

Meso-ätioporphyrin.

1. Reduktion der Vinylgruppen direkt zum Mesohämin, dem Fe-Komplex des Mesoporphyrins IV.
2. Decarboxylierung der beiden Propionsäuregruppen ergibt den Komplex des Mesoätioporphyrins. Hier gilt das gleiche wie oben ausgeführt.

Deutero-ätioporphyrin.

1. Abspaltung der beiden Vinylgruppen zum Fe-Salz des Deuteroporphyrins VI. Sie erfolgt, wenn man Blut im verschlossenen Gefäß langer Fäulnis überläßt, ist also der Wirkung bestimmter Bakterien zuzuschreiben.
2. Decarboxylierung der Propionsäuregruppen, wie oben.

Die Hämochromogenbildung ist eine Reaktion, die nur am Fe-Atom vor sich geht. An V gebundene Häminderivate sind bisher niemals beobachtet worden, Fe scheint also nicht abgespalten zu werden.

Welchen der beiden Wege der Häminabbau nimmt, hängt von den biologischen Bedingungen ab. Hier ist der biologische Primärprozeß entscheidend, und das bedeutet auch bereits, daß die Natur der zugrunde liegenden Organismen mitbestimmend ist, da deren Schicksal ja vom Lebensraum abhängt.

Es ist sicher kein Zufall, daß in Steinkohlen, die aus einer Baumflora entstanden sind, keine Chlorophyllideivate auffindbar sind. Beim Primärprozeß wurden Chlorophyll und mit ihm wohl auch andere Körperfassen zerstört, das Deutero-ätioporphyrin entstammt verwesenden Tieren, die vielleicht zeitlich später kamen. In allen andern Fällen sind Häminderivate in Mesoporphyrin und Meso-ätioporphyrin übergegangen unter Bedingungen, die auch Chlorophyll konservierten. Das ist noch gerade bei Braunkohlen, die man von Mooren ableitet, der Fall; alle anderen organischen Mineralstoffe sind wohl Seebildungen; Gyttagohlen z. B. sind mehrfach als Ölalgenabsätze erwiesen.

Die Porphyrinbefunde stehen somit in gutem Einklang mit gesicherten geologischen Anschauungen.

Besonders wichtig sind sie in bezug auf eine Beurteilung der Muttergesteine des Erdöls und der Erdölentstehung¹³⁾. Das Vorkommen saurer Porphyrine schließt Entstehungstemperaturen über 200° aus. Der hier nachgewiesene biochemische Chlorophyllabbau zeigt die Möglichkeit der Mitwirkung biologischer Prozesse bei der Ölbildung auf, wie sie vor allem von russischen Forschern, Archangelski, Vernadsky u.a., angenommen wird. In allen Erdölen, ausgenommen solchen, die ganz

¹³⁾ Vgl. dazu K. Krejci-Graf, Naturwiss. 23, 599 (1935).

hell und klar waren, konnten Porphyrine als Komplexe gefunden werden, und meist war Desoxophyllerythro-ätioporphyrin vorhanden, während Meso-ätioporphyrin meist ganz untergeordnet und selten allein vorkam. Man kann daraus entnehmen, daß im Ölmuttergestein immer ursprünglich Chlorophyll vorhanden war. Beim Suchen nach heutigen Ablagerungen zukünftiger Erdöllager muß diese Bedingung erfüllt sein. Wenn in hellen, gleichsam raffinierten Ölen kein Porphyrin mehr enthalten ist, so ist das durch Adsorption an die durchwanderten Schichten zu erklären. Desoxophyllerythro-ätioporphyrin wird leichter adsorbiert als Meso-ätioporphyrin, und V-Salze ganz allgemein leichter als Hämochromogene; danach muß also Mesoätiohämochromogen am längsten übrigbleiben. Die Carbonsäuren werden selbstverständlich noch wesentlich leichter adsorbiert.

Aus der Menge und Art der Porphyrinkomplexe können sehr wichtige Rückschlüsse auf die Natur des Öles gezogen werden. Man kann annehmen, daß hoher Komplexgehalt, vor allem von V-Komplex und erst recht Gehalt von saurem Porphyrin (Desoxophyllerythrin) nur bei einem Öl vorkommt, das wenig gefiltert ist und sich daher als mehr ursprüngliches Öl primärer Lagerstätte deuten läßt. Ein Öl geringen Porphyringehaltes kann nicht aus einem solchen hohen Gehaltes hervorgegangen sein (man müßte denn eine Auslaugung bituminöser Gesteine hohen Gehaltes beweisen), vielmehr ist das Gegenteil möglich. Wenn ein Asphalt viel Porphyrinkomplex enthält und dazu noch V-Salze von sauren Porphyrinen, was bei fast der Hälfte (der allerdings noch geringen Zahl) der Fall war, während nur ein kleiner Bruchteil der Erdöle saure Porphyrine enthielt, so spricht das durchaus gegen eine Entstehung dieser Asphalte aus einem stark gefilterten Erdöl. Hier ist die Polymerisation eines ursprünglichen oder eine Rückstandsbildung daraus anzunehmen. Hiermit sind die Grundsätze angedeutet, nach denen erfolgversprechende Untersuchungen spezieller Fragen der Erdölgeologie möglich sind. Nötig ist dazu die Porphyrinanalyse ganzer geologischer Horizonte in Verbindung mit der petrographischen Untersuchung. Diese Aufgabe ist in Gemeinschaft mit K. Krejci-Graf bereits begonnen. Aus Einzelbefunden sollte man auf alle Fälle keine allzu weit reichenden Schlüsse ziehen.

