

mehr durch besonders leichte Oxydierbarkeit ausgezeichnet. So bildet sich in alkalischen Medien Carbonat und „Eisen carbonyl-Wasserstoff“<sup>92)</sup>:  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ <sup>93)</sup>. In verschiedener Beziehung erweist sich dieser den reinen Carbonylen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  recht ähnlich<sup>94)</sup>; das wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Gruppe  $\text{FeH}_2$  als „Pseudo-Nickelatom“ fungiert, d. h. daß die Wasserstoffatome völlig in den Elektronenverband des Fe-Atoms bzw. der Gruppe  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  eingebaut sind. In chemischer Hinsicht wird der Carbonylwasserstoff durch sein Reduktionsvermögen charakterisiert, ebenso durch die Fähigkeit der Salzbildung mit organischen Basen<sup>95)</sup> und seiner Selbstzerersetzung nach:



Referent hat früher<sup>95)</sup> darauf hingewiesen, daß bei den Carbonylverbindungen die Bindung durch eine Zwischen-elektronenschicht erfolgt, in der bei den stabilen Verbindungen meist 18 Elektronen vorhanden sind. Das ist auch beim Eisencarbonylwasserstoff der Fall. Die Tendenz, diese Zwischenschicht mit 18 Elektronen zu bilden, ist auch deutlich bei den stickoxydsubstituierten Metallcarbonylen des Fe und Co<sup>96)</sup>,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ , die durch Einwirkung von NO auf die reaktionsfähigen polymeren Tetracarbonyle des Fe und Co entstehen. Die Einführung des NO in die Nickel-Carbonyl-Struktur hebt die Symmetrie des Moleküls auf, so daß in der Reihe  $\text{Ni}(\text{CO}) \rightarrow \text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO}_2)_2$  zunehmende Dipolmomente auftreten, was sich in verschiedenen Eigenschaften deutlich ausdrückt. Das NO ist mit drei Elektronen an der Bindung mit dem Metallatom beteiligt, das CO nur mit zwei; es ist daher verständlich, daß das NO nicht mehr substituierbar ist. Man erhält z. B. vom  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  die CO-freien Derivate  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Amin}$ , mit Jod  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{J}$ .

Bei weitem die zahlreichsten Reaktionen gibt das Eisenpentacarbonyl; darin liegt jedoch kein prinzipieller Gegensatz zu den anderen Carbonylen. Es ist dies vielmehr darin begründet, daß das Eisen valenzmäßig maximal 5 CO-Gruppen bindet, aber die Koordinationszahlen 4 und 6 besitzt, während bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe und beim Nickelcarbonyl die Zahl der maximal gebundenen CO-Gruppen (6 bzw. 4) mit der Koordinationszahl zusammenfällt.

<sup>92)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204, 146, 165 [1932].

<sup>93)</sup> Ebenda 212, 145 [1933].

<sup>94)</sup> Vgl. dazu auch F. Feigl u. P. Krumholz, ebenda 215, 242 [1933].

<sup>95)</sup> W. Klemm, Ztschr. angew. Chem. 44, 255 [1931].

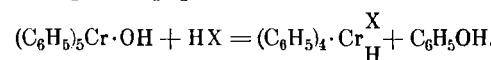
<sup>96)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 238 [1932]; 211, 132 [1933] sowie F. Reiff, ebenda 202, 375 [1931].

**Organo-Chromverbindingen.** Diese Verbindungen zeigen mit den Carbonylverbindungen manches Verwandte. Ihre eingehende Untersuchung verdankt man F. Hein<sup>97)</sup>. Sie bilden sich aus Chromsalzen<sup>98)</sup> und Grignardverbindungen; dabei entstehen nebeneinander Derivate verschiedener Wertigkeitsstufen des Chroms (3, 4, 5, 6), z. B. nach  $4\text{CrCl}_3 + 5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{MgBr} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrBr} + 3\text{CrCl}_2 + \dots$

Das  $\text{CrCl}_2$  reagiert unter Disproportionierung weiter, wobei neben Phenylchromverbindungen gleicher Art noch Derivate des einwertigen Chroms entstehen, die an der sofortigen  $\text{H}_2$ -Entwicklung mit Wasser bzw. Natrium-acetatlösung erkannt werden.

Die chloroformlöslichen, durch Äther fällbaren Polyphenylchromhaloide liefern in Alkohol mit Mercurisalzen schwerlösliche Komplexsalze wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrBr} \cdot \text{HgCl}_2$ , aus denen sich mit KOH die Basen gewinnen lassen, von denen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  die wichtigste ist; während sich diese Base in Wasser wenig löst, sind Tetra- und Triphenylchromhydroxyd sehr leicht löslich und erweisen sich als sehr starke Basen, die den Alkalihydroxyden vergleichbar sind.

