

ZUSCHRIFTEN**Ersatz des Futtereiweißes durch synthetisch hergestellte Stickstoffverbindungen.**

Zu der eingehenden Behandlung der Frage des Ersatzes von Futtereiweiß durch synthetisch hergestellte Stickstoffverbindungen durch *Gaus* und *Ehrenberg*¹⁾ möchte ich zur weiteren Klärung einige Ausführungen hinzufügen. Zunächst ist festzustellen, was auch aus den Aufsätzen hervorgeht, daß es sich eigentlich nicht um einen Ersatz von Futtereiweiß handelt, sondern um eine Neubildung von Eiweiß aus synthetisch hergestellten Stickstoffverbindungen und Kohlenhydraten durch die Lebenstätigkeit der Pansenbakterien im Magen der Wiederkäuer, der als Gärraum dafür dient. Die Aufgabe ist daher zweierlei Art: 1. diejenigen Stickstoffverbindungen zu finden, die von den Bakterien am leichtesten und vollkommensten assimiliert werden können, und 2. durch geeignete Beifütterung solche Verhältnisse im Pansen zu schaffen, die für diese Umwandlung möglichst vorteilhaft sind.

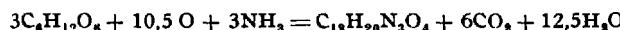
Als besonders geeignete Stickstoffverbindungen werden von beiden Forschern die einfachen, synthetisch hergestellten bezeichnet, also vor allem das Ammoniak gebunden an organische Säuren. Dieses wird von den Pansenbakterien ebenso wie von den Hefen bevorzugt vor dem Eiweißstickstoff assimiliert, ja, es ist anzunehmen, daß die Bakterien ebenso wie die Hefen überhaupt nur Ammoniak zum Aufbau des Eiweißes ihrer Körpermasse gebrauchen können, so daß alle anderen assimilierbaren Stickstoffverbindungen während des Assimilationsvorganges erst in Ammoniak und den kohlenstoffhaltigen Rest gespalten werden müssen. Beim Harnstoff ist dieser Rest die Kohlensäure, die die alkalische Reaktion nach der Spaltung nicht aufhebt. Sind daher in den Hefe- oder Bakterienzellen nicht organische Säuren vorhanden, durch die das Ammoniak sofort gebunden wird, so treten Schädigungen oder zum mindesten Verlangsamungen bei der Assimilation auf, die bei Zusatz von organisch sauren oder auch phosphorsauren Ammoniaksalzen nicht auftreten können. Jedenfalls ist die Wirkung des Harnstoffs in den meisten Fällen weniger günstig, was auch *Gaus* anführt, indem er Zweifel äußert, ob die Harnstoffpräparate wirklich schon ein brauchbares Eiweißersatzmittel sind. Organische Ammonsalze sind nach *Ehrenberg* heute schon billig zu erhalten oder durch Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumbicarbonat zum Sauerfutter leicht herzustellen, so daß auch in dieser Hinsicht die Harnstoffpräparate keinen Vorzug haben.

Viel schwieriger ist die zweite Aufgabe zu lösen. Da die durch die Pansenbakterien verursachten Gärungsvorgänge noch sehr wenig geklärt sind, so wird man andere Gärungen zum Vergleich heranziehen. Am besten erforscht sind von diesen die Hefegärungen, bei denen aus Zucker und Ammoniak unter starker Belüftung neue Hefekörpermasse mit einem Gehalt von 50 % Eiweiß hergestellt wird. Damit aus Zucker

¹⁾ vgl. diese Ztschr. 50, 755, 773 [1937].

und Ammoniak Eiweiß entstehen kann, muß der in diesen Urstoffen im Überschuss enthaltene Wasserstoff ausgeschieden werden. Das geschieht bei der Hefeherstellung durch die Belüftung, also durch Oxydation des überschüssigen Wasserstoffes zu Wasser.

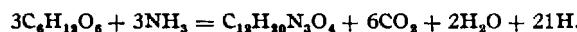
Rein schematisch kann man die Vorgänge in ihrem Endergebnis durch folgende Gleichung kennzeichnen, in die als Formel für das Eiweiß die aus dessen durchschnittlicher Zusammensetzung (unter Vernachlässigung des geringen Schwefelgehalts) berechnete mit $C_{12}H_{20}N_3O_4$ eingesetzt ist:



Diese oxydative Gärung verläuft natürlich unter starker Entwicklung von Wärme, die durch Kühlung der Nährlösung abgeleitet wird.

