

fläche an Cs verkleinert. Auch  $\text{CO} + \text{H}_2$  reagieren über Cs, jedoch findet bei  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  keine  $\text{NH}_3$ -Bildung statt.

Auch in die Metalltechnik hat Cs Eingang gefunden, und zwar dient es (47) wie Li mit Vorteil als Zusatz zu Bleilagermetallen, wobei es ebenso wie dieses nur in sehr kleinen Mengen, von weniger als  $1/100\%$ , zugesetzt zu werden braucht.

#### Literaturstellen.

1. R. Suhrmann u. K. Clusius, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 52 [1926]. — 2. J. H. de Boer, P. Clausing u. G. Zecher, ebenda 160, 128 [1927]. — 3. J. H. de Boer, J. Broos u. H. Emmens, ebenda 191, 113 [1930]. — 4. F. W. Aston, Nature 127, 813 [1931]. — 5. H. Kopfermann, Naturwiss. 19, 675 [1931]; Ztschr. Physik 73, 437 [1931]. — 6. D. A. Jackson, Nature 127, 924 [1931]. — 7. O. Laporte, G. R. Miller, R. A. Sawyer, Physical Rev. 37, 845 [1931]. — 8. R. Minkowsky u. W. Mühlenbruch, Ztschr. Physik 63, 198 [1930]. — 9. W. Mühlenbruch, Diss. Hamburg 1931, 17 S. — 10. O. Laporte, G. R. Miller, R. A. Sawyer, Physical Rev. (2) 39, 458 [1932]. — 11. Ch. Fichtbaur u. H. W. Wolff, Ann. Physik (5) 3, 359 [1929]. — 12. W. Schütz, Ztschr. Physik 64, 682 [1930]. — 13. F. W. Cooke, Physical Rev. (2) 38, 1351 [1931]. — 14. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. 2, 489 [1929]. — 15. C. Boeckner, ebenda 6, 277 [1931]. — 16. R. Rompe, Ztschr. Physik 74, 175 [1932]. — 17. C. Boeckner u. F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. 5, 831 [1930]. — 18. K. Freudenberg, Ztschr. Physik 67, 417 [1931]. — 19. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Physical Rev. (2) 35, 664 [1930]. — 20. C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. 5, 13 [1930]. — 21. F. L. Mohler, Physical Rev. (2) 40, 122, 1042 [1932]; Bur. Stand. Res. Journ. 9, 25, 493 [1932]. — 22. J. S. Thompson, Physical Rev. (2) 35, 123, 1196 [1930]. — 23. A. Schleede u. M. Wellmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 1 [1932]. — 24. J. Langmuir, Ind. Engin. Chem. 22, 390 [1930]; Ztschr. angew. Chem. 43, 296 [1930]. — 25. J. Langmuir u. D. S. Villars, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 486 [1931]. — 26. J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. 28, 148 [1932]. — 27. J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1252 [1932]. — 28. J. Langmuir u. J. B.

Taylor, Physical Rev. (2) 40, 463 [1932]. — 29. R. Fleischer, Physikal. Ztschr. 32, 217 [1931]. — 30. A. E. H. Meyer, Ann. Physik 9, 787 [1931]. — 31. J. J. Brady, Physical Rev. (2) 39, 546 [1932]. — 32. S. Asao, Physics 2, 12 [1932]. — 33. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Ztschr. Physik 65, 489 [1930]. — 34. J. H. de Boer u. M. C. Teves, ebenda 74, 604 [1932]. — 35. L. R. Koller, Physical Rev. (2) 36, 1639 [1930]. — 36. R. Minkowsky u. W. Mühlenbruch, Ztschr. Physik 63, 198 [1930]. — 37. P. W. Bridgman, Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 64, 75 [1930]. — 38. C. T. Lane u. E. S. Bieler, Proceed. Roy. Soc. Can. 22, 117 [1928]. C. T. Lane, Philos. Magazine 8, 354 [1929]. — 39. Siemens-Schuckertwerke, D. R. P. 549 625. — 40. C. H. Prescott jr. u. M. J. Kelly, Trans. electrochem. Soc. 62 [Sept. 1932]. — 41. Claude-Neon-Lights Inc., Franz. Pat. 697 862. Westinghouse Electric and Manuf. Co., Amer. Pat. 1 817 448. Comp. d. Lps., Franz. Pat. 717 682. — 42. Soc. d. Lps., Franz. Pat. 736 616. N. V. Philips, Franz. Pat. 710 937, Brit. Pat. 366 861. Brit. Thomson-Houston Cy., Brit. Pat. 378 076. — 43. F. L. Mohler, Physical Rev. (2) 40, 122 [1932]. — 44. F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. 9, 25 [1932]. — 45. Calco Chem. Co. Inc., Franz. Pat. 695 504, 695 505. — 46. D. G. Hill u. G. B. Kistiakowsky, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 892 [1930]. — 47. J. Jeiteles, Jugoslaw. Pat. 5699. — 48. J. Matlauch, Angew. Chem. 45, 723 [1932]. — 49. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. 5, 51 [1930]. [A. 46.]