Die Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds verläuft sehr eigenartig gemäß:



Die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}_{\text{H}}^{\text{X}}$  steht in enger Beziehung zu dem Hieberschen Eisencarbonylwasserstoff. Der am  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}_{\text{H}}^{\text{X}}$  verbleibende Wasserstoff reduziert Methylenblau und läßt sich auch partiell abpumpen. Umgekehrt kann man mittels Palladium wieder Wasserstoff anlagern, ohne daß sich die Eigenschaften der Tetraphenylchromsalze, wie Farbe, Schmelzpunkt usw., wesentlich ändern.

Bei der Elektrolyse des Tetra- und Triphenylchromjodids in flüssigem Ammoniak entstehen Verbindungen von Radikalcharakter, die nur noch Chrom und Phenyl enthalten; z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$ . Diese setzen sich — wie die Alkalimetalle — mit Wasser zu den entsprechenden Basen um. Eine analoge Reaktion ist von anderen Organo-Verbindungen nicht bekannt.

Schon diese kurze Übersicht zeigt, daß in diesen Verbindungen ein sehr interessantes, experimentell allerdings wegen der Empfindlichkeit der Stoffe nicht sehr bequemes Gebiet erschlossen ist, das, ebenso wie die Carbonylverbindungen, sicher noch sehr wertvolle allgemeine Erkenntnisse bringen wird. [134.]

<sup>97)</sup> Zusammenfassung Journ. prakt. Chem. 132, 59 [1931].

<sup>98)</sup> Im allgemeinen tritt die Reaktion nur mit Nicht-elektrolyten ein; vgl. dazu F. Hein, Angew. Chem. 46, 747 [1933].

## Die Kupferprobe zur Unterscheidung von gesunden und abgebauten Kartoffeln.

Von Prof. Dr. H. BECHHOLD, Prof. Dr. WALTER GERLACH und Dr. F. ERBE. (Eingeg. 27. Oktober 1933.)  
(Aus dem Physikalischen Institut der Universität München und dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.)

### Einleitung.

In den „Arbeiten der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft“ (Bd. 20, Heft 2) veröffentlichten Bechhold und Erbe eine „Studie über die Kolloidstruktur der Kartoffel“, in der sie eine Methode beschrieben, durch die es ermöglicht wird, gesunde Kartoffelsorten von abgebauten zu unterscheiden<sup>1)</sup>. Sie be-

<sup>1)</sup> Die Anregung zum Studium dieser Fragen, das in Gemeinschaft mit der „Biologischen Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtschaft“ (Berlin-Dahlem) vorgenommen wurde, ging aus von Reg.-Rat Dr. Merkenschlager, dem Leiter des Botanischen Laboratoriums der Biologischen Reichsanstalt. Vgl. auch Trümpener, Fortschritte der Kartoffelchemie, diese Ztschr. 46, 551 [1933].

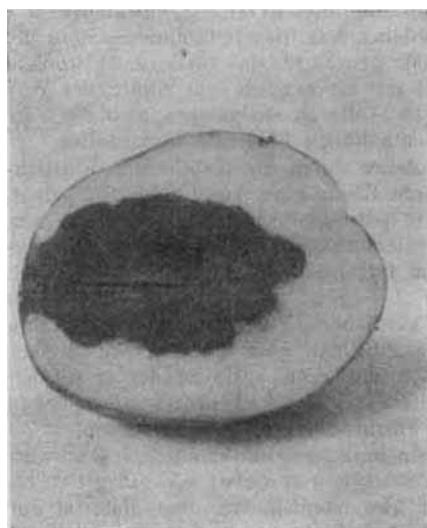
steht darin, daß ein Kupferblech in die Kartoffel gesteckt wird, für etwa 8 h in dem Brutschrank bei 37° verbleibt und dann etwa 16 h bei Zimmertemperatur (etwa 20° C) belassen wird. Schneidet man nach dieser Zeit die Kartoffel auseinander, so zeigt die gesunde Kartoffel vom Kupferblech ausgehend eine breite dunkelbraune bis schwarze Zone (Abb. 1), während die abgebauten Knollen entweder keine oder eine nur ganz schmale, schwach verfärbte Zone aufweist (Abb. 2).

Die Probe wurde bisher an verschiedenen Sorten und etwa 580 Knollen angestellt<sup>2)</sup>. Mit wenigen Aus-

<sup>2)</sup> Siehe folgende Seite.

nahmen konnte Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Pflanzversuchs festgestellt werden. Dies ist wirtschaftlich von größter Bedeutung, da die Hoffnung besteht, Saatmaterial in 24 h auf seine Eignung zu prüfen, während beim Pflanzversuch Monate verlorengehen. Auf die gleichzeitig von *Wartenberg* und *Hey* gefundene Methode zur Unterscheidung von Vital- und Abbausorten<sup>3)</sup> durch elektrometrische Messung und die von *Marx* mittels der Analysenquarzlampe gehen wir hier nur deshalb nicht ein, weil es sich in der vorliegenden Untersuchung nur um den Mechanismus der Kupferprobe handelt. So weit sich übrigens bisher übersehen läßt, geben die drei Methoden gleiche Resultate.

Soweit die bisherigen Untersuchungen über den Mechanismus der Kupferprobe ein Urteil ge-



Kupferprobe.

Abb. 1. Gesunde Knolle.

