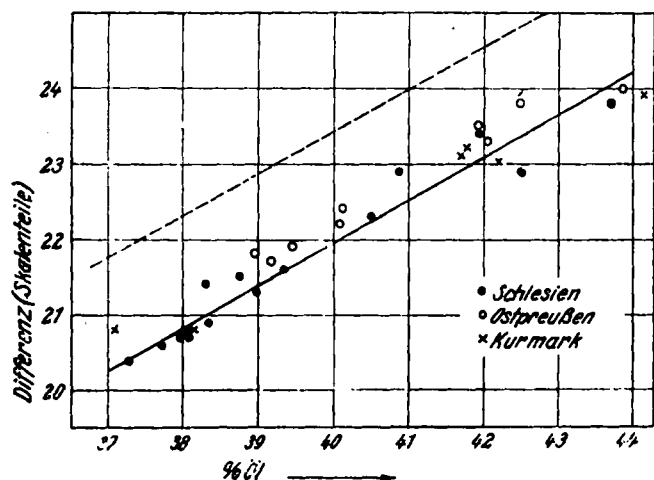


größere Abweichungen zeigen. Die von verschiedenen Anbaustellen genommenen Proben der Meßreihe Kurmark ergaben ein uneinheitliches Bild. Die Erscheinung, daß die Ölleine bei der Analyse nicht so gut übereinstimmende Ergebnisse liefern wie die Faserleine, läßt sich auch bei Anwendung des Extraktionsverfahrens beobachten. Ob



diese an Hunderten von Proben gemachte Beobachtung allgemein gültig ist und worauf sie gegebenenfalls zurückzuführen ist, darüber fehlen Angaben in der Literatur.

Innerhalb der Meßreihe Schlesien, nach deren Ergebnissen die in der graphischen Darstellung ausgezogene Gerade entwickelt ist, zeigen die Nummern 6, 12 und 13 die größten Abweichungen, nämlich 0,75, 0,80 und 0,60%. Ganz unverkennbar ist auch ein gewisser Einfluß des

Feuchtigkeitsgehaltes. Da dieser von 4—9% schwanken kann, ist eine längere Lagerung der Proben bei einigermaßen gleich bleibenden Feuchtigkeitsverhältnissen oder eine leichte Vortrocknung bei möglichst niedrigen Temperaturen unerläßliche Vorbedingung für die Anwendung des Refraktometerverfahrens.

Die Differenzwerte der Meßreihe Ostpreußen liegen in den meisten Fällen um 0,20—0,45 Skalenteile über den betreffenden Werten der Kurve. Diese Abweichungen scheinen ebenso wie die Unstimmigkeit in der Meßreihe Kurmark ihre Ursache in einem durch den Anbauort bedingten Unterschied des Brechungsvermögens der Leinöle zu haben. Der gleiche Grund mag auch für die niedrigen Werte der hochprozentigen Ölleine vorliegen. Daß das käufliche Leinöl noch weit mehr im Brechungsvermögen abweicht und zur Herstellung einer Eichkurve nicht dienen kann, ist deutlich aus der Lage der gestrichelten Geraden zu erkennen, die sich bei einer Meßreihe mit frischem käuflichen Leinöl ergab. Die Veränderung im Brechungsvermögen des handelsüblichen Öles ist auf die Art seiner Gewinnung und die Lagerung zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Bei Untersuchungen von Saatproben des gleichen Anbauortes werden Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit für Züchtungszwecke erhalten, dagegen können Proben von Anbaustellen stark verschiedener geographischer Breite nicht vergleichbare Zahlen liefern. Um eine allgemeine Anwendung des Refraktometerverfahrens zu ermöglichen, ist die Bestimmung des Brechungswertes der Öle in jedem Falle oder wenigstens für jeden Anbauort zu empfehlen.

[A. 22.]

Die Sieb- und Chloroformprobe bei der mikroskopischen Untersuchung der Mischfutter

Von Dr. FRITZ BARTSCHAT

Mitteilung aus der Futtermittelabteilung

der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Münster i. W.