#### Nachtrag zu b) Lithium.

#### 7. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Zur Metallraffination geeignete Li-Ca-Legierungen mit etwa 20% Li erhält man [H. Osborg, Amer. Pat. 1 869 493] durch Elektrolyse eines hälftigen Gemisches der geschmolzenen Chloride bei 400–500° unter Verwendung von Graphitanoden und von Kathoden aus einem niedrig gekohlten Stahl; durch Benutzung von Blei als Kathodenstoff entstehen die entsprechenden Bleilegierungen, die als Lagermetall angewandt werden.

## Fortschritte der Kartoffelchemie.

Von Dr. EGON TRÜMPENER, Berlin.

(Eingeg. 8. Juni 1933.)

Im Jahre 1905 lenkte O. Appel die Aufmerksamkeit auf eine Entartungsform der Kartoffelstaude, die bis dahin unbeachtet geblieben war: die Blattrollkrankheit. Sie wurde dann als eine Erscheinungsform der Abbauphase erkannt, und man war seitdem bemüht, ein Verfahren zu finden, um den Abbau einer Sorte rechtzeitig zu erkennen und so Mißernten vorzubeugen.

Der Abbau besteht darin, daß die Lebenskraft von Staude und Knolle immer mehr abnimmt, bis die Keimkraft schließlich nahezu erlischt und der Ertrag so gering wird, daß der Anbau nicht mehr lohnt. Nach der in Deutschland herrschenden ökologischen Theorie von F. Merckenslager ist er auf eine Störung des Gleichgewichts zwischen den Einflüssen von Boden und Klima zurückzuführen. Dieses wird bestimmt durch Wasser, Salze und Biokolloide. Ist die Wasserbilanz der Kartoffel, die eine Nebelpflanze ist und vulkanischen Boden liebt, in trockenem Klima und auf ungeeignetem Boden gestört, so leidet die Ableitung der Kohlenhydrate, und die Stärke bleibt unverzuckert liegen.

Der Abbau von Kartoffelsorten bewirkt in Deutschland alljährlich Millionenschäden durch Ernteausfälle. In jüngster Zeit sind nun endlich zwei Verfahren gefunden worden, die es möglich machen, den Pflanzgutwert äußerlich einwandfreier Knollen schon vor dem Auspflanzen zu bestimmen. Das ist um so wichtiger, als auch gesund aussehende und daher anerkannte Felder oft genug Pflanzgut bringen, das im Nachbau versagt.

Das eine Verfahren beruht auf der Annahme, daß im gesunden Pflanzenkörper die Oxydations- und die

Reduktionsvorgänge in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Wird es gestört, so wird die Pflanze krank. Es handelt sich also darum, diese Vorgänge in der ruhenden Kartoffelknolle zu messen. Absolut ist das nicht möglich. Dagegen haben H. Wartenberg und A. Hey (Biologische Reichsanstalt) ein Verfahren entwickelt, mit dem das Verhältnis von Oxydation und Reduktion in der Knolle ermittelt werden kann. Das geschieht elektrometrisch mittels des Trénel-Apparates, wozu zwei Halbelemente gebildet und zu einem Vollelement vereinigt werden.

Das eine Halbelement ist eine Kalomelelektrode. Das andere Halbelement besteht aus dem Brei der Kartoffelknolle, die auf einer Glasreibe zerrieben wird. Er wird durch Umrühren mit einem Glasstab von aller Luft befreit (der Schaum wird abgeschöpft) und mit doppelt destilliertem Wasser verrührt. In diesen Preßsaft wird wieder eine Platinelektrode eingesenkt; sie muß aber mit dem Glas durch Bleiglas verbunden werden, damit genügender Schluß vorhanden ist. Diese Elektrode muß bei jedem Gebrauch mit Schwefelsäure gereinigt und dann mit destilliertem Wasser abgespült werden. Die beiden Halbelemente werden durch eine Chlorkaliumbrücke zum Vollelement verbunden.

