

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

Die Siebfaktion 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 Siebfaktion 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 Getreideschrot 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 kohlensauren 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 Melassemischfuttern werden etwa 20—30 g mit kaltem Wasser übergossen und nach kurzem Stehenlassen 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 kohlensauren Kalk enthalten, ist das Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, da die Trennung keine vollkommene ist. Die Siebung der feinstgemahlenen 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 Gemengeteile. Schwierig gestaltet sich der Nachweis von Fischgräten bei Gegenwart von reichlich Knochenanteilen und viel kohlensaurem Kalk. Durch Behandlung mit stark verdünnter Salzsäure, wodurch nur der kohlensaure 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-

meneteile 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 wählt.

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 Gemengenteilen 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 Siebfaktion 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 abtrennbarer mineralischen Gemengeteile.
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⁾

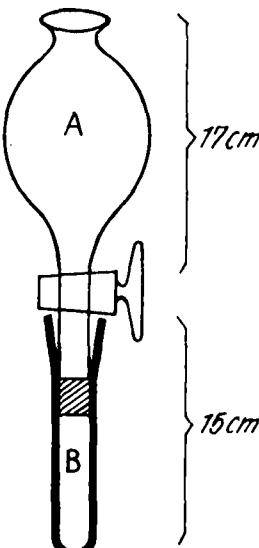
Bei der Ausführung spektralanalytischer Kaliumbestimmungen bedient man sich zurzeit fast ausschließlich der von Lundegårdh entwickelten Arbeitsweise. Die Salzlösung, deren Kaliumgehalt bestimmt werden soll, wird in ein großes Glasgefäß, das Zerstäubergefäß, eingefüllt und mit Hilfe von Preßluft durch 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.

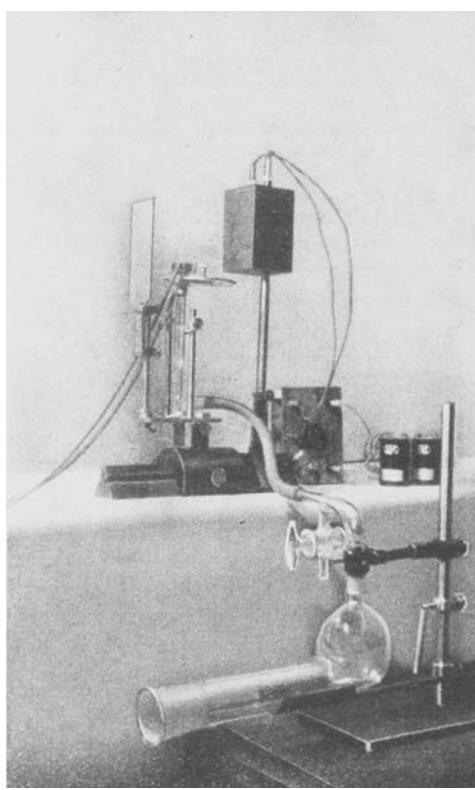
Bei mittlerem Kaliumgehalt der Probe — 0,05% K_2O und mehr — ist diese Arbeitsweise rasch durchführbar und recht zuverlässig; zur Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen aber sind — wegen Abnahme der Intensität der Kaliumlinien — größere Belichtungszeiten erforderlich, so

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.



dass das Verfahren für Serienuntersuchungen etwas unbequem wird. Auch sinkt die Genauigkeit der Analyse mit zunehmender Belichtungszeit, da der Wirkungsgrad der Zerstäuberdüse nicht über längere Zeit völlig konstant bleibt.



Daher sind für die Serienuntersuchung kaliamärmer Lösungen, insbes. für Bodenauszüge, nur sehr lichtstarke u. entsprechend teuere Spektrographen geeignet. Ähnliches gilt auch für die

Wellenlänge $\lambda = 6707,9 \text{ Å}$ (Lithiumlinie) außer den Linien von Kalium, Rubidium und Caesium keine empfindlichen Linien im Flammenpektrum auftreten und von einer Berücksichtigung der beiden letzten Elemente meist abgesehen werden kann.

Die benutzte **Versuchsanordnung** zeigt Abb. 1. Die Untersuchungslösung wird mit der *Lundegårdh*-Einrichtung verstäubt und in üblicher Weise dem Preßluft-Acetylen-Brenner zugeführt, nur ist der Spektrograph ersetzt durch einen Metallbehälter mit Lichteintrittsfenster, hinter welchem sich eine Photozelle befindet. Infolge der Größe des Lichteintrittsfensters, welches $30 \times 30 \text{ mm}$ misst, erreicht man eine gute Ausnutzung der Flamme.