Ähnlich differenziertes Verhalten bei der Adsorption zeigen auch andere Erdölbestandteile, und die Sammlung und Wanderung von Erdöl ist gleichbedeutend mit einer chromatographischen Adsorptionsanalyse. Die Aufzeigung einer Erhaltung komplizierter Farbstoffe über geologische Epochen läßt dies auch für andere Körperfassen erhoffen.

[A. 91.]

Die Aufgabe der Chemie bei der Silofutterbereitung.

Von Dr. F. SCHREFFER.

(Eingeeg. 28. Juni 1935.)

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Harleshausen b. Kassel.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 48. Hauptversammlung des V. D. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Die Silofutterbereitung in Deutschland hat in dem Augenblick, als die Einfuhr eiweißreicher Kraftfuttermittel eingeschränkt wurde, eine neue Aufgabe erhalten. Während bisher in erster Linie kohlenhydratreiche grüne Pflanzen mit geringem bis mittlerem Ktweißgehalt durch Einbringung in Silogruben und Silotürme vor dem Verderben bewahrt wurden, gilt es nun mehr, eiweißreiche Futtermittel einzusäubern und sie in einem brauchbaren Zustand zu erhalten. Grünes Futter bietet durch seinen Gehalt an Nährstoffen und Feuchtigkeit niederen Organismen eine ausgezeichnete Nahrungsquelle. Insbesondere in Gegenwart von viel Sauerstoff kann die Zersetzung bis zur vollständigen Auflösung vor sich gehen. Das Ziel der Konservierung ist daher, die Zersetzungsvorgänge durch

die Bakterien zu verhindern und zugleich die Atmungsverluste auf ein Minimum zu drücken. Nach dem Kaltgärverfahren von Völtz¹⁾, das heute im In- und Ausland fast nur noch Anwendung findet, geschieht dies dadurch, daß frisch geschnittenes grünes Futter in die Silogruben gebracht und sofort festgetreten wird. Der Luft- und damit der Sauerstoffgehalt in den Hohlräumen des Futters werden dadurch erheblich vermindert und durch die sofort auftretende Kohlensäure den aeroben Bakterien nach kurzer Zeit die Lebensbedingungen genommen. Allerdings ist dadurch die Tätigkeit der anaeroben Bakterien

¹⁾ W. Kirsch u. H. Hildebrandt: Die Silofutterbereitung nach dem Kaltgärverfahren, Verlag P. Parey, Berlin 1930; F. Siebold u. G. Prahl: Silofutter, Silobau. Verlag P. Parey, Berlin 1934.

noch nicht behindert. Unter den anaeroben Bakterien interessieren zwei große physiologische Gruppen²⁾, die, botanisch betrachtet, zu den verschiedensten Lebewesen gehören. Zur ersten Gruppe gehören die Bakterien, deren Stoffwechselprodukte aus organischen Säuren, wie Milch- und Essigsäure, also stärkeren organischen Säuren, bestehen. Die zweite große Gruppe bilden die eiweißzersetzenden und damit die eiweißvernichtenden Bakterien, deren Stoffwechselprodukte Eiweißabbauprodukte, wie Amide, Amine und schließlich Ammoniak, also von alkalischer Reaktion sind.

Die erste Gruppe entfaltet bei genügender Ernährung eine starke Tätigkeit, und zwar dann, wenn genügende Mengen leicht zersetzbare Kohlenhydrate, wie z. B. Zucker, vorhanden sind. Die entstehenden Säuren stören die Tätigkeit dieser Bakterien zunächst noch nicht. Erst eine größere Menge an freier Säure, die die Reaktion des Futters auf $p_{H_2} 4$ sinken lässt, bringt auch die Tätigkeit dieser Bakterien zum Stillstand.

Die eiweißzersetzenden Bakterien hingegen sind gegen Säure weit empfindlicher. Enthält daher ein Futter genügende Mengen leicht zersetzbare Zuckerstoffe, wie z. B. die Zuckerrübenblätter mit den Köpfen, so ist eine Milchsäurebildung und daher die Erhaltung des Futters gesichert. Ein eiweißreiches Futter hingegen bietet den Eiweißzerzern einen derart günstigen Nährboden, so daß innerhalb kurzer Zeit die Zersetzung bis zum reinen Ammoniak möglich ist. Mit der Bildung von Ammoniak und Amiden wird die Reaktion des Futters schwach alkalisch und die Tätigkeit der Eiweißzersetzer kann sich voll entfalten, auch wenn gleichzeitig Säurebildner tätig sein sollten. Ihre gleichzeitige Tätigkeit kann sogar förderlich sein, indem ihre Stoffwechselprodukte das im Überschuß entstehende und dadurch schädlich wirkende Ammoniak abstumpfen. Diese Zersetzungsvorgänge sind in der Natur ganz allgemein verbreitet und verlaufen entweder nach der einen oder anderen Seite, je nach der Zusammensetzung des Futters. Ein Futter mit einem weiten Kohlenhydrat: Eiweiß-Verhältnis unterstützt die Tätigkeit der Kohlenhydrate zersetzenden und säurebildenden Bakterien. Ist aber das Verhältnis C/N sehr eng, wie z. B. in Leguminosenfutter, so wird die Tätigkeit der Eiweißzersetzer begünstigt.

