

Über Jauchekonservierung mittels Säurezusatz.

Von Prof. Dr. F. A. HENGLEIN und L. SALM.

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 14. März 1936.)

Unter Jauche versteht man eine Flüssigkeit, die, zum größten Teil aus Harn bestehend, aus dem mit Stroh vermischten Stalldünger abläuft. Ihr besonderer Wert für landwirtschaftliche Düngezwecke beruht auf dem Gehalt an Kali, Phosphorsäure und insbesondere an Stickstoff. Letzterer ist entweder als Harnstoff-, Eiweiß- oder als Ammoniak-Stickstoff vorhanden. Die bisher bekannt gewordenen Konservierungsmethoden bezweckten die Erhaltung des Ammoniak-Stickstoffs, in welchen Harnstoff-

Der gemessene p_H -Wert wurde an ein und denselben Tage bei sämtlichen Proben ermittelt. Die Flaschen wurden während der 80 tägigen Versuchsdauer in einem Speicher- raum ohne unmittelbares Sonnenlicht verwahrt; die mittlere Temperatur im Raum war 18° . Nach gewisser Zeit wurden den einzelnen Flaschen Proben entnommen, die auf ihren Gesamtstickstoffgehalt, Ammoniak- und Harnstoff-Stickstoff-Gehalt sowie auf den p_H -Wert untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

| Ansatz Nr. | pH am Anfang | Nach 25 Tagen | | | | pH | Nach 50 Tagen | | | | pH | Nach 80 Tagen | | | |
|---------------|-----------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-----|---------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|-----|-------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|
| | | Gesamt- N g/l | NH ₃ -N g/l | Harn- stoff-N g/l | Gesamt- N g/l | | NH ₃ -N g/l | Harn- stoff-N g/l | Gesamt- N g/l | NH ₃ -N g/l | | Harn- stoff-N g/l | Gesamt- N g/l | NH ₃ -N g/l | Harn- stoff-N g/l |
| VIII | 7,95 | 5,5 | 4,5 | 0,2 | 9,0 | 5,2 | 5,0 | 0,0 | 9,1 | 4,6 | 4,5 | 0,0 | 9,2 | | |
| VII | 7,0 | 5,6 | 0,3 | 3,7 | 7,5 | 5,6 | 2,7 | 2,1 | 8,6 | 5,4 | 3,5 | 1,4 | 9,0 | | |
| VI | 6,25 | 5,6 | 0,1 | 3,7 | 7,2 | 5,5 | 1,9 | 2,5 | 8,5 | 5,5 | 5,0 | 0,2 | 9,0 | | |
| V | 5,1 | 5,5 | 0,1 | 3,7 | 5,6 | 5,5 | 0,2 | 3,7 | 6,2 | 5,5 | 1,0 | 3,7 | 8,5 | | |
| IV | 4,0 | 5,6 | 0,1 | 3,7 | 4,1 | 5,5 | 0,1 | 3,7 | 4,3 | 5,5 | 0,1 | 3,7 | 4,7 | | |
| III | 3,5 | 5,6 | 0,1 | 3,6 | 3,5 | 5,6 | 0,1 | 3,6 | 3,5 | 5,6 | 0,1 | 3,6 | 3,5 | | |

und Eiweiß-Stickstoff durch Gärung übergehen, wobei zu betonen ist, daß bei dieser Gärung auch elementarer Stickstoff frei wird und infolgedessen der Stickstoff-Düngewert gemindert wird. Da das in der Jauche vorhandene Ammoniak an Kohlensäure gebunden ist, verflüchtigt es sich leicht, weshalb die bisherigen Konservierungsmethoden die Bindung des Ammoniaks an nichtflüchtige Säuren bezweckten; man schlug den Zusatz von sauren Salzen, Gips, Formalin, Torfstreu, Humuskohle u. a. vor.

