

proteiden, auch in anderen Eiweißarten die Kohlehydratkomponente chemisch, nicht bloß adsorptiv gebunden vorliegt. Dies trifft vor allem zu auf die Proteine aus Dotter und Weiß des Eies, in dem von H. D. Kay und P. G. Marshall¹⁴²⁾ neben dem bekannten Vitellin noch ein zweites, Livetin genanntes Protein gefunden wurde, ferner beim Legumin, Glycinin, Glutamin und Erbsenglobulin; bis auf kleine Mengen sichtlich beigemengten Kohlehydraten erwiesen sich als frei das Casein aus Kuh- und Ziegenmilch und das Myosin der untersuchten Fleischarten.

Einen analytisch interessanten Vorschlag zur Verfolgung der Eiweißhydrolyse macht H. A. Krebs¹⁴³⁾. Man löst das Protein in Flüssigkeiten, die Bicarbonat und freie Kohlensäure enthalten, gibt die Lösung mit dem proteolytischen Enzym in entsprechende Reaktionsgefäß und bestimmt manometrisch die während des Versuches erfolgende Druckänderung des Kohlendioxides, die auf die bei der Spaltung entstehende oder verschwindende Säure zurückzuführen ist.

¹⁴²⁾ Biochemical Journ. 22, 1264 [1928].

¹⁴³⁾ Biochem. Ztschr. 220, 283 [1930].

Mit der vielleicht analytisch ausnutzbaren Abspaltung von gasförmigem Stickstoff aus Proteinen bei Einwirkung von Natriumhypobromit befassen sich O. Fürth und F. Fromm¹⁴⁴⁾. Das biologisch so wichtige Gebiet der Eiweißhydrierung wird von F. Lieben und E. v. Paphazy¹⁴⁵⁾ an Aminosäuren studiert, wobei die Beeinflussung der charakteristischen Farbreaktionen besonders beachtet wird. Betreffs der Bindung des Calciums in der Milch und ihrer Bedeutung für die technologisch außerordentlich wichtige Labgerinnung gelang M. Rüdiger und K. Wurster¹⁴⁶⁾ der Nachweis, daß der gerinnungsfördernde Einfluß hochdisperse Calciumsalze (innerhalb der beobachteten Grenzen) auf die vor allem durch Casein und Calciumphosphat stark gepufferte Milch auf Umsetzungen in den Milchphosphaten zurückzuführen ist; an einem anorganischen Phosphatsystem konnte dies modellmäßig bestätigt werden.

[A. 188.]

(Fortsetzung folgt.)

¹⁴⁴⁾ Biochem. Ztschr. 220, 69 [1930].

¹⁴⁵⁾ Ebenda 225, 227 [1930]. ¹⁴⁶⁾ Ebenda 216, 367 [1929].

Bemerkungen zu dem Aufsatz von Ing. L. Harant über „Schwefelbestimmung im Graphit“.

Von Dr. Karl Swoboda, Kapfenberg.

In diesem Aufsatz wird auf Seite 922, rechte Spalte, 4. Absatz, folgendes mitgeteilt: „Anstatt der von Swoboda vorgeschriebenen $n/_{5000}$ Lauge wurde das schärferen Umschlages halber mit $n/_{100}$ Alkali titriert.“ — Es ist richtig, daß bei Verwendung einer $n/_{5000}$ Lauge von einem Farbenumschlag kaum gesprochen werden kann. Ich verwende für die Schwefelbestimmung nach dem von mir veröffentlichten Verfahren eine $n/_{200}$ Lauge. Eine weitere Verdünnung der Lauge bietet keinen Vorteil. — Nach der obigen Darstellung wird der Anschein erweckt, daß ich eine $n/_{5000}$ Lauge vorschreibe. Da dies nicht der Fall ist, sehe ich mich veranlaßt darauf hinzuweisen, daß ich in meinem Aufsatz²⁾ von einer n-0,005 Lauge, d. i. eine $n/_{1000}$ oder abgekürzt $n/_{200}$ Lauge spreche. Der Irrtum beruht offensichtlich auf der scheinbar weniger geläufigen Bezeichnung der Normalität der Maßflüssigkeit in Form eines Dezimalbruches.

Über die Bildung von Calciumnitrid aus den Elementen.

Bemerkungen zur Arbeit von H. H. Franck und C. Bodea.

Von A. von Antropoff.

