, neue Studien

<sup>5)</sup> W. *Ellenberger* u. P. *Waentig*, Über die Verdaulichkeit der Rohfaser des Holzes. Deutsche Landwirtschaftl. Presse 44, 335 u. 343–344 [1927]; 45, 195 [1918].

<sup>6)</sup> Vgl. *Schlubach*, diese Ztschr. 45, 245 [1932].

<sup>7)</sup> Papierfabrikant 22, 1–5 u. 77 [1924]; 30, 350–352 [1932].

über Futterstoff aus Holz mit dem sogenannten grünen Holz zu beginnen, also einem Holz, das noch den durch den hohen Wassergehalt (40–60%) des lebenden Baumes bedingten hohen Quellgrad besitzt. Es erschien aussichtsvoll, durch chemische Hydrolyse derartiges Material aufzuschließen und durch den sich bildenden Zucker das Fasermaterial durch mechanische Bearbeitung im Kollergang oder Holländer in einen noch höheren Quellungszustand zu versetzen, so daß durch Quellung der „alten“ Cellulose des massiven Holzkörpers diese der leicht verdaulichen „jungen“ Cellulose des Zweigwerkes gleichwertig werden könnte. Es sollte also mit hydrolysierenden Mitteln und mit löslichen Quellmitteln wie Zucker unter gleichzeitiger mechanischer Bearbeitung die Holzfaser aufgeschlossen werden.

Die eben skizzierten Gedankengänge wurden 1930 Herrn Prof. Dr. *Mangold*, dem Direktor des Tierphysiologischen Instituts der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, vorgetragen, und dieser erklärte sich dankenswerterweise bereit, die nach den dargelegten Ideen hergestellten Futterarten im tierphysiologischen Versuch auf die Ausnutzung der Holzfaser zu prüfen. Die Versuche wurden in Berlin im Tierphysiologischen Institut von Dr. *Brüggemann* unter Leitung von Prof. *Mangold* zunächst mit Hühnern und später an Schafen durchgeführt<sup>8)</sup>. Es sind dortselbst in mehrjähriger mühevoller Arbeit eine große Reihe verschiedener in Eberswalde hergestellter Futterarten im Fütterungs- und Stoffwechselversuch geprüft worden. Nur durch den Gedankenaustausch bei Besprechungen über die Fütterungsergebnisse in Berlin war es möglich, in Eberswalde neue Verfahren zur Futterstoffherstellung zu ersinnen.

Die zunächst unter Anwendung von Salzsäure vorgenommene Hydrolyse konnte in Versuchen von *Fischer*

Tabelle 1. Herstellung der verschiedenen Holzfutter. Versuche an je 2 Hühnern.

Material	Charakteristik des Präparates	Verdaulichkeit der Rohfaser <sup>*)</sup>
Holz 1	Waldfeuchte Rotbuche, Ausgangsstoff	0
Holz 2	Desgl., im Kollergang gemahlen . . .	4,41
Holz 3	Desgl., unter Zusatz von Zucker im Kollergang gemahlen . . . .	15,01
Holz 4	Desgl., im Trommelholländer gemahlen	11,86
Holz 5	Desgl., im Trommelholländer gemahlen und mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert . . . .	10,53
Holz 6	Desgl., unter Zusatz von Zucker im Trommelholländer gemahlen . . .	18,23
Holz 7	Desgl., unter Zusatz von Melasse im Kollergang gemahlen . . . .	5,04
Holz 8	Desgl., mit Salzsäure zermürbt und durchgeknetet . . . .	9,42
Holz 9	Desgl., mit Salzsäure zermürbt und im Kollergang gemahlen (giftig Furfurol) . . . .	19,88
Holz 10	Waldfeuchte Kiefer, Stämme und Rinde, starke mechan. Bearbeitung . . .	23,13
Holz 11	Waldfeuchte Rotbuche, nur Rinde, starke mechan. Bearbeitung . . .	40,47

<sup>\*)</sup> Nach Versuchen von *Mangold* und *Brüggemann*.

