

volle Kohlenstoffquelle erkannt haben, durch Anlagerung von Ammoniak zur Asparaginsäure zu erfolgen. Damit wäre wenigstens die biologische Synthese einer wenn auch noch verhältnismäßig einfachen Aminosäure erklärt. Diese theoretischen Ergebnisse werden demnächst in der nötigen Ausführlichkeit veröffentlicht werden.

Zu den einfachen Kohlenstoffverbindungen, die bei unserem Verfahren als Kohlenstoffquelle dienen können, gehören u. a. auch Acetaldehyd, Essigsäure und Alkohol³³⁾, Stoffe, die man heute schon in großtechnischem Maßstab aus Kohle herstellen kann. Die Ausbeuten können wir einstweilen wie folgt angeben:

100 kg Essigsäure + Nährsalze ergaben bis zu 176 kg Hefe mit 25 % Trockensubstanz,

100 kg Alkohol + Nährsalze ergaben bis zu 290 kg Hefe mit 25 % Trockensubstanz,

100 kg Acetaldehyd + Nährsalze ergaben bis zu 200 kg Hefe mit 25 % Trockensubstanz.

Sie liegen also der Größenordnung nach dem Zucker nahe, teils darüber, teils darunter, je nach dem Caloriengehalt der betreffenden Kohlenstoffverbindungen.

Kohlenhydrate als Erzeugnisse der Scholle werden vollwertig vertreten durch Stoffe, die der Retorte entsprungen sind. Damit ist die technisch-biologische Zellsynthese besonders für die für uns so wichtige biologische Eiweißsynthese von der Scholle unabhängig gemacht und losgelöst worden.

Daß Acetaldehyd, Essigsäure und Alkohol von gewissen Mikroorganismen als Kohlenstoffquellen zusammen mit Zucker oder auch für sich allein assimiliert werden können, ist an und für sich nicht neu. Keines der uns bekanntgewordenen Verfahren hat sich aber als technisch brauchbar erwiesen.

Auch hier geht die Synthese technisch glatt mit bester Ausbeute und, was wesentlich ist, auch hier wieder ohne jeglichen organischen Stickstoff, sondern ausschließlich mit Ammoniak und anorganischen Salzen. Also auch der zweitwichtigste Rohstoff für die Synthese, das Ammoniak, entstammt der Retorte. Die Ausgangsmaterialien für diese Erzeugung von vollwertigem biologischen Eiweiß sind also letzten Endes die Kohle, der Stickstoff der Luft, Düngesalze und Wasser.

Wichtig ist, daß das Verfahren auch in der Dauerzüchtung geht. Man kann nach jeder Züchtung, die etwa 10 h dauert, einen Teil der Hefezellen für die nächste Führung wieder verwenden. Bis zu zehnmal haben wir das ohne Abfall der Ausbeute durchgeführt. Ein Großversuch mit einer halben Tonne Essigsäure und einer mit Alkohol verliefen glatt, sogar einfacher als mit Holzzucker, da das lästige Schäumen nicht eintritt.

Die erzielte Hefe ist nach unseren bisherigen Feststellungen vollwertig. Sie enthält im wesentlichen die gleichen Stoffe (Kohlenhydrate, Eiweiß, Fette, Fermente usw.) wie

³³⁾ Vgl. K. R. Dietrich, Brennerei-Ztg. 55, 5 [1938].

auf Zucker gezüchtete Hefe. Hiermit ist die Fähigkeit der Hefe, alle diese Stoffe zu synthetisieren, mit besonderer Eindeutigkeit bewiesen.

Störend an dieser schönen Synthese von Eiweiß ist nur, ebenso wie beim künstlichen Kautschuk und künstlichen Benzin, der hohe Preis, der aber für Futterhefe, z. B. aus Acetaldehyd mit schätzungsweise 800—900 RM. pro Tonne Trockensubstanz, nicht gerade übertrieben hoch über dem Preis der Holzzuckerhefe mit 500—600 RM. pro Tonne Trockensubstanz liegen dürfte.

Verarbeitet man nun die bei verschiedenen Holzverzuckerungsverfahren als Nebenprodukt unrein anfallende Essigsäure zusammen mit dem Holzzucker, so erhält man erheblich mehr Hefetrockensubstanz als aus der gleichen Menge Essigsäure allein. Es ist das ebenfalls ein Ergebnis unserer rein wissenschaftlichen Arbeiten. Die Gesamtausbeute an Futterhefe bei dem *Bergius*-Verfahren z. B. erhöht sich dadurch immerhin um etwa 8 % bei Nadelholz und um 14 % bei Laubholz.