Für den Landwirt ist es äußerst wichtig, sich diese Zersetzungsvorgänge klarzumachen. Eiweißreiches Futter wird also zu silieren sein, wenn es gelingt, das C/N-Verhältnis des Futters künstlich zu erweitern, wenn dem eiweißreichen Futter eine Kohlenhydratquelle beigegeben wird, wie es in der Tat durch Beimischung von Zucker mit Erfolg getan worden ist. Aus Zucker und zuckerähnlichen Stoffen bilden Milchsäurebakterien Milchsäure und Essigsäure. Untersuchungen haben ergeben, daß im Silofutter bis 2% freie Säure gebildet werden. Diese Säuremengen genügen in den meisten Fällen, die Tätigkeit aller Bakterien zum Stillstand zu bringen. Das Gelingen des Gärfters ist somit von der Tätigkeit der nützlichen Milchsäurekleinlebewesen abhängig. „Da öfter, als man annimmt, die richtigen Milchsäurepilze überhaupt oder in ausreichender Menge fehlen, ist zur sicheren Erlangung einer schnellen, genügend starken, reinen Milchsäurebildung die Einsaat solcher zu empfehlen.“ Viele hundert große und kleine Versuche Hennebergs haben dies bewiesen. Da weiterhin die Kleinlebewesen zur Bildung der Säuren, wie Milchsäure, Essigsäure, CO_2 usw., eine Energiequelle benötigen, ist die Erzeugung von organischen Säuren auf bakteriellem Wege stets von wesentlichen Nährstoff-

verlusten begleitet, zumal Säuren wie Essigsäure gebildet werden, welche im Tierkörper nicht mehr restlos verwertet werden. Die Säure ist also das Konservierungsmittel, das die weitere Zersetzung des Futters hindert. Diese Erkenntnis führte dazu, auf die Tätigkeit der säurebildenden Bakterien zu verzichten und von vornherein dem Silofutter so viel Säure beizumischen, daß von Anfang an die gewünschte Reaktion vorhanden ist, die jegliche Tätigkeit der Eiweißzersetzer unmöglich macht, und damit der volle Nährwert des Futters erhalten bleibt. Der Vorteil einer Säurebeimischung von Anfang an besteht, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, darin, daß in einem eingesäuerten Futter nennenswerte Verluste an organischer Substanz nicht mehr auftreten. Der Säurezusatz hat sich aber nicht allein bei eiweißreichen Futtermitteln, sondern auch bei den gut silierfähigen kohlenhydratreichen Futtermitteln, wie Zuckerrübenblätter, als wertvoll erwiesen. So zeigt z. B. Frölich³⁾, daß eine Zuckerrübenblattsilage mit Defulösung angesetzt gegenüber einer Silage ohne Zusatz wesentlich geringere Verluste an organischer Substanz aufwies. Der Unterschied betrug in diesem Falle rund 18% Trockenmasse, obwohl die Silagen in beiden Fällen gelungen waren. Ein anderer Einsäuerungsversuch mit Markstammkohl von Nagel⁴⁾ zeigt gleichfalls die günstige Wirkung des sofortigen Säurezusatzes auf die Erhaltung der biologisch wichtigen Eiweißkörper.

Auf 100 kg Markstammkohl	pH nach		Amid- NH ₃ - NH ₃ -N	N + N in % des Gesamt-N	Biologisch verwertbare N-Substanz nach	
	6 Woch.	12 Woch.			6 nach 12 Woch.	12 Woch.
1. Ohne Säure	4,0	4,0	16,1	11,9	75,0	64,7
2. + 4 Grammäquival. H_2SO_4 ..	3,9	4,0	9,8	5,2	79,4	73,9
3. + 8 Grammäquival. H_2SO_4 ..	4,0	3,8	9,0	4,4	78,3	74,5
4. + 12 Grammäquival. H_2SO_4 ..	3,5	3,5	6,9	2,9	81,2	79,7
Ausgangsmaterial			4,9	0,9		82,7

Die Bestimmungen der Reaktion und der Milchsäure- und Buttersäure nach Wiegner⁵⁾, kurzum die Bewertung des Futters nach Stollenwerk und Siebold⁶⁾ ergab, daß das Futter in allen Fällen sehr gut gelungen war. Dennoch war ein deutlicher Abbau der Eiweißstoffe bei „ohne Säure“ eingetreten, der bei starker Säurezusatz nur unwesentlich war. Von den anfangs vorhandenen 82,7% biologisch verwertbaren N-Substanzen blieben ohne Säure 64,7%, bei starker Säure dagegen 79,7%! Je höher die Säuremenge, um so geringer ist der Eiweißverbrauch. Die Versuche zeigen aber weiter, daß die Eiweißzersetzung in der Silage ohne Zusatz, obwohl eine pH-Zahl von 4 nach sechs Wochen erreicht war, in den folgenden sechs Wochen ihren Fortgang nahm. Auf dem Grünland-Kongreß im letzten Herbst berichtete Wiegner, daß auch in seinem Versuch die Nährwertverluste bei sofortigem Säurezusatz sehr gering waren. Die Stärkeverluste betrugen nach dem A. I. V.-Verfahren 3 bzw. 7%, die Verluste an verdaulichem Reineiweiß zwischen 10 und 15% und damit nur einen kleinen Bruchteil der Verluste, die in den Vergleichssilos ohne Säurezusatz entstanden waren. Wiegner^{6a)} sagt

³⁾ G. Frölich u. H. Löwe, Die Futterkonservierung 4, 107 [1933].