Bingeg. 17. Februar 1937

Die schon früher bei der mikroskopischen Untersuchung von für die Viehfütterung verwendeten Müllereierzeugnissen angewendete Sieb- und Chloroformprobe¹⁾ hat sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung der Mischfutter gut bewährt. Auch hier ist es kaum möglich, ohne ein Trennungsverfahren der gröberen von den feineren und der mineralischen von den organischen Anteilen alle einzelnen Gemengeteile nachweisen zu können. Der übliche Säure-Laugen-Aufschluß gibt auch hier keinerlei Anhalt dafür, ob es sich z. B. bei den Getreidearten um Schrot, Kleie oder Futtermehl oder nur um Schalen usw. handelt. Dieser Aufschluß wird lediglich zur Kontrolle des makroskopischen Befundes mikroskopiert und in Zweifelsfällen, um insbes. Steinnußabfälle, Kaffeeschalen u. a. noch nachzuweisen, die bei der makroskopischen Prüfung nicht immer gefunden werden.

Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: Etwa 8—10 g der gut gemischten Handelsprobe werden, wie früher beschrieben, mit Hilfe des Doppelsiebes in 3 Fraktionen geteilt, von welchen der grobe Siebanteil für die Folge mit I, der mittelfeine Anteil mit II und der feinste Siebanteil mit III bezeichnet werden mögen.

Bei den auf 3 Petrischalen gebrachten Anteilen erfolgt nun bei I die makroskopische Durchmusterung mit der binokularen Lupe bei 10facher Vergrößerung. In Sonderfällen kann auch eine 20- bis 30fache Vergrößerung erforderlich sein. Hier ist vor allem zu erkennen, ob es sich um Getreideschrote, oder nur um Kleie oder Futtermehl, oder insbes. beim Hafer nur um Haferschrot, Haferabfälle oder um Haferspелzen allein handelt. Weiterhin sind hier

Kartoffelflocken, Bohnenschrot, Weizenkleie, Garnelenbestandteile, Maisschrot, Trockenrübenbestandteile, Malzkeime, Ölkuchenbröckchen, Stengel- und gröbere Blatteile von Heumehl, Holzkohle, Knochenschrot, Muschelschalenschrot, Dorsch- und Heringsgräten, oftmals auch Schollen von Trockenhefe und Caseinstückchen, ohne große Mühe zu erkennen. Da Haferabfälle und Haferspелzen zurzeit in großer Menge zur Verfälschung insbes. von Schweinemastmischfuttern an Stelle von Haferschrot Verwendung finden, kann man sich gerade bei dieser Verfälschung durch Herstellen der Fraktion I aus einem indifferenten Mischfutter, dem man 5, 10 und 15% von auf der Laboratoriumsmühle gemahlenem Ganzhafer zugesetzt hat, gute Vergleichsmischungen verschaffen, die man dann, gut bezeichnet, auch später immer wieder gebrauchen kann. Die Erkennung der Kartoffelflocken bereitet keine Schwierigkeiten. Es sind dies große graue Schollen, deren mikroskopische große runde Zellen vollkommen mit Inhalt angefüllt sind, und welche sich mit Jodlösung durch die ganze Zelle hindurch schön blau färben. Getrocknete Kartoffelpulpe dagegen bildet unregelmäßig graue Stückchen, die im Wasserpräparat mikroskopiert nur sehr vereinzelt vollständig gefüllte Zellen, zumeist aber zerrissenes Zellgewebe, daneben aber noch in den meisten Fällen gar nicht oder nur wenig gequollene Kartoffelstärke erkennen lassen. Bemerkt sei noch, daß auf besonders helle Zuckerschnitzel, weißes Knochenschrot und auf ausländische Leguminosensamen zu achten ist; erstere sind vielfach stark geschwefelt, letztere enthalten vielfach nicht unbeträchtliche Mengen Blausäure. Beides konnten wir mehrfach in Mischfuttern feststellen, die deshalb zur Untersuchung eingesandt waren, weil sie entweder von den Tieren nicht aufgenommen wurden, oder aber, weil Krankheitserscheinungen aufgetreten waren. Beachtlich ist, daß Zucker im Bodensatz vom Chloroform erscheint, und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, Saccharose in Mischfuttermitteln quantitativ zu bestimmen.