Ähnlich wie die beim *Bergius*-Prozeß als Nebenprodukt anfallende Essigsäure könnte natürlich auch andere, irgendwo in der Industrie abfallende Essigsäure, deren Rückgewinnung nicht lohnt, auf Futtereiweiß, am besten zusammen mit zuckerhaltigen Rohstoffen, verarbeitet werden.

Auch Alkohol, der im Gegensatz zu manchen Rohstoffen, aus denen er gewonnen wird, ein leicht und beliebig lange speicherfähiger Stoff ist und in manchen Ländern mit Alkoholüberschuß nur mit Schwierigkeiten zu verwerten ist, könnte unter gewissen Verhältnissen als Ausgangsmaterial für die technisch-biologische Eiweißsynthese Bedeutung bekommen.

Wir sehen also an diesen Beispielen, daß die biologische Eiweißsynthese aus einfachen Kohlenstoffverbindungen und Nährsalzen, die zugleich zum erstenmal die technisch gangbare Lösung des Problems bedeutet, vollwertiges Eiweiß, losgelöst vom Ackerboden, aus Kohle und Luftstickstoff zu erhalten, auch heute schon einen greifbaren realen Boden hat und nicht nur ein Phantasiegebilde darstellt.

In den meisten Ländern unserer gemäßigten Zone bringt der Boden zwar Pflanzen mit einem hohen Gehalt an Kohlenhydraten in gewaltiger Menge hervor — so in Schweden und Finnland ungeheure Mengen an Holz, in Deutschland und anderen Ländern neben Holz besonders an Kartoffeln und Zuckerrüben —, es gedeihen in unserem Klima aber nur wenige Kulturpflanzen, die jenen sehr hohen Eiweißgehalt im Sinne der Eiweißkraftfuttermittel haben wie gewisse subtropische und tropische Pflanzen. Ganz abgesehen von den deutschen Bestrebungen der Eigenversorgung mit dem uns mangelnden Kraftfuttereiweiß kann die biologische Eiweißsynthese hier einen Ausgleich schaffen dadurch, daß im Überschuß vorhandene Kohlenhydrate in Eiweiß umgewandelt werden. Leider dürfte sich eine Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu dem billigen „Weltmarkteiweiß“ zunächst nur schwer erreichen lassen.

[A. 41.]

ZUSCHRIFTEN

Eine einfache Methode zur potentiometrischen Bestimmung von Chlorid-Bromid-Gemischen.

Bemerkung zu der Arbeit von H. Schütz¹⁾.

Von Doz. Dr.-Ing. H. Flood, Institutt for uorganisk kjemi, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.

In der Arbeit von Schütz wird einleitungsweise behauptet, daß „eine theoretisch erfaßbare Beziehung zwischen Br-Wende- und Äquivalenzpunkt nicht besteht“. Der Verfasser empfiehlt, als Titrerendpunkt bei der Bromidbestimmung „durch entsprechende Verlängerung der beiden Kurvenäste den unteren

¹⁾ H. Schütz, diese Ztschr. 51, 55 [1938].

Knickpunkt der Br-Kurve“ zu wählen und die Verschiebung dieses Punktes gegenüber dem Äquivalenzpunkt mittels eines empirischen, vom Bromid-Chlorid-Verhältnis abhängigen Faktors zu korrigieren.

Ich möchte in diesem Zusammenhang auf zwei 1936 erschienene Veröffentlichungen²⁾ hinweisen, die dem Verfasser anscheinend entgangen sind, in denen gerade dieses Verhalten Gegenstand der Untersuchung ist. Ich habe hier gezeigt, daß die Verschiebung des Wendepunktes dem Äquivalenzpunkt gegenüber in Anwesenheit von kolloidausflockenden Elektrolyt-

²⁾ H. Flood, Über den von Mischkristallbildung bedingten Titrerfehler bei der potentiometrischen Maßanalyse, Z. anorg. allg. Chem. 229, 76 [1936]; H. Flood u. B. Bruun, Über den Titrerfehler bei potentiometrisch-maßanalytischer Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen, ebenda 229, 85 [1936].

mengen (Bromidnitrat) unter Voraussetzung „inhomogener Mischkristallbildung“ durch die Formel

$$F = 100 \frac{b}{a} \left[1 - \left(L \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{L}} - \frac{1}{L} \right]$$

berechenbar ist, wobei F die prozentische Verschiebung ist, L angenähert das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der beiden Silberhalogenide (~ 400), und b/a das molare Chlorid-Bromid-Verhältnis der zu titrierenden Lösung. Aus der Formel berechnen sich die in der Tabelle angeführten Korrektions-