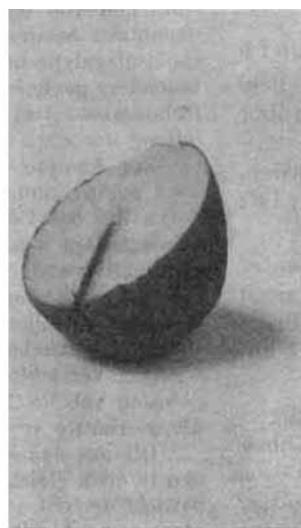


Abb. 2. Abgebaute Knolle.

statten, ist das ursächliche Moment eine Schädigung des Kartoffelgewebes; d. h. durch das Einsticken des Bleches wird das Zellgewebe geschädigt, und es erfolgt bei der gesunden Knolle in weitem Umkreis Melaninbildung, während sie bei der abgebauten Knolle ausbleibt. Das Kupfer wirkt als Verstärker, so daß bei vielen Sorten der Unterschied in der Verfärbung einwandfrei zu erkennen ist, wo er beim Einsticken oder Einstechen von indifferenten Stoffen (Glasplättchen, Quarzstreifen) undeutlich ist oder ganz ausbleibt.

Es war nun von größter Bedeutung, festzustellen, welche Rolle das Kupfer bei diesem Prozeß spielt. Löst es die Reaktion nur lokal aus, so daß die Ausbreitung der Melaninbildung als eine Art „Kettenreaktion“ zu betrachten ist, oder diffundiert es durch das Gewebe hindurch bis zu den äußersten geschwärzten Zonen, und bedingt es die Schwärzung als eine Art Katalysator? Wir verstehen hier unter „Kettenreaktion“ nicht die streng physikalisch-chemische Definition, bei welcher in einem homogenen Medium durch die Reaktionsprodukte eine zeitlich fortschreitende Reaktion erfolgt. Wir denken vielmehr an ein örtliches Fortschreiten der Reaktion, etwa so, daß die bei der Schädigung einer Zelle entstehenden Reaktionsprodukte schädigend auf die Nachbarzellen wirken.

Die Beantwortung der Frage wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Wir suchten mit bekannten che-

<sup>3)</sup> Inzwischen wurde die Methode an einer Reihe weiterer Sorten an zahlreichen Knollen von Dr. *Klinkowski* in der „Biologischen Reichsanstalt“ geprüft und verfeinert. Die Ergebnisse entsprechen den oben mitgeteilten.

<sup>3)</sup> Arb. a. d. Biol. Reichsanstalt, Berlin-Dahlem, Bd. 20, Heft 1.

mischen Methoden die Löslichkeit von Kupfer in gesunden und in abgebauten Kartoffeln (Kartoffelbrei) in Luft und in Stickstoffatmosphäre zu bestimmen. Bei dieser Methode war es nötig, mit relativ größeren Mengen Kartoffelgewebe zu operieren, wobei auch relativ beträchtliche Mengen Kupfer in Lösung gehen.

Der zweite Weg bestand in der Anwendung der von *Gerlach* ausgearbeiteten spektral-analytischen Methode, welche noch eine quantitative Bestimmung von <0,1% Kupfer gestattet. Die mit der Kupferprobe behandelten gesunden und abgebauten Kartoffelknollen wurden in Schnitte zerlegt. In den einzelnen Schnitten wurde das Kupfer bestimmt; so konnte festgestellt werden, ob und wieviel Kupfer von der Einstichstelle aus nach der Peripherie diffundiert war.

#### A. Die Auflösung von Kupfer in Kartoffelbrei.

##### a) Versuchsanordnung.

Die Lösung von Kupfer in Kartoffelbrei erzielten wir dadurch, daß wir einen Kupferrührer (vierflügeliges Schaufelrad) 7 h lang in Kartoffelbrei rührten. — Zu jedem Versuch wurden etwa 150 g Brei verwendet. Durch den Hals des Gefäßes führte ein Gaseinleitungsrohr und ein Führungsrohr für den Rührer, das gleichzeitig als Gasableitungsrohr diente.

Der ganze Apparat befand sich in einem Wasserthermostaten von 38° (37,8 ± 0,4°). Während des Versuchs wurde ein langsamer Strom von Luft oder Stickstoff über den Brei geleitet.

Der Kupferrührer wurde vor und nach dem Versuch gewogen. Die Gewichtsabnahme des Bleches war dann gleich der von dem Brei gelösten Cu-Menge. Bei einem Teil der Versuche wurde ein Teil des Breies unter Zusatz von festem NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> verascht und der Kupfergehalt der Asche colorimetrisch als Cu(Pyridin)<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub><sup>4)</sup> festgestellt.

