

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 Thernostaten 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. Merkenschlager* (Biologische Reichsanstalt) mit Erfolg versucht, den Nachbauwert von Kartoffelknollen mittels der Analysen-Quarzlampe festzustellen, wobei nur das wirksame Ultraviolett durchgefiltert 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ergab nach *Osborne, Levy* und *Metzger-Taylor* nicht die gewünschte Reduktionsstufe  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ , sondern Werte, die ungefähr  $\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot 17^1$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ -Stufe genügt zum Beispiel bereits eine etwas Luft mitführende Kohlensäure, um eine Oxydation zur  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Stufe zu bewirken.

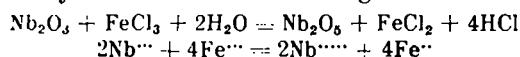
Es wurde daher bei den vorliegenden Versuchen das Hauptaugenmerk auf eine absolut luftdichte Apparatur und rasches Arbeiten gerichtet.

Etwa 0,1—0,2 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  werden im Quarziegel mit der etwa fünfachen Gewichtsmenge  $\text{KHSO}_4$  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 Quarziegel dann quantitativ mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgespült. Diese so erhaltene Niobschwefelsäure  $\text{Nb}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_4$  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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Niobiums ermöglicht.

Die Reduktion der Niobsäure zu  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  wird mit 3%igem Zinkamalgam ausgeführt, hierauf wird mit  $\text{FeCl}_3$  im Überschuß versetzt und letzterer mit  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{KCNS}$  als Indikator im  $\text{CO}_2$ -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*<sup>2)</sup> angegebenen Reduktorkolben 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 ausfüllt ist. Hierauf wird Hahn c geschlossen und durch Hahn b bei offenem Hahn a aus einem  $\text{CO}_2$ -Kipp, der mit Marinor bis oben gefüllt ist,  $\text{CO}_2$  durch den Reduktorkolben geleitet. Nun wird die in 100 cm<sup>3</sup> Lösung etwa 0,1 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  enthaltende Probe auf etwa 80° vorgewärmt und durch den Becheraufsaß A quantitativ in den Trichter B gebracht, wobei man gleichzeitig einen langsamem  $\text{CO}_2$ -Strom durch b und a leitet.

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, daß 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 Reduktorkolben tiefschwarz und in dünner Schicht dunkelolivgrün. Es ist zweckmäßig, während der Reduktion wiederholt einen langsamem  $\text{CO}_2$ -Strom durch den Reduktorkolben 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 angesaugt und den Hahn rasch schließt. Das Zinkamalgam wird einerseits auf dem

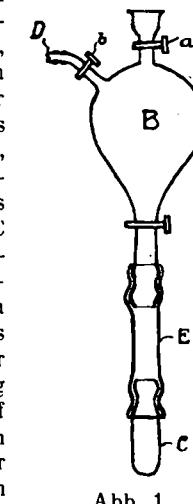


Abb. 1.

2) Ebenda 138, 291 [1924].

Wege in die Flasche C von ihm noch anhaftender Proben-Substanz gereinigt, und andererseits dringt das durch das Amalgam 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 langsamem  $\text{CO}_2$ -Strom durch den Reduktor und titriert hierauf mit einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung im Überschuß, die ungefähr 0,003 g Fe pro 1 cm<sup>3</sup> Lösung enthält. Nach eingetretener Entfärbung, die über grün, blau nach farblos erfolgt, wird die Probe quantitativ in einem Titrierkolben gespült und nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> konz. KCNS-Lösung als Indikator das unverbrauchte  $\text{FeCl}_3$  mit Titantrichlorid im  $\text{CO}_2$ -Strom zurücktitriert. Zu beachten ist dabei, daß man auch im Titrierkolben die Luft vorher durch  $\text{CO}_2$  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 Farnton zu titrieren, da dieser meist nach kurzem Schütteln bereits verschwindet. Die  $\text{TiCl}_3$ -Lösung wurde so gewählt, daß auf 1 cm<sup>3</sup>  $\text{FeCl}_3$  etwa 2 cm<sup>3</sup> der  $\text{TiCl}_3$ -Lösung kamen. Es wurden 25 cm<sup>3</sup> 15%- $\text{TiCl}_3$ -Lösung auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt und die Titration in einer automatischen Bürette vorgenommen. Es ist erforderlich, vor jeder Analysenserie den Wirkungswert der  $\text{TiCl}_3$ -Lösung in bezug auf  $\text{FeCl}_3$  zu kontrollieren, weil der Titer der  $\text{TiCl}_3$ -Lösung nicht lange konstant bleibt. Die Weinsäure stört bei dieser Bestimmung nicht.