verbessert werden, indem es sich herausstellte, daß statt 80° die niedrige Temperatur von 40° ausreichend war, wodurch sich die Menge abgespaltenen Furfurols erheblich verringern läßt. Der Behandlung mit Säure folgte bei einer Reihe von Futterstoffpräparaten die Be-

<sup>8)</sup> Bezüglich der tierphysiologischen Versuche vgl. man *E. Mangold* u. *H. Brüggemann*, unter Mitwirkung von *E. Theel*, Versuche über die Verdaulichkeit von Futterstoffen aus Holz beim Geflügel und Wiederkäuern, Landwirtschaftliche Jahrbücher 1933.

arbeitung im Kollergang oder in Holländern bzw. Drehkreuzmühlen, in welchen durch die mechanische Bearbeitung die Quellung erreicht werden sollte. Trotz der, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, teilweise günstigen Ausnutzung mußten die Salzsäureverfahren endgültig verlassen werden, weil sich herausstellte, daß derartige Futter manchmal schädliche Stoffe enthalten, ohne daß irgendeine Ursache in abweichender Arbeitsweise hätte festgestellt werden können. Vermutlich ist es wieder das Furfurol, etwa in Verbindung mit Ameisensäure, Essigsäure und Methylalkohol gewesen, welches unter gewissen nicht aufgeklärten Bedingungen verdauungsstörend wirkte. Nach Aufgabe der sauren Hydrolyse wurde mit *Käte Berling* die alkalische Hydrolyse studiert. Durch Anwendung von Ätznatron oder Kalk sollte das Holzmaterial etwas erweicht werden, da bekannt ist, daß gerade bei dem hauptsächlich verwendeten Buchenholz Kalk und Ätznatron schon bei gewöhnlicher Temperatur eine erhebliche Einwirkung zeigen, so daß neben der Hydrolyse eine teilweise Beseitigung etwaiger schädlicher oder unschädlicher Ligninanteile erwartet werden durfte. In der Tat konnte durch eine derartige Behandlung ein Gewichtsverlust von etwa 10% erreicht werden (vgl. Tabelle 2). Derartige Materialien waren bei der nachträglichen mechanischen Bearbeitung gut quellbar, insbesondere dann, wenn man als lösliches Quellungsmittel Zucker (Saccharose, Rübenzucker) hinzusetzte. Das günstige Ergebnis derartigen Futtermaterials ist beispielsweise aus Nr. 12 der Tabelle 2

ersichtlich. Eine Verbilligung des Verfahrens wurde durch Verwendung von nur kolloidlöslichen Quellungsmitteln angestrebt, als welche in der Kriegszeit z. B. Rübenschitzel erkannt worden waren. Außer Rübenschitzel sind damals auch andere landwirtschaftliche Abfallprodukte untersucht worden, und bei einer neuen Versuchsreihe, die von *Beiser* durchgeführt worden ist, wurden Spelzen, Rübenschitzel und Stärke in mannigfaltigen Zubereitungen als Quellmittel bei der mechanischen Bearbeitung der Holzfaser zugesetzt. Man erzielte gute Quellwirkungen, die durch eine Sedimentierungsvolumen-Bestimmung zahlenmäßig ausgedrückt werden konnten (Tabelle 3). Insbesondere war die verkleisterte Kartoffelstärke brauchbar. Ein Mangel aller dieser Hilfsmittel für die Quellung war aber die äußerst geringe Haltbarkeit der Futterstoffe. Die Schimmelbildung trat in der Sommerszeit in wenigen Stunden ein, und die Präparate erwiesen sich schon als nicht mehr verfütterbar, wenn sie den kurzdauernden Transport von Eberswalde nach Berlin durchgemacht hatten. Der naheliegende Gedanke, durch eine Trocknung das Material haltbar zu machen, erwies sich praktisch als undurchführbar. Durch die Trocknung wurde die Wiederquellung bei nachträglicher Feuchtung sehr stark beeinträchtigt, wie man aus den Werten für das Sedimentierungsvolumen (Tabelle 3) ableiten konnte. In noch höherem Maße traten die Übelstände mangelhafter Haltbarkeit auf, als in Rücksicht auf die anzustrebende Gewinnung stickstoffhaltiger Futtermittel Leim, Casein,

Tabelle 2.