⁴⁾ C. Nagel, Kühn-Archiv. 36, 263 [1935].

⁵⁾ G. Wiegner: Anleitung zum quantitativen agrikulturechem. Praktikum, Verlag Bornträger, Berlin.

⁶⁾ W. Stollenwerk, Landwirtsch. Jb. 76, 809 [1932].

^{6a)} G. Wiegner: Bericht des III. Grünland-Kongresses in der Schweiz 1934, S. 320.

wörtlich: „Zum Vergleich sei angeführt, daß bei Heuwerbung auf Gerüsten bei bestem Wetter als geringster Verlust ein einziges Mal 33,2% Stärkewertverlust und 20,8% Verlust an verdaulichem Reineiweiß gefunden wurde.“ Die Stärkewertverluste bei der A. I. V.-Konservierung waren also 5—10mal, die Eiweißverluste bis zur Hälfte kleiner als die Verluste bei der besten Heuwerbung auf Gerüsten.

Der Säurezusatz hat keineswegs die Aufgabe, das Futter steril zu machen. Es genügt, wenn das Futter eine Reaktion zwischen p_{H} 3,5 und 4 erhält und danit die Eiweißzersetzer gehemmt werden. Damit stoßen wir auf Fragen, die bis heute noch nicht einwandfrei gelöst sind. Alle starken N-freien Säuren sind zur Konservierung gleich gut geeignet; die bisher angewandten Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder eine Mischung dieser Säuren. Im Handel werden sie entweder in flüssiger (Defu-A. I. V.-Lösung) oder in fester Form (Penthesta) gebracht. Für den Landwirt sind weiter der Preis und die Handlichkeit der Säure entscheidend. Tierphysiologisch betrachtet verdienen die organischen Säuren bei weitem den Vorzug. Leider kommt ihre Anwendung im großen vorläufig nicht in Frage, da ihre Herstellung noch zu teuer ist. Man muß aber berücksichtigen, daß durch Zusatz der anorganischen Säuren die tierphysiologisch so wichtige Alkalität des Futters vernichtet wird, die später durch Beimischung von $CaCO_3$, Pottasche, Soda künstlich wiederhergestellt werden muß. Bei Anwendung organischer Säuren erübrig sich eine derartige Beifütterung völlig. Die Versuche mit Ameisensäure verdienen daher besondere Beachtung.

Die notwendige **Säuremenge** richtet sich nach dem Futter. Zu den schwer silierfähigen Futtermitteln, die mehr Säure benötigen, gehören die eiweißreichen Futtermittel, wie junges Weidegras, Klee, Luzerne, Wicken usw. Die richtige Bemessung der Säuremenge ist nicht einfach. Die Erfahrung hat gezeigt, daß das Futter gut siliert und die Nährstoffverluste am geringsten sind, wenn die Anfangsreaktion auf möglichst p_{H} 3,5 gedrückt wird. Ein Zuwenig an Säure ist aber ebenso verkehrt wie ein Zuviel, das den Futterwert drückt und das Futter physiologisch minderwertig macht. Die zugesetzte Säure reagiert mit den verschiedensten Bestandteilen der Pflanzenzelle. Die Reaktion der Pflanzenzelle beträgt im Durchschnitt p_{H} 6—7. Die Träger der Reaktion sind anorganische und organische Verbindungen. Der anorganische Teil besteht aus den Salzen der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und der Phosphorsäure. Die hauptsächlich wirksamen organischen Säuren sind Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Sie gehören mit wenig Ausnahmen zu den schwachen Säuren und bilden daher mit ihren Salzen ausgezeichnete Puffersubstanzen in der grünen Pflanzenzelle. Die gleichen Eigenschaften besitzen die Phosphate und die verschiedensten Eiweißstoffe und Aufbauprodukte in der Pflanze. Je größer die Puffernasse ist, um so mehr Säure ist notwendig. Die eiweißreichen Futterpflanzen zeichnen sich weiterhin durch hohe Alkalität aus, d. h. sie besitzen einen großen Überschüß an Basen, der nicht an anorganische Säuren, sondern an schwache organische Säuren gebunden ist. Insbesondere ist die Erdalkalität recht hoch. Wie der Säurebedarf eines Futters mit der Höhe der Alkalität steigt, bringt folgende Tabelle zum Ausdruck. Unter Berücksichtigung der P_2O_5 -Wirkung und der stärkeren organischen Säuren ergab sich nach früheren Berechnungen zwischen der Gesamtalkalität verschiedener Futtermittel und ihrer Silierfähigkeit nach *Kuchler*⁷⁾ folgende Beziehung:

Beziehung zwischen der Gesamtalkalität und der Silierfähigkeit eines Futters.