H. H. Franck und C. Bodea haben unter dem Titel „Zur Nitridtheorie der Azotierung von Carbid zu Kalkstickstoff“ eine Arbeit veröffentlicht (1), deren erster Teil die Bildung von Calciumnitrid aus den Elementen betrifft. Die Verfasser sagen: „Die vorliegenden Angaben über die Calciumnitridbildung (Brandt, Sieverts, Ruff und Hartmann) geben kein eindeutiges Bild.“ Die schon 1928 veröffentlichten, eingehenden Untersuchungen über diese Reaktion von A. von Antropoff und E. Germann (2), und von Dutout und Schnorf (3), die zu wesentlich abweichenden Ergebnissen gelangen, werden aber nur in einer Anmerkung mit den Worten bedacht: „Die Arbeiten von v. Antropoff und Germann und von Dutout und Schnorf sind nach dem Abschluß dieses Versuchsteiles erschienen. Da sich unsere Ergebnisse mit diesen Arbeiten im wesentlichen decken, beschränken wir uns auf eine kurze Wiedergabe unseres Versuchsmaterials über die Calciumnitridbildung.“ Einerseits bestehen aber, wie schon erwähnt, sehr wesentliche Unterschiede in den Versuchsergebnissen, und andererseits beschränken sich H. H. Franck und C. Bodea durchaus nicht auf eine Wiedergabe ihres Versuchsmaterials, sondern sie geben Deutungen, die bei

Beachtung unserer (und auch ihrer eigenen) Versuchsergebnisse nicht haltbar sind.

Angesichts der vorliegenden Widersprüche ist es wohl nützlich, zunächst die wichtigsten Tatsachen über die Calciumnitridbildung hervorzuheben, die allseitige Bestätigung erfahren haben. Das sind vor allem folgende Ergebnisse der grundlegenden Untersuchungen von A. Sieverts (4) und R. Brandt (5): 1. Handelscalcium kann gegen Stickstoff „aktiv“ und „inaktiv“ sein. 2. Aktives Calcium reagiert mit Stickstoff im Temperaturgebiet von 300 bis 660°, mit einem Geschwindigkeitsmaximum bei etwa 440°, ist inaktiv zwischen 660 und 800°, und wird wieder aktiv in der Nähe des Schmelzpunktes zwischen 800 und 900°. O. Ruff und H. Hartmann (6) fanden, daß Zusatz von Alkalimetallen zum Calcium die Aktivität erhöht. v. Antropoff und Germann fanden, daß die verschiedene Aktivität von Calciumproben durch das Vorhandensein von mikroskopisch kleinen Einschlüssen von metallischem Natrium in der Oberflächenschicht des Calciums bewirkt wird, wobei die Natriumeinschlüsse die Ausgangspunkte der Reaktion sind, und daß beliebig große Calciumstücke schnell und restlos mit Stickstoff reagieren, wenn nur eine winzige Menge Natrium auf eine Stelle der Calciumoberfläche gebracht wird.

Außerdem stellten v. Antropoff und Germann folgende Sätze auf: 1. Die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff bedarf keines Katalysators, oder: eine reine Calciumoberfläche ist gegen reinen Stickstoff immer hochaktiv. Beweise: a) reinstes sublimiertes Calcium läuft beim Erhitzen mit Stickstoff in kurzer Zeit dunkel an, wobei eine meßbare Menge Stickstoff aufgenommen wird¹⁾; b) reines, sehr fein verteiltes Calcium absorbiert Stickstoff schon bei Zimmertemperatur²⁾. 2. Die während der ersten Reaktion sich bildende dünne Nitridschicht ist für Stickstoff nicht oder kaum durchlässig. Beweis: Die anfangs sehr große Reaktionsgeschwindigkeit wird in kurzer Zeit nicht oder kaum messbar klein³⁾. Das Calciumstück wird dadurch „inaktiv“, das Element Calcium aber natürlich nur „scheinbar inaktiv“. 3. Das Calcium verliert seine scheinbare Inaktivität, wenn die Nitridschicht aus der undurchlässigen in eine durchlässige Form übergeht, was wahrscheinlich auf einem Kristallisationsvorgang beruht. Dabei wird das Nitrid porös, da das Molekularvolumen des Nitrids kleiner ist als die Summe der Volumina der freien Elemente. Beweis: Ein Fortschreiten

¹⁾ Sieverts, l. c. S. 16, v. Antropoff u. Germann, l. c. S. 223 u. f. ²⁾ Dutout u. Schnorf, l. c.

³⁾ Vgl. bes. v. Antropoff u. Germann, l. c. S. 223 u. f.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 921 [1931].

³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 269.

der Reaktion kann nur erfolgen, wenn das Nitrid porös ist. 4. Der Übergang in die poröse Form erfolgt am leichtesten um 440° , schwerer oder gar nicht dagegen bei höheren Temperaturen. Beweis: Bei Calciumproben, die bei 440° fortschreitend reagieren, findet bei höheren Temperaturen nach der ersten kurzen Reaktion keine weitere Stickstoffaufnahme statt^{4).} 5. Die fortschreitende Aktivität beruht darauf, daß das Nitrid sich bei Gegenwart von porösem Nitrid sofort in dieser Form bildet. 6. Während der Übergang des Nitrids in die poröse Form spontan nicht oder sehr schwer erfolgt, haben sich für die Aktivierung des Calciums oder die Bildung von Kristallisationszentren in der Nitridschicht kleine Mengen von freiem Lithium, Natrium und Kalium um 400° in gleicher Weise als wirksam erwiesen. Nur das Lithium versagt unter Umständen, weil es sich selbst mit Stickstoff verbindet, und das geschiehen kann, ehe die aktivierende Wirkung des Metalles eingetreten ist.