Material	Herstellung des Futters	Org. Substanz %	Gewichtsverlust bei der Herstellung %	Rohfaser im Futterstoff %	N-freie Extraktstoffe desgl. %	Tier Fo Bock Ha Hammel Hu Huhn	Verdaulichkeit der N-freien Extraktstoffe im Holzfutter %	Verdaulichkeit der Rohfaser im Holzfutter %
Holz 12	<b>Kalkfutter</b> Rotb., mit Zucker gekollert	94,73	9	67,39	25,91	Ha 1 Ha 2 St. *)	31,18 36,21	63,84 55,71
Holz 30	<b>Natronlauge-Futter</b> Rotb., mit Melasse-Zusatz					Ha Ha Ha Ha	F. **)	
Holz 23	<b>Sauerkraut-Kalk-Futter</b> mit Zucker gekollert					Ha Ha	F.	
Holz 29	<b>Sauerkraut-Futter</b> mit Zucker gekollert	97,82	10	65,23	30,72	Bo Ha 3 St. Hu 111 St. Hu 272 St.	48,47 100 66,62 100	62,11 63,60 5,00 32,91
Holz 33	<b>Sauerkraut-Futter</b> mit Zucker gekollert	98,44	10	60,84	35,75	Bo St.	—	42,3
Holz 34	<b>Milchsäure-Futter</b>	99,10	5	40,2	56,9	Bo Ha 3 St.	100 93,64	77,03 27,47

\*) Stoffwechselversuch. \*\*) Fütterungsversuch.

Tabelle 3.

Kolloides Quellungsmittel, gekollert mit	Wasser-gehalt %	Sedimentierungsvolumen des feuchten Materials in cm <sup>3</sup>		auf der Heizung getrockneten Materials in cm <sup>3</sup>	nach Trocknung bei 100° in cm <sup>3</sup>
		feuchtes Material	getrocknetes Material		
Wasser	63,4	131	—	106	
Rohen Kartoffeln	61,8	175 (28. 10.)	150 (30. 10.)	123	
Kartoffelmehl	58,5	173	—	139	115
Verkleisterter Kartoffelstärke	57,93	198	—	149	147
Kartoffelstärke und Ätznatron	60,90	192	—	131	122
Weizenkleie	60,86	168 (19. 11.)	162 (22. 11.)	136	115
Sojabohnenschrot	59,6	143	—	101	
Magermilch	52,3	193	—	149	
Leim	63	197 (26. 10.)	147 (4. 11.)	136	

Messung im 500-cm<sup>3</sup>-Meßzylinder an 10 g völlig trocken gedachtem Material.

Kleber als kolloide, stickstoffhaltige Quellmittel versucht wurden. (Vgl. ebenfalls Tabelle 3.) Es mußte deshalb auch die an und für sich aussichtsvolle Arbeit mit kolloiden Quellmitteln wieder abgebrochen werden, da es sich als unbedingt notwendig erwies, möglichst lange haltbare Futter zu erzeugen, etwa von der Haltbarkeit eines Ensilagefutters. Es wurde wieder auf den Zucker als lösliches Quellmittel in einer neuen, von *Käte Berling* durchgeführten Versuchsreihe zurückgegriffen und nun das mit Kalk vorbehandelte Holz unter Zuckerzusatz mechanisch bearbeitet und dann zum Zwecke der Erhöhung der Haltbarkeit eine Milchsäuregärung (mit Sauerkrautwasser) eingeleitet. Derartiges Futter erwies sich als gut haltbar während der ganzen Dauer der Fütterungsversuche, nicht aber gut verfütterbar. (Siehe Tabelle 2, Nr. 23.)