Bei dem Aufbau des Eiweißes durch die Pansenbakterien ist eine solche Gärung nicht möglich, weil sich in dem Gärraum, dem Pansen, nur ganz geringe Mengen Sauerstoff befinden oder bei größeren Mengen die bei einer oxydativen Gärung entstehenden Wärmemengen nicht abgeleitet werden könnten, also den Tod der Tiere herbeiführen würden. Die überschüssigen Mengen Wasserstoff müssen hier also durch anoxydative Vorgänge beseitigt werden, bei denen der Wasserstoff als solcher ausgeschieden wird. Das geschieht tatsächlich im Pansen durch die von den Pansenbakterien verursachte Wasserstoff- oder Methangärung; diese erst ermöglicht den Aufbau von Eiweiß aus Ammoniak und Zucker durch die Pansenbakterien.

Den Verlauf dieses anoxydativen Vorganges, bei dem der Sauerstoff, der durch die auf biochemischem Wege erfolgende Abspaltung des Wasserstoffs frei wird, die inneren Umlagerungen bewirkt, ohne daß Wärme entwickelt wird, kann man sich, ebenfalls rein schematisch, durch nachstehende Gleichung erklären:



Auf 100 Teile erzeugtes Eiweiß werden also ungefähr 8 Teile Wasserstoff (oder entsprechende Mengen Methan) ausgeschieden. Wenn nach *Gaus* täglich 300 g Eiweiß je Kuh zusätzlich zu erzeugen sind, so werden 24 g Wasserstoff ausgeschieden, die einen Raum von etwa 270 l einnehmen und bei der Wiederkauarbeit aus dem Pansen abströmen, gemeinsam mit den durch weitere Gärungen erzeugten Gasen. Eine merkliche Temperaturänderung kann bei dieser anoxydativen Eiweißbildung nicht auftreten.

Dieser Versuch einer eingehenderen Erklärung der Eiweißbildung durch die Pansenbakterien bildet auch eine Bestätigung der Ansicht *Ehrenbergs*, daß nicht das Herumprobieren mit den verschiedenen stickstoffhaltigen Stoffen einen Erfolg versprechen kann, sondern nur die Klarlegung der Gärungsvorgänge im Pansen und ihre sachgemäße Beeinflussung durch die Art der Beifütterung, um im Pansen die nötigen Eiweißbausteine nach Art und Menge zur Verfügung zu haben, die zur Erzeugung von guter Milch oder guter Körpermasse führen.

Dr. H. Claassen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.**

Colloquium am 25. Januar 1938.

N. Riehl, Forschungslaboratorium der Auergesellschaft: „Aufbau und Wirkungsweise leuchtfähiger Zinksulfide und anderer Luminophore.“

Das phosphorogenfreie Zinksulfid ist lumineszenzfähig. Auch Phosphoreszenz ist vorhanden. Die blaue Bande, die bei zahlreichen phosphorogenhaltigen Zinksulfiden auftritt, ist nicht dem Phosphorogen, sondern dem Zinksulfid selbst zuzuschreiben. Bei geringen Konzentrationen des Phosphorogens tritt diese blaue Bande des ZnS stark hervor, mit steigender Phosphorogenkonzentration wird sie zurückgedrängt und durch das Spektrum des Phosphorogens ersetzt.

Aus dem Ökonomiekoeffizienten der Lumineszenzerregung durch α - und UV-Strahlen muß geschlossen werden, daß die

Erregung nicht an den Phosphorogenatomen oder den in ihrer unmittelbaren Nähe gelegenen Atomen stattfindet, sondern daß jedes Zink- bzw. Schwefelatom erregbar ist. Die von den Zink- und Schwefelatomen aufgenommene Erregungsenergie wird über eine Reihe von Netzebenen hinweg auf das Phosphorogenatom übertragen, wodurch letzteres zum Leuchten gebracht wird. Es besteht also im Gitter ein Mechanismus, der die Wanderung der gespeicherten Quantenenergie über viele Netzebenen gestattet.

Bei starker Erregung mit UV-, Kathoden-, Röntgen- und α -Strahlen ist der Hauptanteil der Emission weder eine zeitlos abklingende Fluoreszenz noch eine Phosphoreszenz. Bei genügend großer Erregungsintensität ist der Bruchteil der gleichzeitig erregten Zn- oder S-Atome so hoch, daß sich ein instabiler Zustand ausbildet. Infolge der Instabilität dieses Erregungszustandes erfolgt die Rückkehr der Elektronen und die Übertragung der Energie auf das Phosphorogenatom spontan, d. h. ohne Zuhilfenahme der Wärmebewegung. Nach Abklingung dieses „spontanen Nachleuchtens“ verbleibt

noch ein gewisser Bruchteil der Atome in erregtem Zustand. Die nunmehr verbliebene aufgespeicherte Energie ist Phosphorescenzenergie im eigentlichen Sinne des Wortes. Ihre Wiederausstrahlung erfolgt nicht mehr spontan, sondern unter Zuhilfenahme der Wärmebewegung. Sie kann daher auch durch Kälte eingefroren oder durch Hitze ausgetrieben werden.