Die Sätze 1 bis 3 werden bestätigt durch das ganz ähnliche Verhalten des Lithiums^{5).}

Demgegenüber scheinen mir die folgenden Behauptungen von Franck und Bodea auf Irrtümern oder einem Übersehen vorliegender exakter Beobachtungen zu beruhen: 1. Die Annahme der Behinderung der Reaktion durch eine undurchlässige Nitridschicht hätten sie „vollkommen widerlegen können“, und zwar durch folgenden Versuch: Aktives Handelscalcium wurde in einer Argon-Atmosphäre auf 600° erhitzt, dann das Argon durch Stickstoff ersetzt und langsam abgekühlt. „Es wurde zunächst kein Stickstoff absorbiert. Erst bei 500° setzte die Reaktion ein, um wieder bei 440° ein Maximum zu erreichen und bei etwa 350° aufzuhören.“ Die Verfasser sagen leider nicht, wie sie durch diesen Versuch die Erklärung der Inaktivität durch eine undurchlässige Nitridschicht „vollkommen widerlegen können“, und scheinen nicht zu beachten, daß die erste schnelle Absorption bei der höheren Temperatur unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gar nicht beobachtet werden konnte. 2. Die Aktivität soll, nach Annahme der Verfasser, durch einen Unwandlungspunkt des Calciums bei 400° bewirkt werden, während beide Calciummodifikationen für sich den Stickstoff nicht oder nur sehr träge aufnehmen sollen. — Alle Beobachtungen, die als Begründungen unserer Anschauungen angeführt wurden, die aber von den Verfassern überhaupt nicht beachtet werden, stehen im Widerspruch zu deren Erklärungsversuch. 3. Die Verfasser behaupten, daß die Alkalimetalle „reihenweise“ aktivierend wirken, indem die Aktivierung durch Lithium bei 350° , durch Natrium am besten bei 440° und durch Kalium erst bei 660° erfolgt. Zunächst ist zu bemerken, daß diese Beobachtung der Verfasser, wenn sie richtig wäre, ihre eigene Hypothese der Verursachung der Aktivität durch den Unwandlungspunkt des Calciums wohl am schlagendsten widerlegen würde. Tatsächlich kann aber die vermeintliche Temperaturabhängigkeit der Aktivierung vom Metall nur durch eine ungeeignete Beobachtungsmethode vorgetauscht sein, da wir in mehreren Versuchen gerade beim Kalium eine besonders schnelle und starke Aktivierung schon bei 350° fanden^{6).} Offenbar haben die Verfasser beobachtet, wann bei ansteigender Temperatur eine Reaktion eintritt, aber nicht beachtet, daß die Aktivierung selbst ganz unregelmäßig wechselnde Zeiten beansprucht, und daher bei dieser Beobachtungsweise mit demselben Alkalimetall für den Reaktionsbeginn die verschiedensten Temperaturen gefunden werden können. 4. Die Verfasser suchen das Ausbleiben der Aktivierung durch Lithium in den Versuchen von Ruff und Hartmann durch die nicht bewiesene und wahrscheinlich falsche Annahme zu erklären, daß das Lithium nur bei tieferen Temperaturen aktivierend wirken soll, als Natrium und Kalium. Unsere wohl einwandfrei und durch besondere Versuche erhärtete Erklärung für das wechselnde Verhalten des Lithiums (siehe oben) wird übergegangen. 5. Die Verfasser geben in dem Diagramm, das die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur darstellen soll, bei 900° ein zweites Optimum, und sprechen auch im Text von einem

„Optimum“. Über 900° soll die Reaktionsgeschwindigkeit schnell auf Null sinken. Es scheint hier wohl ein Versehen vorzuliegen, da ein Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit über 900° durch keinen Versuch belegt wird und an sich höchst unwahrscheinlich ist. Das Aufhören der Stickstoffaufnahme hat wohl auf den Verbrauch des Calciums beruht.

Bonn, Juli 1931.

Literatur.