Da außerdem die Vorbehandlung mit Kalk nicht unerhebliche Arbeitskosten verursacht, wurde versucht, die Vorbehandlung wegzulassen, in der Erwägung, daß die Milchsäure an und für sich quellend auf Fasermaterial wirkt und hydrolysierende Wirkungen ausüben könnte. Derartige rein chemische Wirkungen würden aber voraussichtlich unterstützt werden durch die Lebenstätigkeit der Milchsäurebakterien. Man ging also zu einem rein biologischen Verfahren über, als man das Holzmaterial mit Zuckerlösung verkollerte, also mechanisch bearbeitete und nunmehr eine Milchsäuregärung ansetzte. Wie die Nummern 29 und 33 der Tabelle 2 erweisen, sind die Futterwerte recht günstig, wenn auch nicht gleichwertig. Dies ist kaum zu erwarten, da es sich um eine Gärung handelt, die gleichmäßig zu führen, große Erfahrung verlangt. In Rücksicht auf diese Unsicherheit des biologischen Prozesses ging man noch einen Schritt weiter und versuchte, die Aufschließung mit Milchsäure allein durchzuführen. Es wurden Futterstoffe erhalten, die von den Tieren leicht genommen wurden und, wie Nr. 34 der Tabelle 2 aufweist, sehr gute Ausnutzungsgrade ergeben haben.

Ein solches Verfahren der Futterstoffherstellung kann nur dann Aussicht auf Erfolg haben, wenn die Fabrikation eines solchen frisch zu verfütternden Materials keine besonders kostspielige Apparatur erfordert. Es wurde deshalb dauernd danach gestrebt, diese Apparatur möglichst einfach zu halten. Das Holz wurde in grünem Zustande durch eine Hackmaschine geschickt, wobei es sich als vorteilhaft erwies, die Rinde an dem Holz zu belassen. Auf Anregung von Herrn Prof. *Mangold* war schon bei den Versuchen an Hühnern Kiefernholz mit Rinde zusammen und Rotbuchenrinde für sich allein verfüttert worden und hatte (vgl. Tabelle 1, Nr. 10 und 11) sehr hohe Ausnutzungswerte ergeben. Es konnte deshalb von einer Entrindung des fast ausschließlich verarbeiteten Buchenholzes abgesehen werden. Es sind auch andere Zerkleinerungsmaschinen versucht worden, jedoch erwiesen sich z. B. die Walzenstühle des *Grusonwerkes* der *Firma Krupp A.-G.* als nicht geeignet für grünes Holzmaterial, und bei Versuchen, welche die Firma dankenswerterweise mit trockenem Holz ausführte, ergaben sich auch noch zu hohe Kraftkosten. Das gehackte Material wurde in einen Kollergang gebracht, nachdem es sich herausgestellt hatte, daß die amerikanische Stabmühle in diesem Falle nicht brauchbar war, weil sie das Buchenholz in eine tintenschwarze Masse infolge der Bildung von Eisen-Gerbstoff-Verbindungen verwandelt. Im Kollergang fand dann der Zusatz von Zucker statt, der durchschnittlich 3% vom Holzgewicht betrug. Die vorbereitende Behandlung mit Kalk wurde ebenfalls im Kollergang oder Rollfaß vorgenommen und das Holz nach dem Zu-

satz von Ätzkalk über Nacht gelagert. Nach der Zufügung der Quellmittel erfolgte eine zweite mechanische Bearbeitung.

Unter Zugrundelegung der Anwendung von Hackmaschine und Kollergang ist eine Wirtschaftlichkeitsrechnung aufgestellt worden, welche ergeben hat, daß man das Futter zu einem außerordentlich billigen Preise herstellen kann, der unter dem Preise der in bezug auf Rohfaser gleichwertigen Futtermittel wie Heu, Stroh und dgl. liegt. Es wäre von großer Bedeutung, wenn man der Landwirtschaft Futterstoffe aus einheimischem Holz zuführen könnte, ohne daß diese auf dem Inlandsmarkt überhaupt auftreten und daher auch nicht den Kartoffel- oder Rübenmarkt schädigen können. Mit einem Wort, die landwirtschaftlichen Betriebe müssen Selbsthersteller für das Futtermittel sein, welches sie verwenden wollen, in dem Ausmaße, wie es ihren örtlichen Interessen entspricht. Das skizzierte Futterstoffverfahren läßt sich in kleinen Betrieben sehr wohl durchführen. Es ist z. B. an einen Gutshof gedacht, der eigenen Waldbesitz hat, in diesem Walde das übliche Bau- und Werkholz gewinnt und das derart nicht verwendbare abfallende Holzmaterial schon im Walde durch eine Hackmaschine in Späne zerlegt und diese Hackspäne im Kastenwagen dem Brennereibetrieb des Gutshofes auf kurze Entfernung zuführt. In der in der Brennerei eingerichteten Futterstoffanlage des Gutshofes werden die Hackspäne im Kollergang mit den nötigen Zusatzstoffen verarbeitet, machen eine Gärung oder eine gewisse Lagerzeit durch und können, je nach dem Grade des Aufschlusses, direkt oder nach weiterer Kollerung dann unmittelbar verfüttert werden. Sie gelangen nicht auf den Futterstoffmarkt. Sie werden nur in dem Ausmaße hergestellt, wie der Gutshof sie zur Vergrößerung der Futterstoffmenge verbrauchen kann.