Die Versuche von *Tiede* sind nachgeprüft und ausgebaut worden, und es wurde gefunden, daß das Kupfer und auch andere Phosphogene im Zinksulfidgitter schon bei 350° frei zu diffundieren vermögen, d. h. also, eine weit größere Beweglichkeit innerhalb des Gitters haben als die Zn- oder S-Atome selbst.

Es wurde untersucht, warum gewisse Elemente, z. B. Blei und Wismut, bei den Erdalkalisulfiden als Phosphogene wirken, beim Zinksulfid aber nicht. Es wurde unter Anwendung von radioaktivem Blei und Wismut gezeigt, daß diese beiden Elemente deswegen beim Zinksulfid nicht als Phosphogene wirken, weil sie gar nicht erst in das Gitter eingebaut werden. Aus den Untersuchungen von *Riehl* und *Ortmann* folgt, daß die Phosphogenatome nicht an Stellen mit gelockerter Bindung sitzen. Man muß also annehmen, daß die Phosphogenatome schon bei sehr tiefer Temperatur (350°) in das normale Gitter einzudringen vermögen. An Hand der Gitterstruktur des ZnS kann die Beweglichkeit der Phosphogenatome innerhalb des Gitters zwangsläufig gedeutet werden, und zwar ist anzunehmen, daß die Phosphogenatome als „Zwischengitteratome bzw. Ionen“ vorliegen.

G. Graue u. N. Riehl: „Untersuchungen über die Porenweite und über das innere Volumen amorpher und kristalliner Stoffe.“

Die Kenntnis des Aufbaues der Oberfläche fester Stoffe ist von besonderer Wichtigkeit für die Erforschung katalytischer Vorgänge. Andererseits hat sich bei den Arbeiten über die Leuchtfähigkeit der Zinksulfide gezeigt, daß in diese bei relativ niedrigen Temperaturen aktivierende Metallzusätze, wie z. B. Kupfer, homogen einzudringen vermögen. Die Aktivierungs temperatur liegt weit unter dem Schmelzpunkt des Zinksulfids. Es ist deswegen auch für diese Problemstellung von Interesse, die Größe und Art der inneren Poren und der inneren Oberfläche kennenzulernen. Es wird dazu eine Methode benutzt, die es gestattet, beliebige feste Substanzen zu untersuchen. Sie besteht im wesentlichen darin, daß ähnlich wie bei der normalen Pyknometermethode das wahre spezifische Volumen der festen Substanz genau gemessen wird. Zur Untersuchung wird aber keine Flüssigkeit benutzt, sondern Luft, die mit einer radioaktiven Emanation angefärbt ist. Diese Anfärbung mit dem radioaktiven Edelgas ermöglicht es, außerordentlich kleine Luftmengen zu bestimmen. Da die Luft bzw. die Emanation auch in extrem kleinen Poren und Rissen einzudringen vermag, gelingt es auf diese Weise, die inneren Oberflächen der festen Stoffe zu untersuchen (Versuchstemperatur 240°).

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen mit Xylol- und Luft-Emanation zeigt beim kristallinen Zinksulfid keine Unterschiede. Daraus kann geschlossen werden, daß keine oder jedenfalls nur grobe Poren vorliegen, da die großen Xylol-Moleküle genau so in die etwa vorhandenen Hohlräume eindringen wie die kleinen Moleküle der Luft bzw. Emanation.

Beim gefalteten, ungeglühten Zinksulfid ergibt die Xylolmethode ein größeres spezifisches Volumen, also einen lockeren Bau der festen Substanz, die demnach irgendwie von feinen Poren durchzogen sein muß, in die Xylol nicht einzudringen vermag. Das Luft-Emanations-Gemisch vermag im Gegensatz dazu die Substanz so weitgehend zu durchdringen, daß sich scheinbar ein niedrigeres spezifisches Volumen der festen Substanz ergibt.

Dieses kann so gedeutet werden, daß im vorliegenden Fall das Gas nicht nur durch grobe Poren in das Innere einzudringen vermag, sondern bei regellosen Anordnungen oder schlecht geordneten Gittern infolge des unregelmäßigen Atomabstandes auch durch Spalten oder Poren atomarer Dimension. Dieses Ergebnis dürfte ganz allgemein für Katalysatoren von Bedeutung sein.