##### b) Die Auflösung unter Stickstoff.

Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis der Versuche, die unter Stickstoff gemacht wurden:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Kartoffelsorte	Brei-menge in g	Gelöste Cu-Menge in mg bzw. in γ pro g Brei als Differenz aus Brei-analyse
1.	Industrie aus dem Frankfurter Handel (nach der Kupferprobe an anderen Knollen sind mehr als 50% der Knollen vital).	158*)	1,3 mg (8 γ)
2.	Erdgold Vital der BRA (Hälften von Knollen, deren andere Hälften sich nach der Kupferprobe als vital erwiesen hatten).	128 (+ 20 g Wasser)	1,7 mg (13 γ) 1,5 mg (12 γ)
3.	Erdgold Vital der BRA (Hälften von Knollen, deren andere Hälften sich nach der Kupferprobe als abgebaut erwiesen hatten).	128 (+ 20 g Wasser)	1,1 mg (8,5 γ) 1,1 mg (8,5 γ)
4.	Dir. Johannsen Vital der BRA (nach der Kupferprobe an anderen Knollen sind fast 100% der Knollen vital.)	a) 150 g b) 141 g (+ 9 g Wasser)	3,0 mg (20 γ) 3,0 mg (21 γ) 2,5 mg (17 γ)
5.	Juliniere Abbau der BRA (wie 3).	145 (+ 5 g Wasser)	1,9 mg (13 γ)

\*) Bei einem anderen Versuch mit dieser Sorte wurden von 360 g Brei und einem Rührer von 50 cm<sup>2</sup> Gesamtoberfläche 2,2 mg Cu = 6 γ pro g Brei gelöst.

<sup>4)</sup> Vgl. Handbuch der Pflanzenanalyse von *G. Klein*, 1932, Bd. 2, spezielle Analyse I, S. 64.

Sämtliche Breie lösen also Cu (zwischen 8 und 20 γ pro g Brei). Im Durchschnitt lösen vitale Knollen mehr Cu (16 γ) als abgebaute (11 γ), doch kommen auch Überschneidungen vor (Nr. 2 vital 12,5 γ gegen Nr. 5 Abbau 13 γ). (Die nicht genügend definierte Sorte Industrie wurde bei der Betrachtung der Ergebnisse nicht berücksichtigt.)

Aussehen der Breie während der Versuche: Während der Herstellung bis zum Beginn des Röhrens nehmen die Breie eine hellrosabraune Farbe an, die sich während der Versuchsdauer nach hell- bis mittelgrau verschiebt. Werden die Breie nach Beendigung des Rührversuchs der Luft ausgesetzt, so werden sie rasch (z. B. nach 24 Stunden) schwarz. Ein Unterschied der Färbung zwischen den einzelnen Kartoffelsorten war nicht zu bemerken.

#### c) Die Auflösung von Kupfer unter Luft.

Der Versuch Nr. 1 wurde mit einem gleichen Brei wiederholt, nur daß diesmal Luft statt Stickstoff darüber geleitet wurde. Dabei lösten sich etwa 3,6 mg Cu = 23 γ pro g Brei statt der 8 γ, die unter Stickstoff gelöst wurden. Ein Kartoffelbrei löst also bei Luftpzutritt viel mehr Cu als bei Luftabschluß.

Dann wurde geprüft, ob ein Brei, der schon unter Stickstoff Cu aufgenommen hat, bei Zutritt von Luft noch weiteres Cu aufzulösen vermag. Dazu wurden die Breie Nr. 4 b und 5 nach Beendigung der unter Stickstoff angestellten Rührversuche benutzt.

Es zeigte sich, daß der Brei 4b noch weitere 2,6 mg = 18 γ und der Brei 5 (nach Herausnehmien von 1/15) noch weitere 2,9 mg = 21,5 γ Cu pro g Brei auflösten.

Das Aussehen der Breie ändert sich während der Behandlung mit Luft stärker: sie werden mittel- bis dunkelgraubraun; beim Stehenlassen an der Luft werden sie schwarz wie die unter Stickstoff mit Cu behandelten und wie die ohne Cu verschlossen erwärnten Breie. Hier ist kein Zusammenhang mit der Vitalität der Knollen zu bemerken.

#### d) Die Eigenschaften des gelösten Kupfers.

Wenn Kartoffelbrei nach einem der obigen Rührversuche durch ein Papierfilter filtriert wird, so ist in dem trüben Filtrat alles Kupfer vorhanden. Es liegt also in echt oder *kolloid gelöster Form* vor, es haftet nicht an den geformten Gewebselementen.

### B. Die Auflösung und Diffusion von Kupfer in Kartoffelknollen.

#### a) Versuchsanordnung.

Die Auflösung von Kupfer in Kartoffelknollen wurde unter den Bedingungen untersucht, die bei der „Kupferprobe“ herrschten. Es wurden also blank geriebene Kupferblechstreifen von etwa 0,6 mm Dicke, 10–13 mm Breite und 50–80 mm Länge in Kartoffelknollen eingesteckt; die Knollen kamen dann für 7–8 h in einer feuchten Kammer in einen Thermostaten von 37–38° und verblieben dann noch etwa 16 h bei etwa 20°. Darauf wurde das Kupferblech herausgenommen und die Knolle senkrecht zur Blechebene in der Blechachse aufgeschnitten. Es zeigte sich von dem Spalt aus, in dem das Kupferblech gesteckt hatte, eine veränderte Zone im Kartoffelgewebe, deren mechanische Festigkeit (Turgor) geringer war als die der unveränderten Umgebung, und deren Farbe braun bis schwarz war. Das Aussehen der Zone war in allen Teilen gleichmäßig, mit ganz scharfem, aber unregelmäßig verlaufendem Rand gegenüber dem umliegenden unveränderten Gewebe. Die Breite und Farbintensität dieser veränderten Zone ist ein Maß für die Vitalität der Knolle (Kupferprobe).