1. H. H. Franck u. C. Bodea, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 379 [1931]. C. Bodea, Dissertation, Berlin 1927 (Sonderdruck aus *Ztschr. angew. Chem.* 1931).
2. A. von Antropoff u. E. Germann, *Ztschr. physikal. Chem.* **137**, 209 [1928]. E. Germann, Dissertation, Bonn 1928 (Sonderdruck aus *Ztschr. physikal. Chem.*). Es sei hier noch auf folgende Untersuchungen über das System Calcium-Stickstoff hingewiesen: E. Falk, Über die Absorption des Stickstoffs durch metallisches Calcium, Dipl.-Arb., Karlsruhe 1925. E. Falk, Über das System Calcium, Stickstoff und Calciumnitrid, Dissertation, Bonn 1929. A. von Antropoff und E. Falk, Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calcium-Nitrid, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **187**, 405 [1930]. H. Klingebiel, Die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff in Gegenwart von Argon, Dissertation, Bonn 1930. Das Thema wird eben mit Herrn K. H. Krüger in Bonn weiterbearbeitet.
3. Dutoit u. Schnorr, *Compt. rend. Acad. Sciences* **187**, 300 [1928].
4. A. Sieverts, *Ztschr. Elektrochem.* **22**, 15 [1916].
5. R. Brandt, Dissertation, Leipzig 1915.
6. O. Ruff u. H. Hartmann, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **121**, 167 [1922].

Erwiderung auf die obigen Bemerkungen.

Von H. H. Franck und C. Bodea.

Die obigen Bemerkungen des Herrn v. Antropoff enthalten den Vorwurf einer Übergehung seiner Arbeit mit Germann⁷⁾ in Verbindung mit sachlichen Behauptungen, die nicht unwidersprochen bleiben können. Selbstverständlich hatten wir zwischen der Ausführung unserer Versuche (1926/1927) und deren Veröffentlichung (Mai 1931) von der umfangreichen Arbeit von v. Antropoff und Germann Kenntnis genommen. Es schien uns aber wenig dienlich, unsere in der Hauptsache anders gerichtete Arbeit mit einer längeren Diskussion einer Nebenfrage zu belasten, zumal nach unserer Meinung weder unser noch das experimentelle Material v. Antropoffs eine klare Entscheidung zwischen den abweichenden Deutungen ermöglichte. Wir beschränkten uns daher auf einen Hinweis auf die Arbeiten von v. A. und G. und Dutoit und Schnorr und deuteten an, in welcher Richtung die erstgenannte über unsere eigenen Versuche hinausging. Unsere Ansicht, daß die Unterlagen von v. A. und G. für eine volle Klärung der betrachteten Reaktion unzureichend sind, müssen wir belegen; so sehen wir uns durch die obigen Bemerkungen zu einer kritischen Betrachtung der Arbeit von v. A. und G. gezwungen, obgleich wir nach wie vor glauben, daß eine Abwägung zweier Arbeitshypothesen in dieser Form ohne neues experimentelles Material nicht sehr ergiebig sein kann.

v. A. und G. haben auf Grund eigener Versuche die Erklärungen älterer Autoren für die Aktivität bzw. Inaktivität des Calciums gegen Stickstoff (Nitridschicht, Alkalimetallzusatz usw.) ausgebaut und zum Teil sehr spezielle Annahmen gemacht, deren einige uns in ihrer Erwiderung als „Sätze“ wie 10 Gebote der Calciumazotierung entgegengehalten werden. Leider entspricht ihre experimentelle Grundlage nicht der Bestimmtheit ihrer Formulierung. Es scheint uns allgemein unlösbar, zum Beweis eines Reaktionsablaufes die passenden Eigenschaften der hier als Grundursache angenommenen Calciumnitridschicht ausschließlich wieder aus dem zu deutenden Reaktionsablauf selbst zu belegen. Erst wenn diese Eigenschaften auf einem unabhängigen Wege bestätigt werden können, kann man von Beweisen sprechen, vorher ist es bestens eine Arbeitshypothese. Leider ist gerade da, wo v. Antropoff wenigstens eine Analogie anführen kann⁸⁾, sein

⁷⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* **137**, 209 [1928].

⁸⁾ Mit der Lithiumnitridbildung, vgl. Fußnote 5 der obigen Bemerkungen.

⁴⁾ A. Sieverts, l. c. S. 16.

⁵⁾ W. Frankenburger, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 481 [1926]. ⁶⁾ v. Antropoff u. Germann, l. c. S. 231.

eigenes Versuchsmaterial nicht eindeutig. Vergleicht man die vier Versuche S. 222 bis 225^o), so ergibt sich, daß die „anfangs sehr große Reaktionsgeschwindigkeit“ nur bei Versuch 1 und 3 beobachtet wurde, bei Versuch 2 und 4 aber nicht, obgleich z. B. im Versuch 2 nach Angabe der Verfasser neben dem nicht-sublimierten auch sublimiertes Calcium anwesend war, wie auch im Versuch 4, für den errechnet werden kann, daß das Calcium, absolut genommen, eine größere Oberfläche hatte als im Versuch 1¹⁰.