	Gesamtalkalität in Grammäquivalen. je 100 kg Futter	Silierfähigkeit nach <i>Kuchler</i>
Wiesengras	19,6	mittel
Mais, grün	16,1	gut
Luzerne, Anfang der Blüte . . .	26,2	gering
Rotklee	30,3	gering
Inkarnatklee	21,4	gering
Erbsen	26,3	gering
Zuckergrünenblatt mit Köpfen . . .	12,4	gut

Der Säurebedarf wäre nach dieser Übersicht für Rotklee, Luzerne und Erbsen am größten, was mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmt. Diese Zahlen sind jedoch Mittelzahlen und stehen keineswegs so fest, daß sie ohne weiteres übertragbar sind. Wollen wir die genaue Säuremenge wissen, die nötig ist, denn Futter eine bestimmte Reaktion zu verleihen, so ist die Kenntnis der Futterzusammensetzung je nach Versuchsorte, Boden, Wittring und Schnittzeit erforderlich. In trockenen Jahren ist z. B. die Erdalkalität stärker als in feuchten Jahren. Früh geschnittenes Futter besitzt fast immer eine geringere Alkalität als spät geschnittenes Futter, weil die Basenaufnahme an CaO der Aufnahme der übrigen Nährstoffe folgt. Bodenart und Bodentyp wirken gleichfalls stark auf die Zusammensetzung des Futters. Die notwendige Säuremenge ist daher ganz verschieden, ob das Futter auf kalkreichem oder kalkarmem Boden, auf Podsolboden oder Schwarzerde gestanden hat. Wie verschieden die Zusammensetzung der Futtermittel sein kann, zeigt uns folgende Tabelle aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von Werner über die Zusammensetzung der Futtermittel⁸⁾.

Säure-Basengehalt verschiedener Silofrüchte.

Schnittzeit	Fruchtkarte	Ort	aus verschiedenen Bezirken in Grammäquivalenten je 100 kg Frischfutter.		
			Gesamtalkalität	Erdalkalität	Ges. Alkalität entspricht 1 Defolius.
18. 7.	gelbe Süßlupine	Mark	11,0	4,2	5,4
27. 7.	gelbe Süßlupine	Niederausitz	12,6	6,3	6,3
18. 7.	blaue Süßlupine	Mark	23,7	17,6	11,9
22. 7.	blaue Süßlupine	Niederausitz	20,0	23,4	14,5
27. 7.	blaue Süßlupine	Niederausitz	24,6	25,0	12,3
19. 8.	Silomais	Rheinhessen	12,3	6,1	6,2
19. 8.	Silomais	Rheinhessen	12,7	7,2	6,4
10. 9.	Silomais	lippe-Detmold	12,2	0,5	6,1
15. 9.	Silomais	Niederausitz	17,0	4,5	8,5
19. 9.	Silomais	Neumark	12,8	3,7	6,4
22. 9.	Silomais	Baden	16,5	7,6	8,3
23. 9.	Silomais	Prov. Sachsen	18,7	4,9	9,4
25. 9.	Silomais	Brandenburg	22,1	5,4	11,1
24. 10.	Grüner				
	Markstammkohl	lippe-Detmold	27,8	19,1	13,9
16. 11.	Grüner				
	Markstammkohl	Brandenburg	10,6	7,0	5,3
21. 11.	Markstammkohl	Pommern	26,5	10,5	13,3
23. 11.	Grüner				
	Markstammkohl	Schleswig-Holstein	19,2	23,8	9,6

Die Säuremenge, welche zur einwandfreien Gärutterbereitung notwendig ist, muß daher für jedes Futter von Fall zu Fall bestimmt werden. Wohl wird man in der Praxis zunächst mit gewissen Normen auskommen. Eine genaue und sichere Abwägung der erforderlichen Säuremengen ist erst dann möglich, wenn der Bedarf des Futters an Säure bekannt ist. Die Chemie hat einige Vorschläge unterbreitet, den Säuregehalt des Futters im voraus zu bestimmen. Das Verfahren nach *Virtanen* beruht darauf, daß vor der Konservierung verschiedene Mengen von 200 g Futter in gehäckseltem Zustand stufenweise mit 2 n-Säure versetzt werden. Nach 24 stündigem Stehen wird die p_{H} -Zahl der einzelnen Versuche ermittelt und daraus die Säuremenge als erforderlich angesehen, die die Reaktion des Futters auf p_{H} 3,5 gedrückt hat. Andere Vorschläge von *Fleg*, Limburgerhof, behandeln das Futter zuvor mit Kochsalz (auf 1 kg Futter 1 kg Kochsalz) und lassen dann

⁷⁾ L. F. Kuchler, Silo-Fibel, Verlag Danner & Co., Freising-München.

⁸⁾ A. Werner, Landwirtsch. Versuchstat. 121, 223 (1934).

so viel Säure einwirken, bis der Futtersaft eine Reaktion von p_{H} 3,5 anzeigt. Welches Verfahren das richtigere ist, darüber liegt noch zu wenig Versuchsmaterial vor. Nach unseren Untersuchungen ist der Säurebedarf, nach der letzten Methode ermittelt, sehr hoch, da der gesamte Zellinhalt in Reaktion tritt. Ob aber eine solche Säuremenge tatsächlich erforderlich ist, — sicherlich treten in der Silogrube nicht alle Basen in Reaktion — oder ob es nicht ratsamer ist, eine niedrigere Säuremenge anzuwenden, die praktisch und physiologisch günstiger ist, müssen weitere Versuche zeigen. Nach dem Verfahren von *Virtanen*⁹⁾ ergaben sich gleichfalls sehr hohe Säurebedarfzahlen, die um rund 50% über den Säuremengen liegen, die nach der Desfu-Vorschrift oder Penthesta-Vorschrift als erforderlich angesehen werden. Nach der I.-G.-Methode liegen die Säuremengen noch höher. Zweifellos ist es richtig, mit der Säuremenge nicht zu sparen, da sie eine größere Gewähr für die Sicherheit des Gelingens der Silage bietet, vor allem dann, wenn die Silage länger als 6 Monate lagert. Diese erhöhten Säurezusätze haben sich vor allen als notwendig erwiesen bei der Einsäuerung der Luzerne.