Diese Erwägungen sind von den Bearbeitern des Futterstoffproblems, *Mangold* und *Schwalbe*, der vorgesetzten Behörde vorgetragen worden. Die Erörterungen über das Problem haben zu einer unentgeltlichen Übertragung der Generallizenz der Verfahren an den Preußischen Fiskus geführt. Der Fiskus wird die Lizenz nur an Selbstverbraucher des Futterstoffes weitergeben und so die Verfahren der industriellen Ausbeutung entziehen und die Überschwemmung des Futterstoffmarktes mit dem neuen Futterstoff vermeiden. Die Herstellung des Futterstoffes in vielen kleinen Anlagen bedeutet eine Ersparung von Transportkosten. Sie bedeutet ferner eine Dezentralisation und die Beschäftigung zahlreicher Arbeitsloser, die über weite Landstrecken verteilt arbeiten, wodurch zur Lösung des gegenwärtig wichtigsten sozialen Problems beigetragen werden könnte.

#### Zusammenfassung.

1. Die Rohfaser des Holzes kann auch ohne Abtrennung der verholzenden Materie, des Lignins, verdaulicher gemacht werden.
2. Eine Verdaulichkeit der Rohfaser von etwa 60%, welche derjenigen guten Wiesenheus entspricht, kann beim Wiederkäuer erreicht werden durch alkalische Hydrolyse in Verbindung mit Quellung durch Quellmittel, wie Kohlenhydrate, unter gleichzeitiger oder nachfolgender mechanischer Bearbeitung.
3. Eine Verdaulichkeit der Rohfaser von etwa 63% wird beim Wiederkäuer auch erreicht durch Quellung mittels Kohlenhydraten mit nachfolgender Milchsäuregärung.
4. Eine Verdaulichkeit der Rohfaser bis zu 77% wird beim Wiederkäuer auch durch Quellung bzw. Maceration mit Milchsäure allein erzielt.

5. Die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe kann bei Milchsäuregärung oder Milchsäuremaceration bis 100% ansteigen.

6. Die Futterstoffherstellung aus Holz gehört in die Hand des Selbstverbrauchers.

Die vorstehend skizzierten Futterstoffarbeiten erstrecken sich über einen sehr langen Zeitraum, in welchem eine Reihe von Mitarbeitern eifrigst an dem Problem gearbeitet hat. Ihnen allen, insbesondere Fräulein *Berling*, gebührt herzlicher Dank. [A. 104.]

## Über Darstellung und Bedeutung der Glycerinsäure-mono-phosphorsäure.

Von Prof. CARL NEUBERG und Dr. MARIA KOBEL.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Dahlem.)

(Eingeg. 24. August 1933.)

Es ist das große Verdienst *A. Wohls*<sup>1)</sup>, den lange gesuchten, aber vor ihm von niemandem erhaltenen racemischen Glycerinaldehyd dargestellt und mit seinen Schülern diese Triose sowie deren aktive Formen sorgfältig beschrieben zu haben<sup>2)</sup>. Im Anschluß an diese für die Entwicklung der Kohlenhydratchemie grundlegenden Arbeiten ist auch die Oxydation der verschiedenen Glycerinaldehyd-Modifikationen zu den entsprechenden Säuren, den Glycerinsäuren, ausgeführt worden<sup>1), 2)</sup>.