Ebenso ungenau wie für einen Beweis der „Sätze“ 2 und 3 sind diese Versuche für den angenommenen Zusammenhang der schnellen Reaktion nach Erreichung einer gewissen Schichtdicke mit der Größe der Calciumstücke. Sollte nicht in Versuch 2 und 4 Alkalimetall schuld sein können, z. B. im Sinne von S. 231 Mitte, da doch in allen Versuchen verschiedene Calciumsorten angewandt wurden?

Was den „Satz“ 4 anbetrifft, so hat v. Antropoff zu der auffälligsten Erscheinung der behandelten Reaktion, der Inaktivität des Calciums zwischen etwa 550 und 800°, keinen Versuch beigetragen. Wir können uns nicht vorstellen, daß eine kristallographische Umwandlung zwar bei 440° erfolgt, bei höheren Temperaturen aber nicht, wenn nicht ein Instabilwerden der zu bildenden porösen Form bereits beobachtet ist. „Satz“ 5 könnte plausibel sein, wenn die vorhergehenden „Sätze“ bewiesen wären, so aber gilt, was v. A. und G. (S. 235 Mitte) in einem andern Zusammenhang von ihren eigenen Ergebnissen sagen: „Eine vollständige Erklärung, wie die Wirkung zustande kommt, können wir nicht geben.“ Damit kommen wir zum Alkalimetallzusatz.

Auch hierfür hat Herr v. A. kein widerspruchsloses Material beibringen können. Er verwendet zwei Calciumsorten A und C, deren erste er als „Rohprodukt“ und „natriumhaltig“ bezeichnet (5,26% Verunreinigungen, davon 0,37% Na) und die zweite als „besonders reines Produkt“ (4,14% Verunreinigungen, davon 0,20% Na). Die angegebenen Analysen ermöglichen diese Unterscheidung u. E. nicht. Dennoch folgert v. Antropoff aus Versuchen mit dem 0,20% Na enthaltenden Calcium (C), daß man „das Natrium, nachdem es die Reaktion eingeleitet hat, entfernen könnte, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch im geringsten (!) zu beeinflussen“, und gar: „der weitere Fortgang der Reaktion sei von der Gegenwart der Alkalimetalle unabhängig, und diese könnten daher nicht als Katalysatoren (!) bezeichnet werden“. Warum teilt v. A. nicht auch den mikroskopischen Befund einer analogen Oberflächenuntersuchung des 0,2% Natrium enthaltenden Calcium C mit? Sind hier nicht wie bei aktivem Calcium Einschlüsse zu sehen oder liegt eine Lösung vor? Und wäre es nicht denkbar, daß wirklich reines Calcium sich bei dem Impfversuch ganz anders verhält als Calcium mit 4,14% Verunreinigungen?

In gleicher Weise ließe sich noch an weiteren Beispielen zeigen, daß die Bestimmtheit der Formulierungen v. Antropoffs in den gegen uns gerichteten Bemerkungen nicht in den Ausführungen seiner experimentellen Veröffentlichung selbst enthalten ist. Diese gibt sich sehr viel mehr als ein Versuch zur Deutung, als eine Arbeitshypothese für die Zusammenfassung einer Vielzahl von Beobachtungen zu erkennen. Als etwas Gleiches haben wir unsere Arbeitshypothese zur öffentlichen Diskussion gestellt.

Wir gehen nunmehr zu den Irrtümern über, die uns v. A. vorhält. Zu 1.: Wie oben gesagt, können wir uns nicht vorstellen, daß die Calciumnitridschicht dem v. Antropoff'schen „Satz“ 4 über die Umwandlungsbehinderung bei höheren Temperaturen folgt. Wenn also nach dem Aufheizen des Calciums im Argonstrom auf 600° nach Zuleiten des Stickstoffs eine Nitridschicht auf etwa 1% Natrium enthaltendem ungeschmolzenen Calcium überhaupt entsteht (gemäß dem v. Antropoff'schen „Satz“ 1), so würden wir sie kristallisiert bzw. porös erwarten, wenn sie unter sonst gleichen Bedingungen bei 440° nachgewiesenermaßen kristallisiert bzw. porös entsteht.

⁹⁾ Der Arbeit von v. Antropoff und Germann, I. c.

¹⁰⁾ Gebunden sind (S. 222, Tab. 8, letzte Zeile) 6,3 ccm N_2 = etwa 39 mg Ca_3N_2 = etwa 14,8 mm³ Ca_3N_2 (Dichte 2,63, vgl. v. Antropoff und v. Stackelberg, Atlas der physikal. u. anorgan. Chemie, S. 56); bei der beobachteten Schichtdicke von 0,3 mm entspricht das rund 50 mm². Dagegen in Versuch 4: $2 \times 0,6^2 \pi + 2 \times 0,6 \pi \times 2,5 = 11,7 \text{ cm}^2 = 1170 \text{ mm}^2$.