Ich möchte hier einschalten, um nicht mißverstanden zu werden, daß die Säurezusätze zusätzliche Sicherungsmaßnahmen sind, die nichts nützen, wenn nicht die Grundvorschriften zur Gewinnung einer Silage beachtet werden. *Thiemann*¹⁰⁾ hält nach seinem Verfahren die Säurezusätze sogar für nicht notwendig, wenn das Futter abgetrocknet und gehäckstet in die Silogrube gebracht wird. Nachdem es sorgfältig getreten ist, wird nach *Thiemann* die gefüllte Grube mit einem Stahlblechdeckel luftdicht abgeschlossen. Die durch die Atmung sich bildende Kohlensäure verbleibt somit in der Silogrube und soll genügen, die Gärungsvorgänge in gewünschte Bahnen zu lenken. Wie hoch die Atmungsverluste und die Nährstoffverluste nach diesem Verfahren im Vergleich zu denen mit Säurezusätzen sind, darüber waren mir keine Unterlagen zugänglich; sie intissen aber, wie die anfangs erwähnten Versuche *Frölichs* und *Nagels* dargetan haben, recht beachtlich sein. Vom tierphysiologischen Standpunkt ist das milchsäure vergorene Futter wertvoller als das mit starker Säure angesetzte Futter, obwohl die durch die Gärung entstandenen Verluste nicht unbedeutend sind. Jeder Stoffumsatz bringt Energieverluste mit sich, denn letzten Endes vollführen die Mikroorganismen die Prozesse, um selbst Energie zu gewinnen. Das Futter, das eine Gärung durchgemacht hat, wird daher mit der Zeit an Calorien ärmer. Je stärker die Gärungen sind, um so größer sind auch die Verluste an Calorien. Hinzu kommt noch, daß die entstandene Essigsäure infolge ihrer schweren Verbrennbarkeit im Tierkörper wertvermindernd wirkt. Durch künstliche Säuerung drückt man diese Gärungsverluste ganz wesentlich herab. Gelänge es nun, durch erhöhte Säurezusatz diese Verluste, die pro 100 kg Trockensubstanz immerhin 10 kg ausmachen, zu unterbinden, so würde die dazu notwendige Säuremenge selbst keine Belastung für den Bauern bedeuten, denn der Aufwand für Säure wäre durch den Nährstoffgewinn gedeckt.

Mit einer weiteren Erhöhung der Säuremenge würde man schließlich dem Futter eine Reaktion verleihen, die alle Bakterien von Anfang an in ihrer Tätigkeit hemmen und das Futter praktisch steril machen würde. Und mit Recht erhebt sich die Frage: Ist denn eine Gärung notwendig? Es kann heute noch nichts darüber gesagt werden, ob das Silofutter eine Milchsäuregärung durchmachen muß. Die Befürworter dieser Forderung bringen dafür gewichtige Gründe vor, daß durch eine Milchsäuregärung das Futter bekömmlicher wird, daß die Freßlust der Tiere stets gut

und das Futter physiologisch unschädlich ist. Von *Virtanen* wiederum wurde selbst bei Zugabe größerer Säuremengen noch eine Milchsäurebildung festgestellt. Die Befürchtung, daß freie anorganische Säure auftritt, besteht zu Unrecht, wenn der Säurebedarf nach *Virtanen* bestimmt wird. Auch hat *Virtanen*⁸⁾ nachgewiesen, daß die Vitamine der Silage völlig aktiv waren. Wenn somit sehr vieles für die Anwendung größerer Säuremengen für Silagezwecke spricht, so kann doch die Frage erst in jahrelangen Fütterungsversuchen ihre endgültige Lösung finden. Denn schließlich hilft uns ein chemisch noch so einwandfreies Futter wenig, wenn es vom Tier nicht gern und nicht ohne Schaden genommen wird.

Für den Augenblick ist es aber wichtig, dem Bauern ein Verfahren zu empfehlen, das ihm mit 100%iger Sicherheit die Gärfutterbereitung garantiert. Denn die Silofutterbereitung ist für den Bauern nur dann von Wert, wenn er zu jeder Zeit die Gewißheit hat, in der Silogrube über eine einwandfreie Futterreserve zu verfügen. Da wir die Gärungsvorgänge in nicht genügender Weise kontrollieren können, bedeutet m. E. die Nichtanwendung der Säure eine Gefahr für das Gelingen der Silage.

Für die Bauern wäre die Gewinnung der Silage ohne Säurezusatz in vieler Hinsicht das angenehmste Verfahren. Das umständliche Arbeiten mit starken Säuren erleichtert der Praxis keineswegs die Silofutterbereitung. Wesentliche Verbesserungen sind bereits durch die Herstellung von Penthesta insofern erzielt, als damit der schwierige Transport der Säureflaschen wegfällt. Neuerdings wird ein streufähiges Pulver Biosil empfohlen, in welchem etwa 60% H_2SO_4 an Kohle gebunden sind. Auch auf diesem Gebiet liegt noch ein dankenswertes Arbeitsfeld.