Es wird weiterhin gezeigt mit Hilfe einer anderen radioaktiven Methode, daß die zunächst im Zinksulfid vorhandenen feinen Poren und Risse bei der Erhitzung verschwinden und daß bei der Erhitzung schließlich wieder eine Beweglichkeit

des Gitters auftritt, die sehr stark ist in dem Bereich, in dem normalerweise die Aktivierung der Phosphore stattfindet. Es konnte aber auch gezeigt werden, daß vorerhitzte kristallisierte Zinksulfide bereits oberhalb von etwa 340° eine leichte Beweglichkeit des Gitters zeigen. Dieses steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Tiede* und *Riehl*, nach denen auch die Aktivierung des Zinksulfides bereits oberhalb 330° gelingt.

NEUE BUCHER

The Catalytic Action of Surfaces. Von J. E. Nyrop. Verlag Levin & Munksgaard, Copenhagen, 1937. Preis Dän. Kr. 10.—.

Die vorliegende kleine Monographie von *Nyrop* macht sich zur Aufgabe, den Vorgang der Katalyse theoretisch zu erfassen. Nach Ansicht des Autors sollte die Theorie es dem Experimentator ersparen können, „blindlings“ nach optimalen Katalysatoren suchen zu müssen. Von der Möglichkeit, derartige Voraussagen machen zu können, sind wir noch weit entfernt. In dieser kleinen Monographie wird jedoch stärker als sonst üblich die neueste Literatur, insbesondere die nach der Physik orientierte physikalische Chemie, verständnisvoll behandelt, und so kann allen Lesern, die mit derartigen Problemstellungen schon etwas vertraut sind, dieses Buch warm empfohlen werden.

P. Harteck. [BB. 21.]

Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. Von Dr. phil. H. Rupp. Eine Einführung in Fluorescenz und Phosphorescenz der festen Körper. 163 Seiten. Mit 33 Abbildungen und 2 Tafeln. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1937. Preis geh. RM. 8.—.

In klarer, leicht fasslicher und fesselnder Darstellung gibt Verfasserin eine Einführung in das Forschungsgebiet der Leuchtmassen. Der umfangreiche Stoff wird im wesentlichen in 4 Hauptabschnitten untergebracht. Der erste Teil behandelt die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung der Leuchstoffe (z. B. Erregung, Lichemission, Zerstörung der Leuchtfähigkeit). Im zweiten Teil werden die technisch wichtigen und wissenschaftlich interessanten Leuchtmassen einzeln beschrieben und die Methoden zu ihrer Herstellung ausführlich wiedergegeben. Im dritten Teil werden ihre Verwendungszwecke und ihre Handhabung besprochen (u. a. die modernsten Anwendungsgebiete — Beleuchtungstechnik, *Braunsche Röhre*, Röntgenschirme). Der vierte Teil gibt eine ausgezeichnete Übersicht über die Theorie der Phosphorescenz. Durch einen kurzen Anhang, der z. T. von *A. Schleede* stammt und der die Schleedeschen Zn- und Zn-Cd-Sulfide und die Riehlschen Untersuchungen über den Aktivierungsmechanismus behandelt, wird die Gesamtdarstellung bis auf den neuesten Stand der Forschung vervollständigt. Das Buch ist in gleicher Weise als Lehr- und Nachschlagewerk vorzüglich. Es enthält alles Wesentliche und dürfte daher jedem, der sich über Leuchtmassen unterrichten will oder der praktisch mit ihnen zu tun hat, unentbehrlich sein. Auf einen sinnentstellenden Druckfehler sei hingewiesen: In der auf S. 158 unten zitierten Regel von *Tiede* muß es heißen: „Der Durchmesser des Schwermetallatoms soll nicht größer sein als der des Metallatoms im Wirtsgitter.“

E. Thilo. [BB. 14.]

Fortschritte der landwirtschaftlich-chemischen Forschung 1936. (Der Forschungsdienst. Neue Folge der „Deutschen Landwirtschaftlichen Rundschau“ Sonderheft 6.) Verlag J. Neumann, Neudamm u. Berlin 1937. Preis geb. RM. 15.—.

Das Sonderheft des Forschungsdienstes enthält eine Sammlung von 46 Vorträgen, die im Sommer auf Tagungen in München und Göttingen gehalten wurden, und zwar in München in der Fachgruppe für Landwirtschafts-Chemie im Verein Deutscher Chemiker und in Göttingen anlässlich der Tagung des Forschungsdienstes. Die Vorträge behandeln die modernen Probleme der Bodenkunde, der Pflanzenernährung und Düngung, der Tierernährung und der landwirtschaftlichen Gewerbeforschung, außerdem behandeln einige Vorträge allgemeine Fragen aus der Landbauwissenschaft. Hervorzuheben ist der von Prof. K. Meyer gehaltene Eröffnungsvortrag der Göttinger Tagung: „Vom Wesen und Sinn wissenschaftlicher Gemeinschaftsarbeit“. In den Vorträgen