Die wesentlichen Teile der Anordnung sind das als Lichteintrittsfenster dienende Rotfilter und die Photozelle. Das Rotfilter muß nicht nur unterhalb 7000 Å völlig undurch-

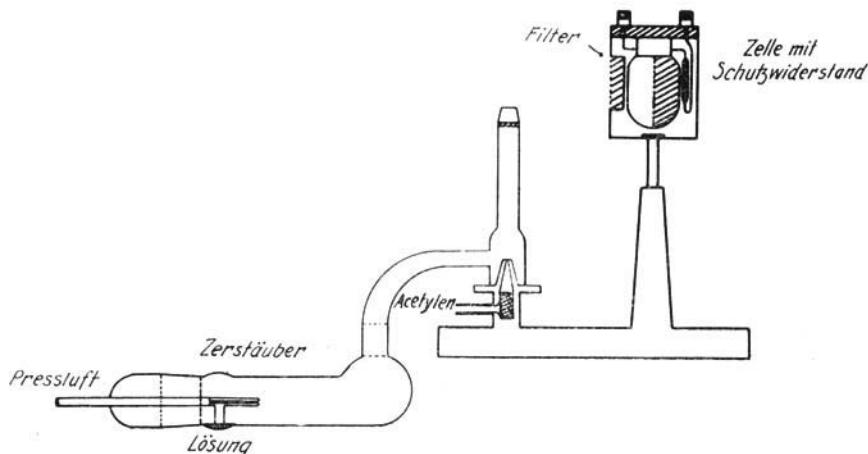


Abb. 1. Versuchsanordnung mit Photozelle.

direkte lichtelektrische Messung des Kaliumgehaltes mit Hilfe von Monochromator und Photozelle, da eine geringe Lichtstärke des Monochromators zwangsläufig zur Steigerung der Empfindlichkeit und damit auch Störanfälligkeit der elektrischen Meßanordnung zwingt³⁾.

In dem Bestreben, auch mit einfacheren Mitteln kleine Kaliunkonzentrationen rasch bestimmen zu können, versuchte ich die Anwendung des Spektrographen zu vermeiden u. statt dessen ein selektives Farbfilter zur Aussonderung der Kaliumlinien anzuwenden⁴⁾. Die meist benutzten blauen Kaliumlinien schieden wegen ihres geringen Wellenlängenunterschiedes von den empfindlichen Linien anderer Elemente von

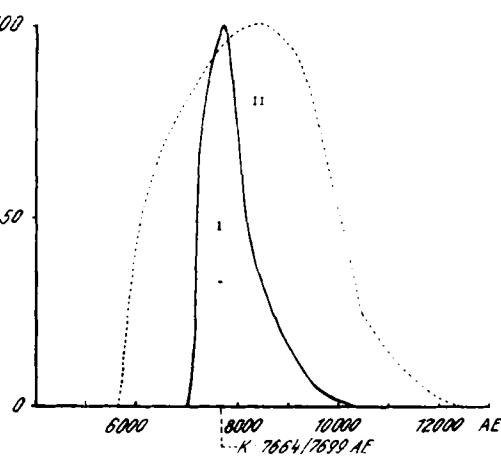


Abb. 2. Durchlässigkeit des Spektralfilters (I) und spektrale Empfindlichkeit der Photozelle (II)

vornherein aus; hingegen schien es aussichtsreich, die sehr intensiven roten Kaliumlinien $\lambda = 7665/7699 \text{ Å}$ mit Hilfe eines selektiven Rotfilters abzutrennen, da oberhalb der

³⁾ Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, 11. Bd., S. 104.

⁴⁾ Derartige Versuche erwähnen auch Jansen, Heyes u. Richter, Z. physik. Chem. Abt. A 174, 291 [1935]; da es ihnen aber nicht gelang, Kalium in Gegenwart von Natrium zu bestimmen, haben sie das Arbeitsprinzip aufgegeben.

Durchlässigkeit sein, sondern soll auch die Wärmestrahlung der Preßluft-Acetylen-Flamme tunlichst von der Photozelle abhalten. Nach verschiedenen Vorversuchen gelang es, durch Kombination der Schott'schen Farbgläser BG 19, RG 8 und BG 3 ein Filter zusammenzustellen, dessen höchste Durchlässigkeit bei etwa 7750 Å liegt und das starke Absorption im Ultrarot zeigt. Durch Aufnahmen von kontinuierlichen und Linienspektren mit und ohne Zwischenschaltung des Filters auf Agfa-Spektral-Total-Platten⁵⁾ wurde die Undurchlässigkeit des Filters unterhalb 7000 Å bewiesen. Die — aus den Meßwerten der Firma Schott u. Gen., Jena, errechnete — Durchlässigkeitskurve des Filters zeigt Abb. 2, in welche auch die Kurve der Spektral-empfindlichkeit der verwendeten Photozelle, einer gasgefüllten Phonopresselze der Firma Pressler, eingezeichnet worden ist.

