

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° 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.

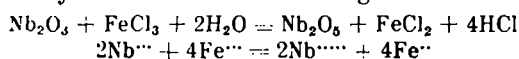
Es wurde daher bei den vorliegenden Versuchen das Hauptaugenmerk auf eine absolut luftdichte Apparatur und rasches Arbeiten gerichtet.

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 cm³ konz. Schwefelsäure zugefügt und abermals vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Hierauf werden in einem Jenaer Becherglas oder besser in einer Platinschale 30 cm³ 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 cm³ Wasser langsam derart eingetragen, indem man dieses, um eine Hydrolyse zu vermeiden, mit 10 cm³ konz. H_2SO_4 versetzt, noch 5 g Weinsäure zuzügelt 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.

¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 62, 383 [1909].

Für die Resttitration gilt die folgende Gleichung:



Die Reduktion wird in einem von *Kinichi Someya*²⁾ 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 cm³ 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 cm³ Lösung etwa 0,1 g Nb_2O_5 enthaltende Probe auf etwa 80° 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.

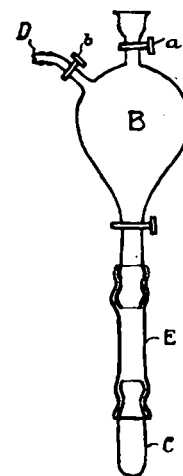


Abb. 1.

Ferner werden etwa 200 g 3%iges Zinkamalgam in den Trichter B zur Probe gebracht, das vorher auf etwa 100° 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

²⁾ Ebenda 138, 291 [1924].

Wege in die Flasche C von ihm noch anhaftender Proben-
substanz gereinigt, und andererseits dringt das durch das Amal-
gam in der Flasche C verdrängte Wasser in den Trichter zur
Probe, so daß bei vorsichtigem Arbeiten kein Substanzverlust
an der Probe möglich ist. Ist das Zinkamalgam entfernt, kann
man die Flasche C samt dem Gummischlauch abnehmen, leitet
abermals einen sehr langsamen CO₂-Strom durch den Reduktor
und titriert hierauf mit einer FeCl₃-Lösung im Überschuß, die
ungefähr 0,003 g Fe pro 1 cm³ Lösung enthält. Nach ein-
getretener Entfärbung, die über grün, blau nach farblos erfolgt,
wird die Probe quantitativ in einem Titrierkolben gespült und
nach Zusatz von 5 cm³ konz. KCNS-Lösung als Indikator das un-
verbrauchte FeCl₃ mit Titantrichlorid im CO₂-Strom zurück-
titriert. Zu beachten ist dabei, daß man auch im Titrierkolben
die Luft vorher durch CO₂ verdrängt.

Die Endreaktion ist leicht an dem Umschlag von der Farbe
des Ferrirhodanids in farblos zu erkennen. Da man hierbei
leicht übertitriert, ist es ratsam, nur bis zu einem hellgelben
Farbton zu titrieren, da dieser meist nach kurzem Schütteln
bereits verschwindet. Die TiCl₃-Lösung wurde so gewählt, daß
auf 1 cm³ FeCl₃ etwa 2 cm³ der TiCl₃-Lösung kamen. Es wurden
25 cm³ 15%-TiCl₃-Lösung auf 500 cm³ verdünnt und die Tita-
tion in einer automatischen Bürette vorgenommen. Es ist er-
forderlich, vor jeder Analysenserie den Wirkungswert der
TiCl₃-Lösung in bezug auf FeCl₃ zu kontrollieren, weil der Titer
der TiCl₃-Lösung nicht lange konstant bleibt. Die Weinsäure
stört bei dieser Bestimmung nicht.

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 : 4\text{Fe} = x : g \text{ Fe/cm}^3$$

$$g \text{ Nb}_2\text{O}_5 = \frac{268 \cdot \text{Titer d. FeCl}_3\text{-Lösung}}{224} = 1,19 \cdot g \text{ Fe/cm}^3$$

In Gewichtsprozenten der Einwaage ausgedrückt, berechnet sich
die gefundene Niobsäure Nb₂O₅ wie folgt:

$$\text{Gewichtsprozente Nb}_2\text{O}_5 = \frac{119 \cdot \text{Titer d. FeCl}_3\text{-Lösung/cm}^3}{a}$$

wobei a das Gewicht der Einwaage bedeutet.

	Eingewogen Nb ₂ O ₅ g	Gefunden Nb ₂ O ₅ g
1.	0,1462	0,1458
2.	0,0731	0,0725
3.	0,2103	0,2099
4.	0,1067	0,1064
5.	0,0135	0,0132

Da bekanntlich die Tantalsäure nur bei Weißglut im
Wasserstoffstrom zu grauem Ta₂O₅ reduziert wird,
während alle anderen Reduktionsmittel ohne Einfluß
sind, wurden auch Analysen der Niobsäure bei Gegen-
wart von Tantalsäure ausgeführt und dabei folgende
Ergebnisse erzielt:

	Eingewogen Nb ₂ O ₅ g	Eingewogen Ta ₂ O ₅ g	Gefunden Nb ₂ O ₅ g
1.	0,1358	0,0824	0,1355
2.	0,0679	0,1648	0,0674
3.	0,2281	0,0412	0,2276
4.	0,0945	0,2365	0,0941
5.	0,0349	0,1478	0,0345

Diese Bestimmung ist in einer Stunde ausführbar, wenn
Lösung und Apparat vorbereitet sind.