Solange aber „Satz“ 4 nicht strikt bewiesen ist, kann die Inaktivität des Calciums gegen Stickstoff zwischen etwa 550 und 800° nicht mit der Annahme einer undurchlässigen amorphen Calciumnitridschicht allein erklärt werden. Wir geben zu, mit der Modifikationsumwandlung allein vielleicht auch nicht, und wir können uns beispielsweise vorstellen, daß der von uns angenommene Zusammenhang zwischen der Aktivität des Calciums und der Modifikationsumwandlung sich in der Differenz der Atomvolumina von Calcium- α und Calcium- β ¹¹⁾ gegen das Molekularvolumen des Calciumnitrides ausdrücken könnte. Zu 2: v. A. sagt leider nicht, welche Beobachtungen, die seine Anschauungen begründen, den unseren widersprechen. Wir sind in der Lage, unter Hinzuziehung seiner und früherer Beobachtungen ein ebenso lückenloses, allerdings auch hypothetisches Reaktionsbild aufzustellen wie Herr v. Antropoff. Zu 3 und 4 sagen wir v. Antropoff unsern Dank für den Hinweis, daß die „reihenweise“ Wirkung durch einen Zeiteffekt vorgetäuscht sein könnte. Unser Versuchsmaterial kann den von ihm vermuteten Fehler in der Tat enthalten. Zu 5 müssen wir feststellen, daß v. A. die von ihm beanstandeten Kurven offenbar mißdeutet. Seine „Richtigstellung“ ist für jeden Leser der Arbeit auch ohne ihn ohne weiteres erkennbar, da aus Text und Kurven nichts anderes hervorgehen soll.

Herr v. Antropoff hat uns inzwischen weiteres, bisher unveröffentlichtes Material zugänglich gemacht, das allerdings eine Diskussion fördern könnte. Wir schlagen hierfür den brieflichen Weg vor, mit nachfolgender Veröffentlichung des Ergebnisses, das allein für einen weiteren Kreis von Interesse ist.

Schlußwort.

Von A. von Antropoff.

Von den Einwendungen von H. H. Franck und C. Bodea kann ich keine einzige als stichhaltig anerkennen. Auf eine nähere Begründung meines Standpunktes glaube ich im allgemeinen verzichten zu müssen, da das nur eine Wiederholung des schon Gesagten bedeuten würde. Nur zu zwei Punkten will ich zur Klärung einige ergänzende Mitteilungen machen:

1. H. H. Franck und Bodea bezweifeln die von Sieverts und mir festgestellte schnelle Anfangsreaktion zwischen Stickstoff und einer reinen Calciumoberfläche, weil sie in zwei Versuchsreihen nicht beobachtet wurde. Die Gründe hierfür liegen aber auf der Hand: Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt, wie aus beiden anderen Versuchsreihen zu sehen ist, innerhalb der ersten 2 bis 3 min. In dem ersten beanstandeten Versuch konnte es nicht so deutlich beobachtet werden, weil in diesem die erste Ablesung erst nach 13 min erfolgte. Die schnelle Anfangsreaktion ist aber auch hier ange deutet, indem die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit während der ersten 13 min etwa um 50% größer ist als im folgenden Abschnitt. In bezug auf die zweite beanstandete Versuchsreihe gilt zunächst dasselbe. Außerdem schätzen Franck und Bodea die reagierende Oberfläche falsch ein. Wie in unserer Arbeit angegeben ist, wurde dieser Versuch nicht mit sublimiertem Calcium ausgeführt, das eine verhältnismäßig große reine Oberfläche bietet, sondern mit einem Stück Calcium, von dem im Vakuum wenig Metall sublimiert wurde. Da die Sublimation in der Regel nur von einem Punkt ausgeht, von dem aus das Metallstück ausgehöhlt wird, so wurde im vorliegenden Versuch nur eine sehr kleine reine Oberfläche erhalten, an der die Reaktion beginnt. Von hier aus breitet sich die Reaktion über größere Teile der Oberfläche aus. Es ist klar, daß unter diesen Umständen das Maximum nicht zu beobachten ist.

2. Wir behaupteten, daß die Aktivität unseres Calciums A auf der Anwesenheit von kleinen Natriumeinschlüssen in der Oberfläche beruhte, und die Inaktivität des Calciums C auf deren Abwesenheit. Franck und Bodea bezweifeln diese Annahme, weil die Analyse beim inaktiven Calcium nicht viel weniger Natrium ergab als beim aktiven: 0,20% gegen 0,37%. Sie fragen außerdem nach dem mikroskopischen Bild der Oberfläche des inaktiven Calciums. Tatsächlich haben wir die beim aktiven Calcium stets in großer Zahl vorhandenen und leicht zu erkennenden Natriumeinschlüsse beim inaktiven Calcium

¹¹⁾ Bei der Umwandlung von Ca_2 in Ca_3 tritt nach Rinck, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 421 [1931] eine starke Kontraktion ein, der auch den Umwandlungspunkt genauer zu $450^\circ \pm 1^\circ$ festlegte.