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

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

In Gewichtsprozenten der Einwaage ausgedrückt, berechnet sich die gefundene Niobsäure  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |        | Gefunden $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |
|------------------------------------|--------|----------------------------------|
|                                    | g      | 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  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  reduziert wird, während alle anderen Reduktionsmittel ohne Einfluß sind, wurden auch Analysen der Niobsäure bei Gegenwart von Tantalsäure ausgeführt und dabei folgende Ergebnisse erzielt:

|    | Eingewogen $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | Eingewogen $\text{Ta}_2\text{O}_5$ | Gefunden $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |
|----|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|    | g                                  | g                                  | 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                           |

## 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 nicht geeignetem Material, in der Aufbereitung durch

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

#### Arbeitsvorschrift:

a) Herstellung der Lösung: 0,1—0,2 g eines Gemisches der beiden Erdsäuren wird mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge  $\text{KHSO}_4$  im Quarziegel aufgeschlossen, die Schmelze in einem Jenaer Becherglas resp. Platinenschale in der Weise in konz. Schwefelsäure aufgenommen, daß man der erkaltenen Schmelze 10 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzt, bis zum Schmelzen erhitzt und hierauf den Tiegelinhalt quantitativ in die Platinenschale resp. in das Becherglas entleert. Diese schwefelsaure Nioblösung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_4$  wird mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser in der Weise verdünnt, indem man diese mit 10 cm<sup>3</sup> 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  $\text{FeCl}_3$ -Lösung und eine automatische Bürette für die Titration mit  $\text{TiCl}_3$  im  $\text{CO}_2$ -Strom vorbereitet.

Hierauf werden 50—100 cm<sup>3</sup> der Probe auf etwa 80° erhitzt, in den Trichter B des Reduktors gebracht,  $\text{CO}_2$  bei offenen Hähnen a und b durch den Reduktor geleitet, 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 Reduktor auf konstanter Temperatur zu halten hat, soll eine Temperatur von ungefähr 90° haben. Wenn nach ungefähr einer Stunde der Inhalt des Trichters eine tief-schwarze Farbe angenommen hat und in dünner Schicht dunkelolivgrün erscheint, wird abermals  $\text{CO}_2$  eingeleitet, das Zinkamalgam bei offenem Hahn c durch wiederholtes Zusammendrücken des Gummischlauches restlos entfernt und dann im Reduktor mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung im Überschuß titriert, während man gleichzeitig einen langsamem  $\text{CO}_2$ -Strom durchleitet. Der Überschuß an  $\text{FeCl}_3$  wird mit  $\text{TiCl}_3$  zurücktitriert, dessen Wirkungswert in bezug auf  $\text{FeCl}_3$  bekannt ist. Als Indikator werden 5 cm<sup>3</sup> konz. KCNS-Lösung zugesetzt und bis zum Umschlag vom Rot des Ferrirhodanids auf farblos titriert.

[A. 80.]

#### Berichtigung

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

unzweckmäßige Zerkleinerung und Zerteilung, ferner durch Zusätze, Magerung, Sinterung, die die Standfestigkeit und die Farbe beeinflussen. Bei der Formung spielt die Strukturbildung, die ungleichmäßige oder zu geringe Verdichtung eine Rolle, ferner ist der Einfluß der Formen zu berücksichtigen. Bei der Trocknung können Fehler entstehen durch unrichtige Dauer, Temperatur, Feuchtigkeit, ferner durch Rauchgase bei künstlicher Trocknung und durch mangelnde Trockenfestigkeit. Zu großer Schwund kann zum Zerreissen oder Verziehen führen. Beim Brennen sind Fehler möglich durch unrichtige Dauer, durch falsche Höhe der Temperatur, weiter durch ungleichmäßige Temperaturverteilung, es kann mangelnde Brennfestigkeit auftreten oder zu großer Schwund, Wachsen, Blähen, Erweichen, Schmelzen, Ausschmelzen, neben Brenn- und Kührlässen oder Absprenzungen, sowie Verfärbungen, Engobe-