Ist das Futter siliert, so entsteht für den Chemiker die Aufgabe, das Futter zu bewerten. Die bisher empfohlenen Verfahren legen als Wertmesser in erster Linie — abgesehen von Geruch und Aussehen — den Gehalt an Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure zugrunde. Die Säuren werden nach dem von *Wiegner*⁵⁾ angegebenen Verfahren ermittelt; diese Bestimmungsweise ist aber nicht exakt, da sie für die Milchsäure teilweise völlig verkehrte Werte liefert. Das einzige Verfahren, die Milchsäure möglichst genau zu bestimmen, ist die direkte Bestimmung der Gesamtmenge der vorhandenen Milchsäure¹¹⁾, und aus dieser und der p_{H} -Zahl läßt sich dann die freie Milchsäure berechnen¹²⁾. Tut man das nicht, so erhält man unter Umständen Werte, die 100% und mehr über dem wirklichen Wert der freien Milchsäure liegen. Essig- und Buttersäure sind wie üblich nach *Wiegner* zu bestimmen; doch ist es ratsam, die Gesamtsäuren durch Destillation nach Zusatz einer 2 n- H_2SO_4 zu bestimmen und wiederum aus der Gesamtsäure und der p_{H} -Zahl die freien Säuren zu berechnen. Dieses Gebiet der Säurebestimmung bedarf noch einer genauen Kontrolle und Durcharbeitung; sicherlich läßt sich auch methodisch noch manches vereinfachen. Die Bestimmung der Milch-, Essig- und Buttersäure ist für wissenschaftliche Untersuchungen unentbehrlich, da sie genauen Aufschluß über die stattgefundenen Gärungsvorgänge geben. Die Angaben der Säuren sind aber m. E. nicht so wichtig für die praktische Beurteilung der Silagen. Dazu sind andere Gesichtspunkte in den Vordergrund zu rücken. Der Vergleichsmaßstab ist der Fütterungsversuch, der die Silage danach bewertet, wie das Tier die Silage angenommen und wie die Silagefütterung auf die Tierleistung (Milchergiebigkeit usw.) eingewirkt hat. Wie der Feldversuch allein den Wert einer chemischen Nährstoffanalyse erkennen läßt, so muß auch der Fütterungsversuch

⁸⁾ A. I. *Virtanen*, Schweiz. Landwirtsch. Mh. 1932.

¹⁰⁾ A. *Thiemann* u. E. *Rhem*: Bau und Beschickung von Grubensilos, Verlag P. Parey, Berlin 1935.

¹¹⁾ J. *Tillmans* u. E. *Weill*, Z. Unters. Lebensmittel 57, 515 [1929].

¹²⁾ J. *Keseling*, Landwirtsch. Jb. 70, 783 [1934].

allein über die Brauchbarkeit einer Untersuchungsmethode entscheiden.

Für die praktische Beurteilung ist zunächst das Aussehen der Silage wichtig. Die Struktur des Futters soll möglichst fest und erhalten sein. Die Tiere nehmen aufgeweichtes Futter nicht gern. Weiterhin soll der Geruch aromatisch bis angenehm säuerlich sein, entsprechend der von *Stollenwerk* und *Siebold*¹⁾ vorgeschlagenen Bewertung. Von allen chemischen Bestimmungen ist in E. die einfache Bestimmung der Reaktion nach *Gneist*¹¹⁾ weitaus die wichtigste und praktisch durchaus genügend genau.

Bewertung der Silage nach *Gneist*.

pH 3,6 — 4,2	sehr gut
pH 4,2 — 4,5	gut
pH 4,5 — 4,7	ziemlich gut
pH 4,7 — 4,9	mittelmäßig
pH 4,9 und darüber	schlecht

An der pH-Zahl läßt sich letzten Endes auch der Verlauf der Gärungen erkennen. Ein Futter mit einer pH-Zahl von 4,2 kann nur gut vergoren sein, denn die Reaktion von 4,2 zeigt an, daß die Buttersäurebildner nicht tätig waren und somit buttersaure Salze nicht vorhanden sein können. Eine pH-Zahl von 4,9 und darüber deutet immer auf eine schlechte Silage hin.

Die Untersuchung der Silagen war bisher einseitig auf die Bestimmung der Milch-, Essig- und Buttersäure abgestellt. Und noch heute wird auf ihre Bestimmung viel Arbeit verwandt, obwohl jeder von der Fehlerhaftigkeit dieser Bestimmungsweise überzeugt ist. Gewiß sind die Säuren brauchbare Indicatoren, die den Gärungsverlauf charakterisieren. Sie besagen aber noch nichts Endgültiges über den Wert der vorhandenen Silage. Die Güte einer Silage oder allgemein eines Futtermittels erkennt man an der Nährstoffanalyse, die allein Aufschluß über die vorhandenen Bestandteile gibt. In der Eiweißsilage interessiert daher in erster Linie der Eiweißabbau, d. h. wieviel Eiweiß während der Einsäuerung biologisch minderwertig geworden ist. Die Ermittlung der verschiedenen Eiweißabbaustufen⁴⁾ ist zwar sehr schwierig, doch gewähren

Beziehung zwischen NH₃-Gehalt und pH-Zahl in Silagen, alle Werte bezogen auf Frischsilage.