Nach der Durchmusterung wird nun der ganze Anteil von I in ein 100 cm³ Jenaer Becherglas gegeben, mit Chloroform be-

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 549 [1935].

handelt, der Bodensatz getrocknet und makroskopisch untersucht. Hier sind Knochenschrot, Fisch- und Dorschgräten, Muschel-, Krebs- und Hummerschalen, Kalkspat, Kalksteingrit, Zuckerkrystalle usw. zu erkennen.

Die Siebfraction II wird nun zuerst makroskopisch auf lebende Milben, Haferhaare usw. und dann, nach dem Aufschließen eines kleinen Teiles mit Chloralhydrat-Lösung, mikroskopisch untersucht. Hier findet man die früheren Befunde bestätigt, weiterhin aber auch, ob es sich im wesentlichen um Roggenkleie oder -futtermehl (später in III) handeln kann. Schließlich sind hier Fleischanteile, Blutmehl, Trockenhefe und fein gemahlene Haferspelzen angehäuft und leicht nachweisbar. In dem Chloroformabsatz von II ist dann mit Sicherheit Fischmehl, Heringsmehl oder Dorschmehl zu erkennen.

Von der Siebfraction III wird ein kleiner Teil im Wasserpräparat auf Stärkearten und Schimmel untersucht und dann ein größerer Teil in einem Reagensglas mit Chloroform behandelt; die nach $\frac{1}{2}$ —1 min langem Stehen aufsteigenden Anteile werden abgenommen, mit Chloralhydrat-Lösung aufgeschlossen und mikroskopisch untersucht. Hier finden sich vor allem tote Milben angereichert, auch kann man sich bei einiger Übung ein Bild davon machen, ob neben Getreideschroten noch Futtermehle vorhanden sein können. Der Chloroformbodensatz wird nach vorsichtigem Abgießen des Chloroforms getrocknet und bei 30facher Vergrößerung makroskopisch untersucht. Weißes Pulver mit kleinen weißen runden Stückchen, die beim Befeuchten mit verd. Salzsäure stark aufbrausen, deuten auf kohlen-sauren Kalk hin. Phosphorsaurer Futterkalk, der ebenso aussieht, ist aber, wenn Fischgräten und Knochenanteile gleichzeitig vorhanden sind, nicht mit Sicherheit nachweisbar. Hier kann auch Milbenkot, welcher im Chloralhydrat-Aufschluß gut sichtbar ist, nachgewiesen werden.

Bei Melasse-mischfuttern werden etwa 20—30 g mit kaltem Wasser übergossen und nach kurzem Stehen lassen durch feinste Siebgase abfiltriert und ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Rückstand leicht zerrieben und weiter wie vorstehend behandelt.

Bei Preß- und Backmischfuttern, insbes. solchen, die kohlen-sauren Kalk enthalten, ist das Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, da die Trennung keine vollkommene ist. Die Siebung der feinstgemahlten Substanz ist dieselbe, doch sind zweckmäßig die Chloralhydrat-Aufschlüsse hinterher mit verd. Salzsäure (10%) zu befeuchten und zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure zu erwärmen. Dann erhält man auch hier ein recht klares Bild der vorhandenen Gemein-teile. Schwierig gestaltet sich der Nachweis von Fischgräten bei Gegenwart von reichlich Knochenteilen und viel kohlen-saurem Kalk. Durch Behandlung mit stark verdünnter Salzsäure, wodurch nur der kohlen-saure Kalk beseitigt wird, kann man auch hier zum Ziele gelangen.

Mit Ausnahme der Preß- und Backmischfutter kann man sich im übrigen etwa ein Bild davon machen, ob die auf dem Sackanhänger angegebenen mineralischen Ge-

mengeteile in der richtigen Menge vorhanden sein können oder nicht. Die Höhe der Asche gibt hierüber zumeist keinen eindeutigen Aufschluß. Man kann aber aus einer bestimmten Menge des Mischfutters die mineralischen Anteile mittels Chloroform abtrennen und den Chloroformabsatz nach dem Trocknen zur Wägung bringen.

Die Probe wird wie folgt ausgeführt: Der Apparat (s. Abb.) wird bei geöffnetem Hahn bis etwa $\frac{1}{3}$ des Teils A mit Chloroform gefüllt, 20 g der zu untersuchenden Probe werden hineingegeben. Nach wiederholtem Umrühren läßt man einige Minuten absitzen, schließt den Hahn, nimmt das Reagensglas ab, gießt das Chloroform vorsichtig ab, trocknet den Rückstand im Wasserbade und wägt.