Die Glycerinsäure hat neuerdings eine unerwartete Bedeutung dadurch erlangt, daß sie als Naturprodukt erkannt wurde. Sie kommt zwar nicht in freiem Zustande vor, sondern gebunden an Phosphorsäure. (Weit verbreitet ist auch die ihr zugehörige Aminosäure Serin, die nach *Lipmann* und *Levene* z. T. gleichfalls als Phosphorsäure-ester auftritt.)

Zuerst begegnete *Greenwald*<sup>3)</sup> der Di-phosphoglycerinsäure,  $\text{CH}_2\text{.O}(\text{PO}_3\text{H}_2)\text{.CH.O}(\text{PO}_3\text{H}_2)\text{.COOH}$ , bei Untersuchungen über die Vorgänge in roten Blutkörperchen, und *Jost*<sup>4)</sup> verdankt man eine genauere Untersuchung über die biologische Bedeutung dieser phosphorylierten Glycerinsäure.

Sodann wurde d, l-Mono-phospho-glycerinsäure von *Neuberg*, *Weinmann* und *Vogt*<sup>5)</sup> synthetisch bereitet; ihre lävogyre Form fanden *Nilsson*<sup>6)</sup> im ional beeinflußten Stoffwechsel der Hefe, später *Embden*, *Deuticke* und *Kraft*<sup>7)</sup> sowie *Meyerhof* und *McEachern*<sup>8)</sup> im vergifteten Muskel auf.

Durch biochemische Versuche mit der synthetischen d, l-Glycerinsäure-mono-phosphorsäure<sup>9)</sup> war erstmals dargetan, daß diese Substanz von Fermenten angegriffen wird. Versuche von *Neuberg* und *Kobel*<sup>10)</sup> haben gelehrt, daß bei Wahl von Fermenten, die ein zymatisches System einschließen, die Reaktion weiter fortschreitet als eine einfache Hydrolyse, indem Brenztraubensäure und — unter anderen Bedingungen — deren Umwandlungsprodukte Acetaldehyd und Kohlendioxyd bzw. Acetoin (Acetyl-methyl-carbinol) gebildet werden.

<sup>1)</sup> *A. Wohl*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1800, 2394 [1898].

<sup>2)</sup> *A. Wohl* u. *C. Neuberg*, ebenda 33, 3095 [1900]. *A. Wohl* u. *Fr. Momber*, ebenda 47, 3346 [1914]; 50, 455 [1917]. *A. Wohl* u. *R. Schellenberg*, ebenda 55, 1404 [1922]. *C. Neuberg* u. *H. Collatz*, Biochem. Ztschr. 223, 494 [1930]. *C. Neuberg*, ebenda 228, 259 [1930]. S. auch *Irene St. Neuberg*, ebenda 255, 1 [1932].

<sup>3)</sup> *J. Greenwald*, Journ. biol. Chemistry 63, 339 [1925].

<sup>4)</sup> *H. Jost*, Ztschr. physiol. Chem. 165, 201 [1927].

<sup>5)</sup> *C. Neuberg*, *F. Weinmann* u. *M. Vogt*, Biochem. Ztschr. 199, 248 [1928]. *M. Vogt*, ebenda 211, 1 [1929].

<sup>6)</sup> *R. Nilsson*, Ark. Kemi, Mineral., Geol. 10 A, 121 [1930].

<sup>7)</sup> *G. Embden*, *H. J. Deuticke* u. *G. Kraft*, Klin. Wchschr. 12, 213 [1933].

<sup>8)</sup> *O. Meyerhof* u. *D. McEachern*, Biochem. Ztschr. 260, 444 [1933].

<sup>9)</sup> *C. Neuberg* u. *M. Kobel*, Biochem. Ztschr. 260, 241 [1933]; 263, 219 [1933]; Ztschr. angew. Chem. 46, 220 [1933]; ferner in *Oppenheimers Handb. d. Biochem.*, Bd. I des Ergänzungswerks 1933, S. 907, u. in *G. Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse IV*, 1933.