#### b) Spektralanalytische Kupferbestimmung in Kartoffelschnitten.

Früher ausgeführte chemische Analysen der verfärbten Schichten hatten höchstens Spuren von Cu nachweisen lassen. Daher wurde jetzt versucht, mit der spektralanalytischen Methode weiterzukommen, weil diese die chemische Methode sowohl an absoluter Empfindlichkeit als auch an Einfachheit und Sicherheit bei kleinen Substanzmengen wesentlich übertrifft.

Zur Untersuchung derartiger Präparate benutzt man die sogenannte Hochfrequenzmethode<sup>5)</sup>. Die zu analysierende Probe wird im Funken eines Hochfrequenzschwingungskreises verdampft, wobei die in ihr enthaltenen Elemente zum Leuchten angeregt werden; dieses wird mit einem Spektrographen (Zeiss'scher Quarzspektrograph von 4200–2100 Å mit 13×18-Platte) analysiert. So kann z. B. der normale Kupfergehalt der Kartoffeln, der 1–3 mg pro Kilo Feuchtgewicht beträgt, bei Verwendung von Kartoffelstückchen von 0,1 g Gewicht mit einer Spektralaufnahme quantitativ bestimmt werden. Aus diesen Gründen schien die spektralanalytische Methode gerade für das vorliegende Problem besonders geeignet, da es mit ihr möglich sein mußte, die Verfärbungszone von Stelle zu Stelle zu analysieren, also die Verteilung der etwa in ihr enthaltenen Elemente festzustellen.

Zur Analyse wurde daher durch die Knolle vom Einstichspalt aus parallel zu dessen Ebene eine Anzahl Schnitte gelegt, durch die das Gewebe in parallele Schichten von 1–1,5 mm Dicke zerlegt wurde. Die Schicht, die unmittelbar an den Einstichspalt grenzt, wird im folgenden als 1. Schicht bezeichnet. Sie und meist auch die 2. Schicht ist bei gesunden Knollen gewöhnlich vollkommen verfärbt. In den folgenden Schichten sind mit zunehmendem Abstand vom Einstichspalt immer weniger verfärbte Flecken enthalten. Die in der unten gegebenen Tabelle 2 enthaltenen Schwärzungsprozente bezeichnen die geschätzte verfärbte Fläche der einzelnen Schichten.

Die aus den Kartoffeln herausgeschnittenen Schichten wurden in etwa gleich große Stückchen von etwa 0,1–0,2 g Feuchtgewicht zerteilt. Es war also möglich, von dem Material der einzelnen Schichten mehrere Aufnahmen zu machen, so daß die Analysen hierdurch an Sicherheit gewinnen.

Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die speziellen Methoden, nach denen die Versuche durchgeführt wurden, sind:

Bei den ersten Proben (Tabelle 2: Versuche vom 9. 1. 1933 und 3. 2. 1933) wurden nach den Spektralaufnahmen der zu analysierenden Kartoffelproben weitere „Eich“-Aufnahmen mit normalen Kartoffelstückchen gemacht, welche mit verschiedenen, jeweils bekannten Mengen von Kupfer (als Kupferchlorid oder Kupfersulfat) getränkt waren. Die Spektrogramme zeigen dann neben den Banden des Wassers und der Kohlenwasserstoffe und neben den Spektrallinien anderer in den Kartoffeln enthalter Elemente (Ca, Mn, C, K, Fe, Mg, P, B) die Spektrallinien des Kupfers in einer Schwärzung, die ein Maß für die Cu-Menge in der im Funken verdampften Scheibe ist. Durch Vergleich der Analysenaufnahmen mit den Eichaufnahmen wird angenähert die Größenordnung des Cu-Gehaltes ermittelt.

Nachdem durch diese beiden Versuche sowohl die Größenordnung des Cu-Gehaltes als auch das Konzentrationsgefälle von der inneren zur äußeren Schicht annähernd bekannt war, wurde zur direkten quantitativen Analyse übergegangen. Das Prinzip für diese Bestimmung ist als „Methode der homologen Linienpaare“ bekannt und bei anorganischen Analysen (Metalle und Salzlösungen) vielfach angewendet worden. Für die quantitative Analyse von Kupfer und von Gold in menschlichen und tierischen Organen ist sie von Werner Gerlach, K. Ruthardt und L. Prüsener<sup>6)</sup> schon mit Erfolg angewendet worden. Das Verfahren besteht darin, daß man dem zu analysierenden Kartoffelstück-

<sup>5)</sup> W. Gerlach u. E. Schweitzer, Grundlegende Arbeit über die Hochfrequenzmethode, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195, 255 [1931]. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Chemische Spektralaufnahme, I. Teil, Verlag Leop. Voß [1931]. W. Gerlach u. We. Gerlach, Chemische Spektralanalyse, II. Teil, Verlag Leop. Voß [1933].