pH	NH ₃ -N	Ges.-N	Eiweiß- Bewertung nach abbau %		<i>Stollenwerk-Siebold</i>
			abbau	%	
5,4	0,212	0,480	44	13	
5,4	0,215	0,440	49	15	
5,3	0,100	0,274	37	11	
5,3	0,252	0,270	93	12	
5,3	0,184	0,370	50	14	
5,3	0,192	0,470	41	9	
5,1	0,134	0,410	33	11	
5,0	0,119	0,420	30	15	
5,0	0,167	0,540	31	13	
4,9	0,115	0,380	30	15	
4,9	0,102	0,450	23	9	
4,8	0,092	0,590	16	12	
4,8	0,108	0,480	23	12	
4,6	0,040	0,395	10	28	
4,5	0,052	0,350	15	32	
4,4	0,045	0,410	11	30	
4,4	0,043	0,416	10	29	
4,4	0,042	0,368	11	30	
4,3	0,027	—	—	31	
4,2	0,051	0,530	10	13 ?	
4,2	0,018	—	—	28	
4,1	0,011	0,680	2	36	
4,0	0,019	0,610	3	34	
3,8	0,039	0,370	11	19 ?	
3,6	0,042	0,588	7	33	
3,6	0,012	0,620	2	37	
3,3	0,017	0,592	3	35	

¹³⁾ K. *Gneist*, Die Tierernährung 4, 185, 483 [1932]; Landwirtsch. Jb. 78, 102 [1933].

sie allein einen recht guten Einblick in die inneren Umsetzungen und Zersetzungsvorgänge, deren Kenntnis zur Bewertung unerlässlich ist. Es wird nicht immer möglich sein, die verschiedenen N-haltigen Bestandteile der Silage einzeln zu ermitteln. Allein die Feststellung, ob nennenswerte Mengen durch MgO abspaltbare N-Verbindungen im Futter vorhanden sind, genügt, den Wert eines Futters zu erkennen. In vorstehender Tabelle sollte gezeigt werden, welche engen Beziehungen zwischen dem NH₃-N-Gehalt und der pH-Zahl und damit der Güte eines Silofutters bestehen.

Es wäre weiter zu wünschen, wenn es uns gelänge, die Untersuchung der N-haltigen Stoffe methodisch so zu vereinfachen, daß Massenuntersuchungen möglich wären. Auch ist daran zu denken, die verschiedenen Eiweißgifte wie Skatol und Indol zu bestimmen, die bei stärkerer Gärung auftreten, und deren Bestimmung wesentlich zu einer genauen Charakterisierung der Silage beitragen würde.

Das Reineiweiß wurde bisher am getrockneten Material nach *Barnstein* gefällt und bestimmt. Von *Dirks*, Halle, ist kürzlich darauf hingewiesen worden, daß die übliche Bestimmung des Reineiweißes für Silagen unrichtige Werte liefert. Die Versuchsanstalt Harleshausen bringt gleichfalls Belege für diese Ansicht in folgenden Zahlen:

N-Gehalt der Silagen in Prozent, bezogen auf die Trockensubstanz.

	Gesamt-N	NH ₃ -N	Reineiweiß-N nach <i>Barnstein</i>
Silage 1	1,450	1,370	0,775
Silage 2	1,360	1,260	0,850
Silage 3	1,120	1,025	0,640
Silage 4	1,120	0,645	1,040

Es scheint, als ob bei der Trocknung der Silage auf 100% aus den nicht fällbaren N-Verbindungen schwerer lösliche Verbindungen entstehen, die später bei der Fällung nach *Barnstein* unlöslich bleiben.

Die Aufgaben, welche der Chemie bei der Silofütterung zufallen, sind sehr dankenswert, handelt es sich doch um ein Problem, das für Deutschland in der heutigen Zeit von ganz besonderer Bedeutung ist. Es war nicht möglich, im Rahmen dieses Vortrages auf die wirtschaftliche Bedeutung der Silofutterbereitung einzugehen. Um nur eine Zahl zu nennen, will ich erwähnen, daß der Eiweißbedarf Deutschlands ungefähr 4,5 Mill. t beträgt. Davon wurden bis 1933 3,5 Mill. t in Deutschland erzeugt¹⁴⁾. Die fehlende 1 Mill. t wurde in Form von hochwertigen Kraftfuttermitteln aus dem Ausland eingeführt. Diese Menge hochwertiger Futtermittel hat nunmehr das Inland zu liefern. Viele Wege sind dazu möglich. Einer der aussichtsvollsten und auch heute gangbarsten ist die Gäruttergewinnung. Eiweißreiches Futter wie Luzerne, Rotklee, Inkarnatklee, ferner die Mischsaaten von Gerste-Zottelwicke oder Roggen-Zottelwicke, sowie alle Gründüngungsstoppelsaaten und Untersaaten, wie z. B. Landsberger Mischung, können auf den deutschen Äckern in großen Mengen gewonnen werden. Die Schwierigkeit bestand bisher darin, dieses wertvolle Eiweißfutter den landwirtschaftlichen Betrieben möglichst verlustlos und in brauchbarem Zustand zu erhalten. Die Wissenschaft hat im Verein mit der Praxis dieses Problem tatkräftig aufgegriffen und so weit gelöst, daß die Silofutterbereitung heute in jedem Betrieb mit Sicherheit empfohlen werden kann und infolgedessen auch Eingang findet. Die Silofutterbereitung ist ein wundervolles Beispiel dafür, welche Erfolge innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit erzielt werden können, wenn Wissenschaft und Praxis, Chemie und Landwirtschaft eng miteinander zusammenarbeiten.

[A. 93.]

¹⁴⁾ F. *Keiser*, Dtsch. Landwirtsch. Presse 60, 619 [1933].