Diese Bestimmung kann zwar niemals den Anspruch auf Genauigkeit haben, sie hat sich aber in vielen Fällen als Hilfsmittel bewährt, um nachzuweisen, daß wesentlich größere Mengen an Knochenanteilen, Kalksalzen usw. vorhanden sind, als sich aus den angegebenen Gemein-teilen erwarten lassen. In besonderen Fällen kann man sich auch verschiedene Gemische herstellen und die Menge des Chloroformrückstandes ermitteln. Auf vorhandenen Zucker und auf einen hohen Sandgehalt ist natürlich Rücksicht zu nehmen.

Der Apparat ist im Handel.

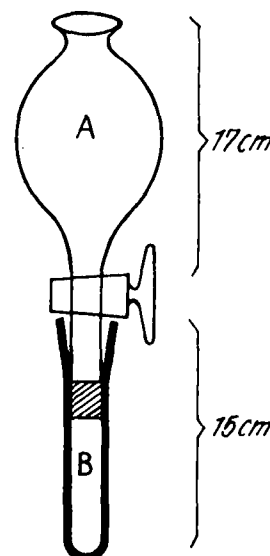
Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren angegeben, das die Auffindung und den Nachweis der Einzelbestandteile in Mischfuttermitteln wesentlich erleichtert.

Bei dem Analysengang ist folgende Reihenfolge zu empfehlen:

1. Siebprobe.
2. Makroskopische Durchmusterung der Siebfraction I.
3. Makroskopische Durchmusterung des Chloroformrückstandes von I.
4. Makroskopische und mikroskopische Prüfung von II.
5. Mikroskopische Prüfung des Chloroformrückstandes von II.
6. Mikroskopische Prüfung von III (Wasserpräparat).
7. Mikroskopische Prüfung der Chloroformaufschwemmung und des Chloroformrückstandes von III.
8. Gegebenenfalls Ermittlung der Menge der durch Chloroform abtrennbaren mineralischen Gemein-teile.
9. Mikroskopische Prüfung des Säure-Laugen-Aufschlusses.

[A. 38.]



Spektralanalytische Bestimmung von Kalium¹⁾

Von Dr. W. SCHUHKNECHT

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des
Physikal.-chemischen Instituts der Universität Leipzig

Eingeg. 10. Juli 1936²⁾

Bei der Ausführung spektralanalytischer Kaliumbestimmungen bedient man sich zurzeit fast ausschließlich der von Lundegårdh entwickelten Arbeitsweise. Die Salzlösung, deren Kaliumgehalt bestimmt werden soll, wird in ein großes Glasgefäß, das Zerstäubergefäß, eingefüllt und mit Hilfe von Preßluft durch eine Spezialdüse fein verstäubt. Durch Zerlegung des von der Flamme emittierten Lichtes und photographische Aufnahme mit einem Spektro-

graphen erhält man ein Spektrogramm der Untersuchungslösung. Der Vergleich der Schwärzung der Kaliumlinien $\lambda = 4044,2/47,2 \text{ Å}$ in diesem Spektrogramm mit der Schwärzung der gleichen Linien in den gleichartig mit Testlösungen aufgenommenen Vergleichsspektrogrammen ergibt den Kaliumgehalt der Probe. Zur Schwärzungsmessung wird ein lichtelektrisches Photometer, z. B. das Spektrallinienphotometer der Firma Zeiss, verwendet.

Bei mittlerem Kaliumgehalt der Probe — 0,05% K_2O und mehr — ist diese Arbeitsweise rasch durchführbar und recht zuverlässig; zur Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen aber sind — wegen Abnahme der Intensität der Kaliumlinien — größere Belichtungszeiten erforderlich, so

¹⁾ Vorgetragen in der Fachgruppe für Analytische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V.D.Ch. in München am 10. Juli 1936.

²⁾ Anm. d. Redaktion: Der Abdruck dieses Beitrages hat sich aus verschiedenen Gründen verzögert, auf welche die Redaktion ohne Einfluß war.