

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.