Molbruch von Bromid der zu titrierenden Lösung	Korrektionen für			
	Bromid	Chlorid	Fehler in %	Faktor
0,05	+9,5	0,913	$\div 0,5$	1,006
0,1	+6,4	0,940	$\div 0,7$	1,007
0,2	+3,6	0,965	$\div 0,9$	1,009
0,3	+2,4	0,977	$\div 1,0$	1,010
0,4	+1,7	0,983	$\div 1,1$	1,011
0,5	+1,2	0,988	$\div 1,2$	1,012
0,6	+0,9	0,990	$\div 1,3$	1,013
0,7	+0,6	0,994	$\div 1,4$	1,014
0,8	+0,4	0,996	$\div 1,6$	1,016
0,9	+0,2	0,998	$\div 1,8$	1,018
0,95	+0,1	0,999	$\div 2,0$	1,020

faktoren in Abhängigkeit des Brothid-Molbruches. Die Anwendbarkeit dieser Korrektion ist aus den eigenen Daten von H. Schütza ersichtlich, obwohl die Genauigkeit der Festlegung des Wendepunkts bei Reagenszusätzen gleicher Größe noch besser wird.

n/10 AgNO ₃	Ausschlag	ΔE/Δt	Wendepunkt
I	27,14	81,2	33,3
	27,26	27,2	88
	27,37	23	33,3
	27,49	19	$27,32 \div + 0,03$
II	85,40	24,3	55,6
	85,49	19,8	67,5
	85,57	18,9	70
	85,64	9,0	35,00 $\pm 0,03$
	85,73	5,9	
		I	II
Total Halogen	40,87	39,45	
Bromid	27,32	35,60	
Chlorid	18,55	3,85	
Molbruch von Bromid	0,67	0,90	
Wahre Werte	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br: } 27,32 \cdot 0,993 = 27,15 \\ \quad (27,14) \end{array} \right.$ $\left. \begin{array}{l} 35,60 \cdot 0,998 = 35,53 \\ \quad (35,55) \end{array} \right.$ $\left. \begin{array}{l} \text{Cl: } 18,55 \cdot 1,014 = 18,72 \\ \quad (18,72) \end{array} \right.$ $3,85 \cdot 1,018 = 3,92$ $(3,89)$		

Die eingeklammerten Zahlen sind die nach H. Schütza empirisch korrigierten Werte, die Unterschiede liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung. Die Festlegung des Titrierendpunktes mittels einer „Knickpunktextrapolation“ scheint mir gegenüber der Benutzung des Wendepunktes keinen Vorteil zu besitzen, um so mehr, als ein fehlerhaft bestimmter Verlauf der Kurve in der Gegend des Wendepunktes wohl auch eine Unsicherheit in der Extrapolation herbeiführt. Die Fehlergrenze der Titration scheint mir auch bei der Benutzung des Wendepunktes übersichtlicher zu werden, wobei eine Überschätzung der Genauigkeit der Bestimmung vermieden wird.

Erwiderung

von Dr.-Ing. H. Schütza.

Die beiden in Zusammenhang mit der Chlorid-Bromid-Trennung stehenden Arbeiten von H. Flood sind mir erst jetzt bekanntgeworden. Wie in diesen wurde auch hier zuerst daran gedacht, den Wendepunkt zu ermitteln. Zahlreiche Analysen, bei denen sowohl die rechnerische Ermittlung des Wendepunktes als auch die graphische Methode benutzt wurden, zeigten, daß letztere Werte eine ganz erheblich größere Konstanz aufwiesen. Die Bemerkung von H. Flood, daß „die Genauigkeit der Festlegung des Wendepunktes bei Reagenszusätzen gleicher Größe noch besser wird“, wenn seine Wendepunktauswertung benutzt wird, erscheint nicht richtig, da er offenbar übersehen hat, daß in den fraglichen Gebieten nach je 2 bzw. 3 Tropfen Bürette und Instrument abgelesen wurden. Dadurch sind die Reagenszusätze gleicher Größe genügend genau verwirklicht, die scheinbaren ungleichen Differenzen dürften auf Bürettenabsehfehler und nicht auf ungleiche Tropfengröße zurückzuführen sein. Der Endpunkt wurde auf diese Weise mit der Auswertung nach Hahn stets