In unserer Arbeit verfolgten wir das Ziel, die Gärung in der Jauche überhaupt zu unterbinden, um den Harnstoff- und Eiweiß-Stickstoff möglichst vollkommen zu erhalten und die Bildung von elementarem Stickstoff und Ammoniak-Stickstoff zu vermeiden. Anlaß hierzu gaben uns die bei der Grünfutterkonservierung gemachten Erfahrungen, daß bei einem Zusatz von Säuren zum Grünfutter bis zu einem p_H -Wert $<4,5$ die eiweißspaltenden Bakterien unwirksam sind und die Eiweißstoffe fast restlos erhalten bleiben¹⁾.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

Zur Durchführung der Versuche wurde eine frisch abgelaufene Jauche aus einem Rinderstall mit 12 Rindern genommen. Die Analyse ergab am übernächsten Tag folgenden Stickstoffgehalt je Liter:

5,6 g Gesamtstickstoff
0,1 g Ammoniak-Stickstoff
3,7 g Harnstoff-Stickstoff.

Der p_H -Wert war 7,95. Die Jauche war anfangs hellbraun gefärbt und schwach trübe; im Laufe des Versuchs wurde sie durch ausgeflocktes Eiweiß stärker getrübt. Es wurden von der Jauche je 3 l in mehrere Rollflaschen ohne Stopfen abgefüllt und die einzelnen Flaschen mit verschiedenen Mengen 98%iger Schwefelsäure versetzt.

| Versuchsnummer | Zugesetzte Säuremenge in cm ³ | Gemessener pH-Wert |
|----------------|---|-----------------------|
| VIII | 0,0 | 7,95 |
| VII | 1,7 | 7,0 |
| VI | 4,0 | 6,25 |
| V | 5,0 | 5,1 |
| IV | 8,3 | 4,0 |
| III | 10,0 | 3,5 |

¹⁾ F. A. Henglein, Chemiker-Ztg. 58, 869 [1934].

In Abb. 1 sind auf der Abszisse die Zeiten in Tagen abgetragen, auf der Ordinate die p_H -Werte. Es ist gut zu erkennen, wie groß der p_H -Wert zu Anfang sein muß, damit der Säuregrad sich nicht ändert. Beim Anfangswert $p_H = 3,5$ (Versuchsnummer III) bleibt der Säuregrad konstant. Bei einem p_H -Wert von über 5 tritt nach 30 Tagen eine sehr rasche Zersetzung ein, Ammoniak wird gebildet, Säure verbraucht: Zwischen den p_H -Werten 6—9 ist die Tätigkeit der Bakterien besonders groß.

Noch deutlicher kann die bei den einzelnen Versuchen verschiedenen starke Gärung aus Abb. 2 ersehen werden, in der die Änderung des Gehaltes an Gesamt-N, Ammoniak-N und Harnstoff-N in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wird. Auf der Abszisse ist die Zeit in Tagen, auf der Ordinate sind die Werte für Stickstoff in Gramm/Liter aufgetragen (N = Gesamtstickstoff, HN = Harnstoff-Stickstoff, AN = Ammoniak-Stickstoff).

Der Anfangswert für den Gesamtstickstoffgehalt ist 5,6 g/l. Alle Kurven für die Änderungen des Gesamtstickstoffgehaltes gehen daher vom Punkt 5,6 auf der Ordinate aus. Ein deutlicher Abfall des Gehaltes an Gesamtstickstoff ist nur bei Ansatz VIII zu sehen. Hier nimmt der Gesamtstickstoffgehalt schon nach 30 Tagen ab. Nach 80 Tagen beträgt er 82% der Stickstoffmenge, die zu Anfang vorhanden war. Beim Ansatz VII sind am Schluß des Versuchs noch 96% des anfangs vorhandenen Stickstoffs in der Jauche enthalten. Noch weniger Stickstoffverlust war bei Ansatz VI zu verzeichnen, während bei den Ansätzen V, IV und III überhaupt kein Stickstoffverlust eintrat. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Kurven, die zu den Ansätzen gehören, bei denen keine Änderungen im Stickstoffgehalt eintraten, weggelassen worden.