niemals gefunden. Auch erhielten wir beim Erhitzen des aktiven Calciums im Vakuum an den kalten Stellen des Rohres immer einen deutlichen Natriumspiegel, beim inaktiven Calcium jedoch nicht. Durch diese Beobachtung haben wir überhaupt die interessante Rolle des Natriums entdeckt. Bezüglich unserer Analysen haben wir schon die Möglichkeit erwähnt, daß beide Natriumbestimmungen durch einen Natriumgehalt der Reagenzien zu hoch ausgefallen sein könnten, oder die 0,20% Natrium sind als feste Lösung vorhanden und entziehen sich dadurch der Wirkung und der Beobachtung. Von entscheidender Bedeutung ist diese Frage nicht, da die zahlreichen und verschiedenartigen Beobachtungen von uns einen Zweifel an der von uns dem Natrium zugeschriebenen Wirkung nicht mehr möglich erscheinen lassen.

Schlußwort.

Von H. H. Franck und C. Bodea.

Wir haben A. v. Antropoff unsere Anschauungen ebensowenig beweisen können wie er uns die seinen. Sein Schlußwort betont mit in der Arbeit von v. Antropoff und Germann nicht enthaltenem Material die dort geäußerte Anschauung noch einmal und erklärt die nicht reproduzierten — oder nicht reproduzierbaren — Resultate mit der Ungenauigkeit der Meßmethoden. Für die von uns errechneten Oberflächen konnten wir nur die publizierten Unterlagen benutzen. V. Antropoff hält an dem Satz fest, daß die Größen-

ordnung 0,4% Natrium bei Aktivität des Calciums absolut entscheidend ist gegenüber 0,2% Natrium bei Nichtaktivität, zumal es sich um eine feste Lösung handele. Zur wirklichen Stellungnahme fehlt jede phasentheoretische Unterlage.

Demgegenüber betonen wir noch einmal folgende Punkte: Wir haben als Erklärung der Stickstoffabsorption eine Gitterumwandlung (α -Ca nach β -Ca bzw. Schmelze des Metalls) und deren Beeinflussung durch die Alkalimetalle (in geringer Menge) zur Diskussion gestellt.

V. Antropoff und Germann stellen „eine schnellere Umwandlung des amorphen Calciumnitrids in die kristalline poröse Form“ zur Diskussion.

Bei beiden Hypothesen ist der Beweis auf kristallographischem Wege, z. B. durch das Röntgenogramm, nicht versucht worden. Auf unseren entscheidenden Versuch der Anheizung des Calciums im Argonstrom bei 600° und Abkühlen lassen im Stickstoffstrom, wobei sich keine Absorption bis gegen 500° ergab, und dann wieder das Maximum bei 450°, nämlich dem Umwandlungspunkt α nach β , ist v. Antropoff nicht eingegangen.

Soweit wir mit v. Antropoff übereinstimmen, zitieren wir seine Sätze. Auch uns lassen unsere Versuche „einen Zweifel an der . . . dem Natrium zugeschriebenen Wirkung nicht mehr möglich erscheinen“, aber „eine vollständige Erklärung, wie die Wirkung zustande kommt, können wir nicht geben“.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

1. Internationaler Kongress zur Förderung der Verwendung des Kautschuks.

Paris, 29. September bis 1. Oktober 1931.

Vorsitzender: D. Serruy. Ehrenvorsitzender: Staatssekretär im Kolonialministerium Diagne.

Der Vorsitzende gibt einen Überblick über die Entwicklung der Kautschukproduktion, die infolge der Fortschritte in den Plantagen stark angewachsen ist. Die mit Kautschuk bepflanzte Fläche ist von einigen tausend Hektar im Jahre 1900 auf 2,5 Millionen Hektar (1930) gestiegen; die Kautschukproduktion in dieser Zeit von 54 000 t auf 814 000 t. Die Kautschukpreise sind gewaltig gesunken. Der Kongress hat es sich zur Aufgabe gestellt, neben den wissenschaftlichen und technischen Fragen insbesondere die wirtschaftliche Seite auf dem Gebiete des Kautschuks zu erörtern. Nach einer Begrüßungsansprache des englischen Delegierten Sir Stanley Bois machte Staatssekretär Diagne Angaben über die schwierige Lage in den Kautschukplantagen infolge der gewaltigen Überproduktion. Er belegt dies durch statistische Angaben, insbesondere aus Indochina, und betont, daß die Regierung alle Bestrebungen zur gesteigerten Verwendung des Kautschuks eifrig unterstützt. —

J. Ch. Bonnard, Paris: „Über den Einfluß der Forschung und des technischen Fortschritts auf die Entwicklung der Verwendung des Kautschuks.“