<sup>6)</sup> Vgl. W. Gerlach u. We. Gerlach, Die chemische Spektralanalyse, Teil II, S. 25 (Methode), S. 96 (Au-Analyse), S. 107 (Cu-Analyse).

Tabelle 2.

Datum	Kartoffelsorte	Knolle Nr.	Behandlung	Diagnose nach der K. P.	Schicht Nr.	Ge-wicht in g	Schwär-zung in %	Kupfergehalt
9. 1. 33	Juliniere (Abbau)	1	ohne K. P.	abgebaut vital	~1—4	4,5	—	< 1 γ
		2	nach K. P.		~2 u. 3	2,2	0	< 1 γ
		3	nach K. P.		~2 u. 3	1,5	~100	~ 50 γ
3. 2. 33	Erdgold vital	1	ohne K. P.	vital	~1—4	5,5	—	< 1 γ
		2	nach K. P.		~2—4	5,0	~100	~ 50 γ
11. 2. 33	Erdgold vital	3	nach K. P.	vital	1 2 3 4 5	1,0 1,5 1,9 2,6 2,25	100 100 ~ 75 ~ 20 0	10 5 5 3 1
		1	nach K. P.		Abbau	1 2 3	0,7 1,35 1,6	100 ~ 10 0
	Parnassia (Abbau)	1	nach K. P.	Abbau	1 2	1,2 1,4	~ 40 0	25 i—15 1

chen eine bekannte Menge Silber zusetzt. Im Spektrogramm erscheinen dann außer den Spektrallinien des Cu auch die Spektrallinien des Ag. Ag hat als „Vergleichsstanz“ für die Cu-Analyse den Vorteil, daß in unmittelbarer Nähe der beiden verschiedenen intensiven Cu-Linien 3247 und 3274 AE zwei ebenfalls verschiedene intensive Ag-Linien 3281 und 3383 AE liegen. Man ermittelt aus der Spektralaufnahme das Intensitätsverhältnis der Ag-Linien zu den Cu-Linien. Wenn aus Vorversuchen das Intensitätsverhältnis dieser Linien bei bekannten Cu- und Ag-Mengen ermittelt ist, so liefert die Analysenaufnahme aus der Menge des zugesetzten Ag und dem Intensitätsverhältnis Ag : Cu unmittelbar die in dem Präparat enthaltene Cu-Menge.

Im einzelnen ist die Versuchsmethode die folgende: Die leicht getrockneten einzelnen Stückchen jeder Schicht werden mit verschiedenen bekannten Ag-Mengen durch Aufpipettieren schwach saurer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung getränkt, darauf im Trockenschrank wieder angetrocknet, mit  $\text{H}_2\text{S}$  getränkt, nochmals getrocknet und dann verpunkt. Zur Herstellung der Eichaufnahmen wird mit normalen Kartoffelstückchen gleicher Größe genau so verfahren, nur daß sie auch mit bekannten Cu-Mengen getränkt werden. Die Spektrogramme werden zur Ermittlung des Intensitätsverhältnisses der Cu- und Ag-Linien als Funktion der Cu- bzw. Ag-Mengen mit einem Hartmannschen Photometer oder dem neuen, sehr bequemen Zeiss'schen Selenzellenphotometer photometriert.

Die Ergebnisse dieser quantitativen Analysen sind in der Tabelle als Versuche vom 11. 2. 1933 in der ersten Vertikalreihe in der Spalte „Kupfergehalt“ enthalten. Die zweite Vertikalreihe gibt Analysen der gleichen Proben nach einer etwas geänderten Methodik: Gleiche Mengen der verschiedenen Schichten wurden vollständig getrocknet, dann zerkleinert, mit Natriumnitrat zu einem Brei verrührt und zuerst mit einem Tropfen Schwefelwasserstoffwasser und dann mit einer bekannten Menge der Silbernitratlösungen versetzt. Diese Masse wurde etwas eingetrocknet und dann in im übrigen gleicher Weise im Hochfrequenzfunkens verdampft. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen innerhalb der verlangten Genauigkeit hinreichend überein. Es sei noch bemerkt, daß jede der Cu-Gehalts-Zahlen das Mittel aus mehreren solchen Aufnahmen darstellt. Im ganzen liegen etwa 200 Spektralaufnahmen den Daten zugrunde.

Aus der Tabelle ist folgendes zu ersehen:

In dem geschwärzten Gewebe findet sich überall Kupfer in Konzentrationen, die ein Vielfaches derjenigen sind, welche bei den Rührversuchen mit Kartoffelbrei erhalten wurden. In dem nicht geschwärzten Gewebe findet sich niemals mehr Kupfer, als dem natürlichen Kupfergehalt der Knollen entspricht. (Größenordnung 0,01—1γ.) Innerhalb der geschwärzten Zone verteilt sich das Kupfer gleichmäßig, es besteht also kein Konzentrationsgefälle vom Kupferblech aus zum äußeren Rand der verfärbten Zone.