Dieser Übergang der phosphorylierten, also acylierten, Glycerinsäure in Brenztraubensäure  $\text{CH}_2\text{.O}(\text{PO}_3\text{H}_2)\text{.CH(OH).COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{:C(OH).COOH}$  ähnelt der von *Wohl* und *Oesterlin*<sup>10)</sup> festgestellten Atomverschiebung, bei der das Anhydrid der Diacetyl-weinsäure in Oxalessigsäure umgewandelt wird:  $\text{HOOC-CH(O)COCH}_3\text{.COOH} \rightarrow \text{HOOC-CH:C(OH)-COOH}$ . Weinsäure ist nichts anderes als Carboxy-glycerinsäure, Oxalessigsäure nichts anderes als Carboxy-brenztraubensäure.

Bei Verwendung<sup>9)</sup> von Bazillen, insbesondere von Milchsäurebakterien, gelangt man ebenfalls von der Phosphoglycerinsäure zur Brenztraubensäure; sie bleibt im letzten Falle unverändert, da den Erregern — ebenso wie den meisten tierischen Zellen — die Carboxylase fehlt.

Die Glycerinsäure-mono-phosphorsäure muß als eine biologisch wichtige Substanz betrachtet werden, und da man sich in Zukunft vermutlich öfter mit ihr beschäftigen wird, haben wir ein Verfahren zur bequemen Darstellung dieser Estersäure ausgearbeitet (s. unten). Hierzu diente frische Unterhefe, doch sind, wie wir bereits angegeben haben<sup>9)</sup>, Trockenhefen und ferner daraus gewonnene Mercerizationssäfte grundsätzlich ebenso brauchbar. Das gilt für jede bisher von uns geprüfte Hefe, die phosphoryliert und einen aktiven Saft liefert. Der als Akzeptor wirkende Acetaldehyd läßt sich dabei, ganz im Sinne der schon von *Nilsson* und *Jost* erörterten Theorien, durch andere Carbonylkörper bzw. chinoide Stoffe (Methylenblau) ersetzen. Das ist im Hinblick auf die gärungsbeschleunigende Kraft dieser Verbindungen (*Neuberg*, *Boysen-Jensen*) von Interesse und war nach den Erfahrungen<sup>11)</sup> bei den phytochemischen Reduktionen zu erwarten. Wir sind z. B. mit Isovaleraldehyd zum Ziele gelangt.

Neuerdings ist von *Fischer* und *Baer*<sup>12)</sup> auch die 3-Glycerinaldehyd-mono-phosphorsäure,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{.O.CH}_2\text{.CHOH.CO}_2$ , dargestellt; *Smythe* und *Gerischer*<sup>13)</sup> taten dar, daß diese Verbindung, die als Racemkörper benutzt wurde, zur Hälfte vergärt. Es zeigt sich nun, daß sie, wie wir bereits<sup>9)</sup> erwogen hatten, in Gegenwart von  $\text{NaF}$  ohne P-Abspaltung dismutiert werden kann und Phosphoglycerinsäure ergibt. Das ist beachtenswert, weil der Glycerinaldehyd selbst, wie von seinem Entdecker *Wohl*<sup>1)</sup> bemerkt und seither mehrfach bestätigt ist, nicht oder kaum von Hefe angegriffen wird.

Während den calorimetrischen Messungen keine Anhaltspunkte für die Rolle der Triosen als zwangsläufige

<sup>10)</sup> *A. Wohl* u. *C. Oesterlin*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1139 [1901].

<sup>11)</sup> *C. Neuberg* u. *H. Steenbock*, Biochem. Zeitschr. 52, 494 [1913]; 59, 188 [1914]. *C. Neuberg* u. *W. H. Peterson*, ebenda 67, 32 [1914]. *C. Neuberg* u. *F. F. Nord*, ebenda 62, 482 [1914]. *C. Neuberg* u. *M. Ringer*, ebenda 90, 388 [1918].

<sup>12)</sup> *H. O. L. Fischer* u. *E. Baer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 337 u. 1040 [1932].

<sup>13)</sup> *C. V. Smythe* u. *W. Gerischer*, Biochem. Ztschr. 260, 414, [1933].