Vortr. gibt eine Übersicht über die in den letzten zwanzig Jahren erzielten Fortschritte in den Koagulationsmethoden und Vulkanisationsverfahren, wobei er die physikalische Theorie und die chemische Theorie der Vulkanisation einander gegenüberstellt. Die alte Ansicht, daß eine Vulkanisation erst bei Temperaturen des Schmelzpunkts des Schwefels beginnt, wird heute nicht mehr als richtig angesehen, da es eine ganze Reihe von Katalysatoren gibt, die die Vulkanisation bei tieferen Temperaturen durchzuführen gestatten. Durch die erkannte Schutzwirkung organischer Stoffe und die Erkenntnis des Einflusses des Sauerstoffs ist man zur Herstellung immer dauerhafterer Kautschukprodukte gekommen. Große Fortschritte sind in der Behandlung des Latex erzielt worden. Vortr. verweist auf die Trocknung des Serums und auf die infolge der Schwierigkeit des Transports des flüssigen Latex angewandten Konzentrationsverfahren. Der auf diese Weise erhaltene unveränderte Kautschuk ist dem durch Mastifizierung depolymerisierten überlegen; die Vulkanisation ist bei diesem Kautschuk auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführbar, und die aus dem flüssigen Latex hergestellten Gegenstände sind in der Regel besser als die aus koaguliertem Kautschuk erhaltenen. Zum Schluß verweist Vortr. auf das Verfahren zur Herstellung eines Kautschukfadens und die Fabrikation einer neuen Faser. Die Kautschuk-

fäden sind in ihrer Stärke sehr regelmäßig, die daraus hergestellten Gewebe sehr gut. Die Kautschukfäden können vulkanisiert werden; die Gegenstände, die daraus hergestellt sind, sind sehr widerstandsfähig. Nach dem patentierten Verfahren werden schon Reifen und Schläuche hergestellt, die sich in der Praxis bewährten. —

Sidney Morgan: „Die neuen Fortschritte in der Praxis der Kautschukplantagen und ihre Erfolge für den Kautschukabsatz.“

Durch die Tätigkeit der in Niederländisch-Indien, Malaya und Ceylon bestehenden Organisationen der Kautschukpflanzer sind große Fortschritte erzielt worden, so durch Vervollkommenung der Verfahren zur Herstellung von Crepe und geräucherten Sheets, Standardisierung des Latex, Standardisierung der Koagulationsmittel. Selbst die minderen Qualitäten sind beträchtlich verbessert worden, und der heute hergestellte Crepe ist dem früheren Erzeugnis bei weitem überlegen. Trotz der zahlreichen Bestrebungen zur Erzielung hervorragender Qualitäten fehlt es wegen der verschiedenen Zusammensetzung des Latex an Gleichmäßigkeit des Erzeugnisses. Durch die Herstellung des in der Regel mit Ammoniak konservierten Latex sind neue Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Einen großen Erfolg bedeutete die Herstellung der Crepesohlen. Da der Versand des Latex in seiner ursprünglichen Form sehr schwierig war und man für den Inhalt einer Gallone Latex nicht mehr als 4 Pfund Trockenkautschuk garantieren konnte, wurden neue Verfahren erfunden. Nach Hopkinson wird der Latex tropfenweise auf eine sich rasch drehende heiße Walze gebracht. Nach dem Revertex-Verfahren wird der Latex mit einem Schutzkolloid behandelt und in einer horizontalen Stahltrömmel eingedampft. Durch Zusatz von Wasser erhält man einen stabilen Latex. Bei dem Utermark-Verfahren wird der Latex durch Zentrifugieren in einem Alfa-Laval-Apparat mit 8500 Umdrehungen in der Minute konzentriert und Ammoniak in hinreichender Menge zugesetzt. Auch dieses Produkt ist reversibel durch Wasserbehandlung. Nach Angaben des Kautschukforschungsinstituts in Malaya sind Untersuchungen im Gange, um Konzentrate von 70% zu erhalten durch Zusatz von Alkali zum Latex und Seife als Schutzkolloid. Ein anderes neues Verfahren, das aussichtsreich erscheint, ist die elektrische Abscheidung von Kautschuk. Die so erhaltenen Kautschukgegenstände zeigen große Verschleißfestigkeit. Sie enthalten keine Verbindungstellen und keine schwache Stelle. Einer größeren Verbreitung dieses Verfahrens stehen nur die hohen Herstellungskosten entgegen. Bei dem Valtex-Verfahren wird der Latex in der Lösung mit den vulkanisierenden Zusätzen versehen, und in die Lösung werden Gewebe oder andere Gegenstände getaucht und auf diese Weise imprägniert. Das Verfahren hat große Verwendung in der Papier- und Lederindustrie gefunden. Nach dem Wilkinsen-Verfahren wird ein Erzeugnis unter dem Namen Lanatex her-