Die in dem geschwärzten Gewebe erzielten Cu-Konzentrationen sind bei Vitalknollen sicher nicht höher als bei Abbauknollen, dagegen ist bei dem Versuch vom 11. 2. 1933 die von der Vitalknolle gelöste Cu-Menge wegen der größeren Ausdehnung der geschwärzten Zone etwa fünfmal größer als die von der Abbauknolle gelöste; aus den übrigen Versuchen ist letzterer Befund aber nicht ableitbar.

Die spektralanalytische Methode hat den großen Vorteil, nicht nur über die speziell beachteten Zusätze — also hier Cu — eine Aussage zu machen, sondern gleichzeitig auch andere Elemente in der Probe zu erfassen. So ergab sich aus den Aufnahmen, daß in den verschiedenen Scheibchen die sonst enthaltenen Elemente, besonders P, B und Mn in — absolut und relativ zueinander — sehr variablen Mengen enthalten sind. Ein Zusammenhang dieser Elemente mit dem Zustand der Probe — vital oder Abbaus — war nicht zu erkennen.

Dagegen wurde im Kaliumgehalt eine ganz systematische, in allen Proben und Aufnahmen eindeutig zu erkennende Variabilität gefunden: In allen Schichten — gleichgültig ob Vital- oder Abbauknollen — mit hohem Cu-Gehalt war wenig Kalium, in allen Proben mit wenig Cu war viel Kalium enthalten. Dieses Verhältnis K : Cu war unabhängig von der Größe des Gesamtgehaltes an Kalium, welcher an sich bei den verschiedenen Sorten stark schwankte<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Nähere Angaben und spektrale Belege: W. Gerlach, Ber. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften 1933, S. 315.

Es kann also nicht bezweifelt werden, daß zwischen der von der Kartoffel aufgenommenen Kupfermenge und der daraus verdrängten Kaliummenge ein enger Zusammenhang besteht.

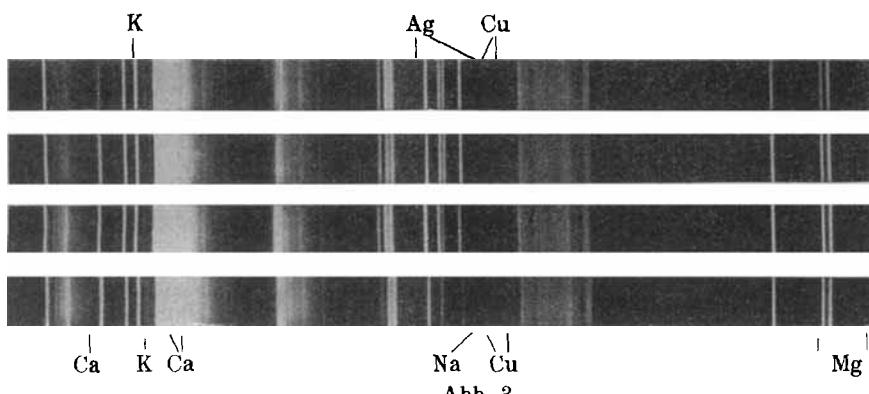


Abb. 3.

Zur Demonstration dient Abb. 3: Spektren 1—4 stammen von den Proben 1—4 (11. 2. 1933; Tabelle 2). Man erkennt die abnehmende Intensität der Cu-Linien (3247, 3274 Å), die zunehmende Intensität der K-Linie (4044 + 4047 Å). Mg geht hier (aber nicht immer) parallel zu K, während Ca (4227, 3969, 3933) in allen Proben gleich stark ist. Die Ag-Linien stammen von dem zugesetzten Silber zur quantitativen Cu-Bestimmung (s. o.).

### C. Die Diffusion von Kupferlösung in der Knolle.

Schließlich wurde noch das Verhalten von Cu geprüft, das schon in gelöster Form in die Knolle eingeführt wurde.

6 Knollen von Dir. Johannsen Vital erhielten Bohrschächte von 6 mm Weite. 3 Knollen wurden gefüllt mit 1 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Glykokollkupfer (2 mg Cu/cm<sup>3</sup>) und 3 Knollen mit einer solchen von CuCl<sub>2</sub> (2 mg Cu/cm<sup>3</sup>). Alle Knollen blieben darauf 5 Tage mit Paraffinkappen verschlossen bei Zimmertemperatur. Nach dem Aufschneiden zeigten alle Knollen um den Bohrschacht einen 2—3 mm breiten schwarzen Rand (bei Glykokollkupfer im Durchschnitt etwas breiter als bei CuCl<sub>2</sub>), der stellenweise mit weißen Flecken durchsetzt war.