Verbindet man nun die beiden Platinelektroden mit einem elektrometrischen Meßapparat, so zeigt das Kartoffel-Halbelement ganz verschiedene elektromotorische Kräfte, je nachdem die Kartoffeln gesunder oder kranker Herkunft sind. Die Spannung stellt sich erst nach einiger Zeit ein und nimmt dann einen festen Wert an. Und zwar ist das Kartoffel-Halbelement gegenüber dem Kalomel-Halbelement immer negativ. Dieses Redoxpotential

kennzeichnet den Gesundheitszustand der Kartoffel. Bis  $-180$  Millivolt sind die Knollen gesund. Unter  $-200$  bringen sie schon im ersten Nachbau kranke Stauden hervor. Zwischen  $-180$  und  $-200$  Millivolt liegt ein kritischer Bereich, innerhalb dessen die Knollen zum Abbau neigen.

Das zweite Verfahren ist in Arbeitsgemeinschaft mit der Biologischen Reichsanstalt von *H. Bechhold* und *F. Erbe* (Institut für Kolloidforschung, Frankfurt) ausgebildet worden. Es besteht darin, daß man ein blankes, etwa 1 cm breites Kupferblech mindestens bis in die Mitte der Knolle einstößt. Die Knollen werden dann 8 h lang im Thermostaten bei  $37^\circ$  und darauf noch 16 h bei Zimmertemperatur gelagert. Durchschneidet man sie nun senkrecht zum Kupferblech, so zeigt sich auf der Schnittfläche eine scharf begrenzte Verfärbung des Fleisches. Bei gesunden Kartoffeln ist es ein ausgebrei-

teter Hof, der sich schnell dunkelbraun bis schwarz färbt. Bei Abbauknollen dagegen ist es nur ein ganz schmaler Streifen, der meist grau oder grün gefärbt ist.

Dieses Verfahren ist sehr einfach und für die Praxis genügend genau, muß aber noch an umfangreichem Material nachgeprüft werden. Sicherer ist das elektrometrische Verfahren, doch muß es für die Praxis noch vereinfacht werden. Für feinere Bestimmungen und als Kontrolle wird es aber auch so immer Geltung behalten.

Neuerdings haben *Th. Marx* und *F. Merckenschlager* (Biologische Reichsanstalt) mit Erfolg versucht, den Nachbauwert von Kartoffelknollen mittels der Analysen-Quarzlampe festzustellen, wobei nur das wirksame Ultraviolett durchgefilitert wird. Auch dieses Verfahren, das die Leuchtfarben des Fleisches zur Diagnose benutzt, erscheint aussichtsreich, bedarf aber noch weiterer Durchbildung. [A. 63.]

## Analytische Untersuchungen

### Eine neue volumetrische Niob-Bestimmung bei Gegenwart von Tantal.

Von Dipl.-Ing. Dr. techn. VICTOR SCHWARZ, Hamburg\*).

(Eingeg. 29 Juni 1933.)

Alle bis jetzt bekannten Versuche, Niob bei Gegenwart von Tantal maßanalytisch zu bestimmen, haben zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Die Reduktion der Niobsäure  $Nb_2O_5$  ergab nach *Osborne, Levy* und *Metzger-Taylor* nicht die gewünschte Reduktionsstufe  $Nb_2O_3$ , sondern Werte, die ungefähr  $Nb_2O_3 \cdot 1,7^1$  entsprachen. Diese Verfahren führten hauptsächlich deshalb nicht zum Ziele, weil die dabei verwendete Apparatur ein Arbeiten unter absolutem Luftabschluß scheinbar nicht gestattete. Bei dem labilen Charakter der  $Nb_2O_3$ -Stufe genügt zum Beispiel bereits eine etwas Luft mitführende Kohlensäure, um eine Oxydation zur  $Nb_2O_5$ -Stufe zu bewirken.

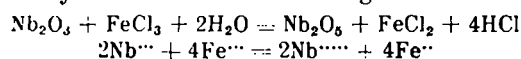
Es wurde daher bei den vorliegenden Versuchen das Hauptaugenmerk auf eine absolut luftdichte Apparatur und rasches Arbeiten gerichtet.