Da zu Anfang kein Ammoniak in der Jauche vorhanden war, haben alle Ammoniakkurven ihren Ursprung im Nullpunkt des Koordinatensystems. Wie zu erwarten war, zeigt die Kurve für den Ansatz VIII die größte Ammoniakbildung. Hier ist von Anfang an eine günstige Bedingung für die starke Tätigkeit der Bakterien vorhanden, nämlich die schwach alkalische Reaktion der Jauche. Der Gehalt an Ammoniak-Stickstoff beträgt schon nach 27 Tagen 94,5% des Gesamtstickstoffs. Nach dieser Zeit nimmt auch der Gesamtstickstoffgehalt ab, ein Zeichen dafür, daß Ammoniak in die Luft entweicht. Dann

nimmt der Ammoniak-Stickstoff-Gehalt vorübergehend wieder zu, bis nach 80 Tagen aller Stickstoff der Jauche in Ammoniak-Stickstoff übergegangen ist. Beim Ansatz VII setzt die Gärung später ein; sie beginnt nach 30 Tagen und schreitet dann annähernd so rasch voran wie die beim Ansatz VIII. Zu diesem Zeitpunkt ist der p_H -Wert beim Ansatz VII annähernd = 8. Beim Ansatz VI ist die Gärung erst nach 43 Tagen in vollem Gange, der p_H -Wert ist wieder ungefähr = 8. Beim Ansatz V ist die Ammoniakbildung nach 80 Tagen noch kaum vorangeschritten, der Gehalt an Ammoniak-Stickstoff beträgt erst 18% des Gesamtstickstoff-

Ammoniakbildung. Beim Ansatz VIII ist schon nach 30 Tagen aller Harnstoff verschwunden. Von da an kann sich Ammoniak nur noch durch Zersetzung von Eiweißstoffen bilden. Die Zersetzung des Harnstoffs bei den Ansätzen VII und VI setzt erst später ein, und zwar sobald der p_H -Wert annähernd gleich 8 ist. Bei den Ansätzen V, IV und III hat sich der Gehalt an Harnstoff-Stickstoff während der Versuchsdauer nicht geändert.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß, wenn die Jauche einen p_H -Wert unter 5,0 bzw. 4,5 hat, die Tätigkeit der Bakterien praktisch gehemmt ist, und daß die Konser-

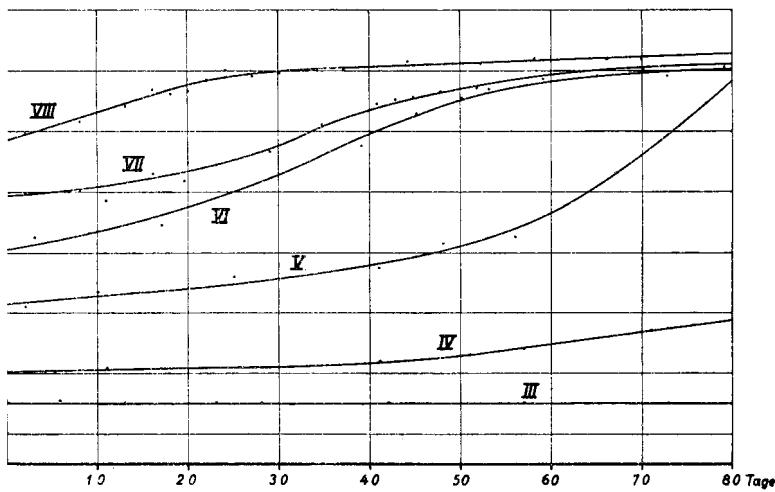


Abb. 1.

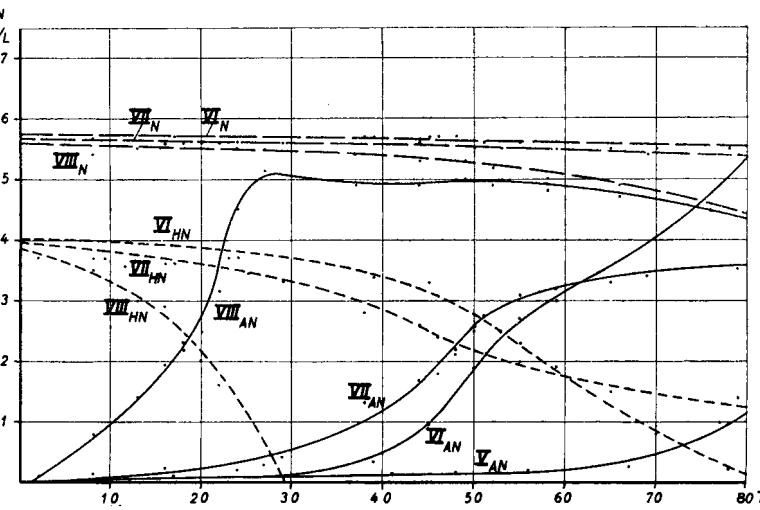


Abb. 2.