Eine spektralanalytische Bestimmung aber zeigte, daß auch das umliegende, äußerlich nicht sichtbar veränderte Gewebe etwa 50 γ Cu enthielt. Hier wird also (bei Zimmertemperatur) beobachtet, daß die Kupferdiffusion weitergreift als die Verfärbung. Daraus ergibt sich, daß das Eindringen des Kupfers nicht die Ursache, sondern die Folge der Zellveränderung ist, die bei der Vitalknolle sehr tiefgreifend, bei der Abbauknolle gering ist.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Brei aus rohen Kartoffeln löst in Stickstoffatmosphäre 8 bis 20 γ Kupfer je g Brei. Im Durchschnitt lösen Vitalknollen etwas mehr Kupfer als Abbauknollen; doch ist der Unterschied nicht erheblich. Somit muß in der Kartoffelknolle (Vital- und Abbauknolle) ein Sauerstoffspender sein, welcher die Lösung einer beschränkten Cu-Menge gestattet.

2. Der gleiche Kartoffelbrei, der in Stickstoff 8 γ Cu gelöst hatte, löste in Luft 23 γ Cu, also viel mehr als unter Luftsabschluß. — Ein 7 Stunden lang in Stickstoff mit Kupfer behandelter Brei vermag bei Luftzutritt weiteres Cu zu lösen.

3. Das Kupfer ist in den flüssigen Bestandteilen des Kartoffelbreis gelöst und haftet nicht an den geformten Gewebslementen.

4. Das bei der „Kupferprobe“ (zur Unterscheidung von Vital- und Abbauknollen) gelöste Kupfer findet sich nur in dem geschwärzten Gewebe. Es ist darin gleichmäßig verteilt; es zeigt sich kein Konzentrationsgefälle.

5. Die Kupferkonzentrationen im geschwärzten Gewebe sind bei Vitalknollen nicht höher als im geschwärzten Gewebe von Abbauknollen.

6. Die Antwort auf die Frage: Welche Rolle spielt das Kupfer bei der Ausbreitung der Schwarzfärbung (Melaninbildung) im Kartoffelgewebe? — Löst es die Reaktion nur lokal an der Berührungsstelle des Kupfers mit dem Kartoffelgewebe aus, so daß die Ausbreitung der Schwärzung als eine Art „Kettenreaktion“ zu betrachten ist, oder bedingt es die Schwärzung als eine Art Katalysator, indem es bis zu den äußersten Zonen des geschwärzten Gewebes vordringt? lautet: Nachdem die Schwärzung (Melaninbildung) als Kettenreaktion durch die Zellschädigung bei der Vitalknolle eingeleitet ist, wirkt das Kupfer im Schwärzungsbereich als Katalysator. — Bei der Abbauknolle unterbleibt die Fortpflanzung der Kettenreaktion.

7. Aus der Eindiffusion von Kupferlösungen ergibt sich, daß bei der Kupferprobe das Eindringen des Kupfers nicht die Ursache, sondern die Folge von Zellveränderungen ist, die bei der Vitalknolle sehr tiefgreifend, bei der Abbauknolle gering sind.

8. Die spektralanalytischen Versuche ergaben, daß das normalerweise in den Knollen vorhandene Kalium durch Eintritt von Kupfer verdrängt wird.

[A. 107.]

## Die Reaktionsweise der Cellulose bei der Acetylierung mit Chlorzink als Katalysator.

Von Dr. C. TROGUS und Prof. Dr. K. HESS.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Eingeg. 7. Dezember 1933.)

In vorangehenden Untersuchungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die Umsetzung von Cellulosefasern im Gegensatz zu früheren Auffassungen streng heterogen erfolgt. Dabei muß als Komplikation die bei derartigen Gebilden besonders stark entwickelte innere Oberfläche berücksichtigt werden, durch die die tatsächlichen Reaktionsverhältnisse besonders dann verwischt werden, wenn man zur Verfolgung der Reaktion ausschließlich chemische Methoden heranzieht.

<sup>1)</sup> K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931]. C. Trogus, ebenda 22, 134 [1933]. K. Heß, C. Trogus, W. Eveking u. E. Garthe, LIEBIGS Ann. 506, 260 [1933].

Bei normalen heterogenen Reaktionen (flüssig-fest) spielt der Einfluß der für das Reagens zugänglichen Oberfläche auf das Reaktionsbild keine besondere Rolle, weil nur ein verschwindend kleiner Teil der reagierenden Masse in der zugänglichen Oberfläche liegt. Handelt es sich aber um ein Gebilde mit großer innerer Oberfläche (geringe Korngröße) und ist diese Oberfläche leicht zugänglich, so tritt die Oberflächenreaktion gegenüber der Reaktion, die zur Umsetzung des Korninneren führt, unter Umständen so stark hervor, daß sie die Umsetzung des Kristallinneren überdeckt. Wir nennen Reaktionen, die sich an Gebilden von geringer Korn- (Micell-) Größe und zugänglicher Korn- (Micell-) Oberfläche abspielen, „micellarheterogene“ Reaktionen.

Derartige Verhältnisse liegen bei der Umsetzung von feinstkörnigen Pulvern, Gelen und Cellulosefasern vor sowie