Etwa 0,1–0,2 g  $Nb_2O_5$  werden im Quarztiegel mit der etwa fünffachen Gewichtsmenge  $KHSO_4$  bis zur ruhig fließenden Schmelze aufgeschlossen, der erkalteten Schmelze 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zugefügt und abermals vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Hierauf werden in einem Jenaer Becherglas oder besser in einer Platinschale 30 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure erhitzt, der geschmolzene Bisulfat-Aufschluß in die warme konz. Schwefelsäure eingetragen und der Quarztiegel dann quantitativ mit konz.  $H_2SO_4$  nachgespült. Diese so erhaltene Niobschwefelsäure  $Nb_2O_5 \cdot SO_4$  wird in etwa 150 cm<sup>3</sup> Wasser langsam derart eingetragen, indem man dieses, um eine Hydrolyse zu vermeiden, mit 10 cm<sup>3</sup> konz.  $H_2SO_4$  versetzt, noch 5 g Weinsäure zufügt und die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde stehen läßt.

Diese Niobsäurelösung wird durch ein Asbestfilter filtriert, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Diese Lösung ist etwa 1 Monat haltbar und kann, ohne eine Veränderung zu erfahren, erwärmt und verdünnt werden, welche Eigenschaft erst eine volumetrische Bestimmung des Niobions ermöglicht.

Die Reduktion der Niobsäure zu  $Nb_2O_3$  wird mit 3%igem Zinkamalgam ausgeführt, hierauf wird mit  $FeCl_3$  im Überschuß versetzt und letzterer mit  $TiCl_3$  und  $KCNs$  als Indikator im  $CO_2$ -Strom zurücktitriert.

Die Oxydation verläuft nach folgender Gleichung:



\*) Die Untersuchungen wurden seinerzeit auf Anregung Prof. Dr.-Ing. *Mosers* im Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 62, 383 [1909].

Für die Resttitration gilt die folgende Gleichung:



Die Reduktion wird in einem von *Kinichi Someya*<sup>2)</sup> angegebenen Reduktor durchgeführt, der auf dem Prinzip des geschlossenen Raumes beruht. (Abb. 1.)

Die Flasche C und der Gummischlauch E werden bis zum Hahn c mit frisch ausgekochtem Wasser in der Weise gefüllt, daß man durch den Trichter B bei offenen Hähnen a, b und c etwa 50 cm<sup>3</sup> Wasser gießt, das durch Zusammendrücken des Gummischlauches so lange angesaugt wird, bis alle Luft aus der Flasche C, Gummischlauch E und aus dem Ansatzrohr des Trichters B verdrängt ist und die Flasche C bis zum Hahn c von luftfreiem Wasser ausgefüllt ist. Hierauf wird Hahn c geschlossen und durch Hahn b bei offenem Hahn a aus einem  $CO_2$ -Kipp, der mit Mariner bis oben gefüllt ist,  $CO_2$  durch den Reduktor geleitet. Nun wird die in 100 cm<sup>3</sup> Lösung etwa 0,1 g  $Nb_2O_5$  enthaltende Probe auf etwa  $80^\circ$  vorgewärmt und durch den Becheraufsatz A quantitativ in den Trichter B gebracht, wobei man gleichzeitig einen langsamen  $CO_2$ -Strom durch b und a leitet.

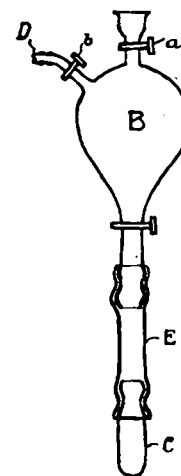


Abb. 1.

Ferner werden etwa 200 g 3%iges Zinkamalgam in den Trichter B zur Probe gebracht, das vorher auf etwa  $100^\circ$  erhitzt worden ist, um zu vermeiden, daß es die Hähne verstopft, beide Hähne a und b geschlossen und hierauf durch kräftiges Schütteln die Reduktion eingeleitet. Vorteilhaft ist es, das eine Ende des Hahnes a mit einem Kautschuk-Verschluß zu versehen, damit beim Schütteln des Reduktors kein Substanzverlust eintritt. Der Trichter B muß während der Reduktion von einer Heizschlange umgeben sein, damit die Temperatur nicht zurückgeht.

Nach ungefähr einer Stunde erscheint die Lösung im Reduktor tiefschwarz und in dünner Schicht dunkelolivgrün. Es ist zweckmäßig, während der Reduktion wiederholt einen langsamen  $CO_2$ -Strom durch den Reduktor zu leiten und die Hähne wieder zu schließen.

Nach einstündiger Reduktionsdauer wird das Zinkamalgam in der Weise quantitativ von der Probe getrennt, daß man den Hahn c öffnet und durch wiederholtes Zusammendrücken des Gummischlauches das Amalgam ansaugt und den Hahn rasch schließt. Das Zinkamalgam wird einerseits auf dem

<sup>2)</sup> Ebenda 138, 291 [1924].