gehaltes. Der p_H -Wert ist nach 80 Tagen = 8,5, die Gärung muß daher jetzt voll einsetzen. Bei den Ansätzen IV und III hat sich während der ganzen Versuchsdauer kein Ammoniak gebildet. Das Wachstum der zersetzen Bakterien ist bei diesen Säuregraden stark gehemmt. Ansatz IV zeigte Pilzwucherungen, die bei Ansatz V kaum und bei Ansatz III überhaupt nicht zu bemerken waren. In den Ansätzen VI, VII und VIII entwickelten sich keine Pilze.

Die Kurven für die Abnahme des Gehaltes an Harnstoff-Stickstoff gehen alle von dem Wert 3,7 auf der Ordinate aus. Die Abnahme des Gehalts an Harnstoff-Stickstoff bei den einzelnen Ansätzen entspricht der

vierung der Jauche, d. h. die Erhaltung des Stickstoffs in der Hauptsache als Harnstoff-Stickstoff, fast vollkommen ist. Naturgemäß bleibt auch organische Substanz, die bei Gärung zu Kohlensäure abgebaut wird, praktisch erhalten. Stellt man den Säuregrad der Jauche auf den p_H -Wert 5,0 ein, so wird für 100 l Jauche ungefähr 1 kg 98%ige Schwefelsäure gebraucht, wobei 560 g Stickstoff (rund $\frac{1}{2}$ kg) gebunden bleiben; d. h. bei einem Schwefelsäurepreis von 10,— RM. für 100 kg kostet die Konservierung von 1 kg Stickstoff 0,20 RM.

Den praktischen Wert des Verfahrens wird der landwirtschaftliche Betrieb zu entscheiden haben. [A. 29.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung von Trockensubstanzgehalten, insbesondere von Lösungen von schwierig zu trocknenden Stoffen.

Von Dr. PAUL SCHUFTAN.

(Eingeg. 17. Februar 1936.)

Mitteilung aus dem Laboratorium der Ges. f. Linde's Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth bei München.

Die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes von Flüssigkeiten wie Milch, Fruchtsäften usw. begegnet gewissen Schwierigkeiten, da die Rückstände dieser Stoffe hygrokopisch und leicht zersetzbare sind.

Die letzten Wasserreste lassen sich mit den bisher üblichen Methoden nur schwer und langsam entfernen¹⁾, auch ist bei hygrokopischen Rückständen die anschließende Wägung, falls nicht besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, mit ziemlichen Fehlern behaftet. Aus diesen Gründen beschränkt man sich in der Regel auf die Anwendung indirekter Methoden¹⁾, bei denen aus der Dichte oder dem Brechungsindex der gegebenenfalls verdünnten Lösungen aus Tabellen, die für Lösungen ähnlicher Zu-

sammensetzung gelten, der dazugehörige Trockensubstanzgehalt, allerdings nur annähernd, gefunden werden kann.

Die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Kältekonzentrierung von Lösungen unter Abscheidung des Wassers in Form von Eis erforderte sehr zahlreiche Trockensubstanz-(TS-) Bestimmungen und gab den Anlaß zur Entwicklung einer direkten, schnellen und genauen Methode zur TS-Bestimmung, die sich auch für die betriebsmäßige Kontrolle eignet.

Wenn man nicht unter hohem Vakuum arbeitet, wird die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Trocknung durch den Vorgang der Diffusion des Wasserdampfes aus dem zu trocknenden Gut in die darüber befindliche Gasphase bestimmt. Eine gute Verteilung des Trockengutes sowie ein möglichst großes Diffusionsgefälle sind

¹⁾ Beythien, Lab.-Buch f. Nahr.-Chemiker, Dresden u. Leipzig 1931, S. 73, 233, 248, 261, 294, 305.