sehr genau reproduzierbar gefunden, ein Beweis für die genügende Äquivalenz der einzelnen Reagenszusätze. Die Genauigkeit der Auswertung des Bromwendepunktes zeigt das bei Flood mit II bezeichnete Beispiel. Die dortigen $\Delta E/\Delta t$ -Werte wurden durch Division der Ausschlagsdifferenzen durch die an der Bürette abgelesenen Differenzen erhalten. Dividiert man dagegen die Ausschlagsdifferenzen gleichmäßig durch 0,08, was wesentlich berechtigter erscheint, so erhält man für die Werte 62,6, 67,5, 61,3, 38,8. Somit hat sich das Maximum nach 35,53 verschoben, und man erhält nach Flood 35,53 $\cdot 0,998 = 35,46$ und $3,92 \cdot 1,018 = 3,99$ und damit als Verhältnis Br' zu Cl' 8,89, während der wahre Wert 9,13 ist. Graphisch wurde 9,14 gefunden, als äußersten untersten Wert könnte man hier etwa 9,05 bestimmen. Das Maximum ist eben leider sehr flach und daher offenbar schlechter zu bestimmen. Ein fehlerhaft bestimmter Verlauf der Kurve wirkt sich, wie oben gezeigt, auf die Bestimmung des Wendepunktes stark aus, eine Beeinflussung der Extrapolation ist sicher ebenfalls vorhanden, hat aber hierauf nicht den gleichen Einfluß, wie das Beispiel und die eingangs erwähnten Analysenauswertungen zeigen, so daß bei dem nach der Ausschlagsmethode bestimmten Potentialverlauf die Knickpunktextrapolation vorzuziehen ist.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

465. Sitzung am 24. Mai 1938

im chemischen Staatslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

G.-M. Schwab u. Elly Agallidis: „Para-Wasserstoff und freie organische Radikale.“

Die Forderung der Theorie, daß paramagnetische Moleküle und Metallionen Para-Wasserstoff in das Gleichgewichtsgemisch umwandeln sollen, ist nach Messungen von Farkas und Sachsse (1933) erfüllt. Dagegen ist die weitere Folgerung, daß auch freie Atome und Radikale, die wegen des unpaaren Elektrons ebenfalls paramagnetisch sein müssen und auch sind, ebenfalls Para-Wasserstoff umwandeln sollten, noch nicht geprüft. Nachdem gezeigt worden war, daß freie Gasatome und Radikale aus Kettenreaktionen weder optisch noch thermisch in ausreichender Konzentration zugänglich sind, wurden freie organische Radikale in Lösung untersucht. In einer besonderen Versuchsanordnung wurde Parawasserstoff mit den Radikallösungen geschüttelt, dann davon getrennt und auf seine Wärmeleitfähigkeit untersucht.

Beim Triphenylmethyl zeigte sich die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional dem Parawasserstoffgehalt des Gases und der Radikalkonzentration der Lösung, wie sie aus Zieglers optischen Messungen folgt. Die spezifische Umlagerungsfähigkeit des Radikals entspricht genau derjenigen des Cu⁺-Ions, das das gleiche magnetische Moment besitzt. Somit ist die Umlagerungsgeschwindigkeit auch für das Radikal dem absoluten Wert nach im Einklang mit der Theorie für den rein magnetischen Effekt. Die Gleichheit der Geschwindigkeit trotz des größeren Durchmessers (Stoßzahl) des Radikals bedeutet natürlich einen von eins verschiedenen sterischen Faktor. Somit werden hier sterische Faktoren unabhängig von dem Umweg über Aktivierungsenergien meßbar. Beim Phenyl-bisbiphenyl-methyl ergibt die Messung mit Para-Wasserstoff eine kleinere Radikalkonzentration, als osmotisch von Schlenk gemessen wurde, vermutlich eben infolge sterischer Abschirmung des Moments.

Die Para-Wasserstoff-Methode unterscheidet sich von der einfachen magnetischen Messung durch die Billigkeit der Apparatur, die höhere Konzentrationsempfindlichkeit und die Unabhängigkeit von dem Ballast des Diamagnetismus wegen des direkten Ansprechens auf das Moment.

F. Klages u. R. Maurenbrecher: „Die Konfiguration der Mannane“¹⁾.

Die in einer früheren Mitteilung²⁾ offen gelassene Frage der Konfiguration der Mannane wurde auf Grund eines breiteren Tatsachenmaterials erneut diskutiert. — 1. Bei

¹⁾ Siehe auch diese Ztschr. 49, 557 [1936].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 509, 159 [1934].