Arbeitsvorschrift:

a) Herstellung der Lösung: 0,1—0,2 g eines Ge-
mischtes der beiden Erdsäuren wird mit der fünffachen
Gewichtsmenge KHSO₄ im Quarztiegel aufgeschlossen,
die Schmelze in einem Jenaer Becherglas resp. Platin-
schale in der Weise in konz. Schwefelsäure aufgenommen,
daß man der erkalteten Schmelze 10 cm³ konz. H₂SO₄ zu-
setzt, bis zum Schmelzen erhitzt und hierauf den Tiegel-
inhalt quantitativ in die Platinschale resp. in das Becher-
glas entleert. Diese schwefelsaure Nioblösung von der
wahrscheinlichen Zusammensetzung Nb₂O₅·SO₄ wird
mit 150 cm³ Wasser in der Weise verdünnt, indem man
diese mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, 5 g
Weinsäure hinzusetzt und die schwefelsaure Lösung
langsam unter Schütteln des Kolbens einträgt.

b) Reduktion: Während des Aufschlusses wird
der Reduktor samt Kohlensäurekipp sowie auch Büretten
für die FeCl₃-Lösung und eine automatische Bürette für
die Titration mit TiCl₃ im CO₂-Strom vorbereitet.

Hierauf werden 50—100 cm³ der Probe auf etwa 80°
erhitzt, in den Trichter B des Reduktors gebracht, CO₂
bei offenen Hähnen a und b durch den Reduktor ge-
leitet, dann 200 g Zinkamalgam (3%) auf 100° erhitzt
und in den Trichter B gebracht, alle Hähne geschlossen
und die Reduktion durch kräftiges Schütteln eingeleitet.
Das Wasser der Heizschlange, die zweckmäßig den Re-
duktor auf konstanter Temperatur zu halten hat, soll eine
Temperatur von ungefähr 90° haben. Wenn nach unge-
fähr einer Stunde der Inhalt des Trichters eine tief-
schwarze Farbe angenommen hat und in dünner Schicht
dunkelolivgrün erscheint, wird abermals CO₂ eingeleitet,
das Zinkamalgam bei offenem Hahn c durch wieder-
holtes Zusammendrücken des Gummischlauches restlos
entfernt und dann im Reduktor mit FeCl₃-Lösung im
Überschuß titriert, während man gleichzeitig einen lang-
samen CO₂-Strom durchleitet. Der Überschuß an FeCl₃
wird mit TiCl₃ zurücktitriert, dessen Wirkungswert in
bezug auf FeCl₃ bekannt ist. Als Indikator werden
5 cm³ konz. KCNS-Lösung zugesetzt und bis zum Um-
schlag vom Rot des Ferrirhodanids auf farblos titriert.

[A. 80.]

Berichtigung

zum Aufsatz D'Ans „Phasentheoretisch inter-
essante wässrige Salzsysteme. Die Gewin-
nung des Rubidiums aus Carnallit“. Seite 493,
rechte Spalte, Zeile 1 von oben: statt „RbCl“ muß es „Rubidium-
carnallit“ heißen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Berlin, 18. Januar 1933.

Vorsitzender: Dr. Harkort, Velten.

Fabrikationsfehler, ihre Ursachen und Vermeidung.

Dr. M. Pulfrich, Berlin: „Fabrikationsfehler in der
Grobkeramik (Ziegel-, Ofenkachel-, Steinzeug- und feuerfeste
Industrie).“

Fabrikationsfehler können bei den Rohstoffen durch
ungünstige Eigenschaften oder durch schädliche Bestandteile
wie Schwefelkies, Kalk, Gips, Quarz entstehen, beim Abbau
durch Ungleichmäßigkeiten des Rohstoffes und durch Wechsel
von nichtgeeignetem Material, in der Aufbereitung durch

unzweckmäßige Zerkleinerung und Zerteilung, ferner durch Zu-
sätze, Magerung, Sinterung, die die Standfestigkeit und die
Farbe beeinflussen. Bei der Formung spielt die Struktur-
bildung, die ungleichmäßige oder zu geringe Verdichtung eine
Rolle, ferner ist der Einfluß der Formen zu berücksichtigen.
Bei der Trocknung können Fehler entstehen durch un-
richtige Dauer, Temperatur, Feuchtigkeit, ferner durch Rauch-
gase bei künstlicher Trocknung und durch mangelnde Trocken-
festigkeit. Zu großer Schwund kann zum Zerreißen oder Ver-
ziehen führen. Beim Brennen sind Fehler möglich durch
unrichtige Dauer, durch falsche Höhe der Temperatur, weiter
durch ungleichmäßige Temperaturverteilung, es kann mangelnde
Breunfestigkeit auftreten oder zu großer Schwund, Wachsen,
Blähen, Erweichen, Schmelzen, Ausschmelzen, neben Brenn- und
Kühlrissen oder Absprengungen, sowie Verfärbungen, Engobe-