Bei der elektrischen Einrichtung konnte infolge der hohen Lichtstärke der Anordnung sowie der hohen Empfindlichkeit der Phonopresselze auf die Anwendung subtiler Meßgeräte wie Elektrometer und Verstärkeranordnungen verzichtet werden; ein Spiegelgalvanometer der Firma Ruhstrat, das eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$ bei 1 m Skalenabstand hatte, genügte vollkommen für alle Messungen. In Abb. 3 ist die Schaltung der elektrischen Einrichtung wiedergegeben; von Belang ist das aus dem Dämpfungswiderstand R_1 und zwei gegeneinander geschalteten Elektrolytkondensatoren ($R_1 = 1500 \Omega$, $C = 1200 \mu\text{F}$) bestehende Beruhigungsglied, das rasche Schwankungen des Photostrones stark dämpft. Die Empfindlichkeit der Anordnung ließ sich durch Veränderung der Zellenspannung in weiten Grenzen variieren.

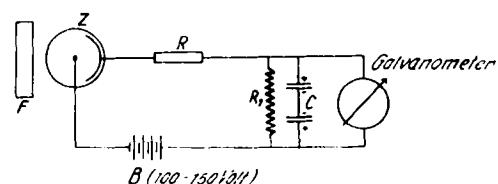


Abb. 3. Schaltungsschema der elektrischen Einrichtung.

In Abb. 3 ist die Schaltung der elektrischen Einrichtung wiedergegeben; von Belang ist das aus dem Dämpfungswiderstand R_1 und zwei gegeneinander geschalteten Elektrolytkondensatoren ($R_1 = 1500 \Omega$, $C = 1200 \mu\text{F}$) bestehende Beruhigungsglied, das rasche Schwankungen des Photostrones stark dämpft. Die Empfindlichkeit der Anordnung ließ sich durch Veränderung der Zellenspannung in weiten Grenzen variieren.

⁵⁾ Die Spektral-Total-Platte ist bis 7200 Å brauchbar. Vgl. K. Weichmann, Agfa-Veröffentlichungen, Bd. IV, S. 83.

Die Prüfung der beschriebenen Apparatur auf ihre Eignung für die Schnellbestimmung von Kalium geschah durch Messungen an KCl-Lösungen bekannten Gehaltes, sowie an Lösungen reiner NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Präparate.

Die Inbetriebnahme der Anordnung erfolgte durch Anzünden des Brenners und Einschalten des Photozellenkreises. Das Zerstäubergefäß wurde zunächst nicht mit Salzlösung, sondern mit destilliertem Wasser beschickt. Sogleich nach dem Anzünden des Brenners floß ein schwacher Photostrom, der auf den durchs Filter gedrungenen Anteil der Ultrarotstrahlung sowie evtl. kontinuierliche Emission der Flamme⁶⁾ zurückzuführen ist und bei den Messungen an Salzlösungen in Abzug gebracht werden muß. Die Messungen an KCl-Lösungen wurden stets erst nach Bestimmung dieser Korrektur ausgeführt⁷⁾.

Wie Abb. 4 zeigt, besteht Linearproportionalität zwischen Kaliumgehalt und Photostrom, je nach den Versuchsbedingungen, besonders dem Preßluft-

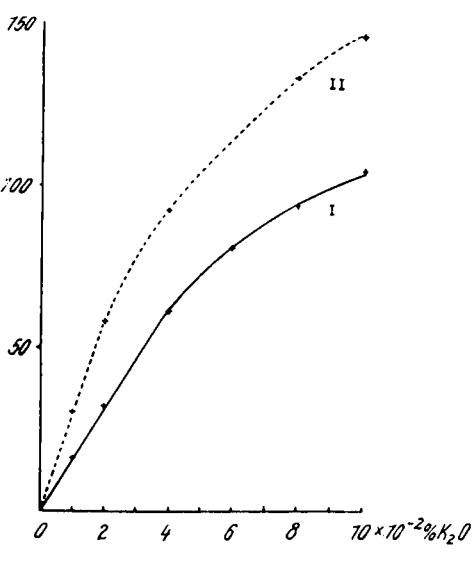


Abb. 4. I = 3 at Preßluftdruck,
II = 4,5 at Preßluftdruck.

druck, in einem größeren oder kleineren Konzentrationsbereich. Für die analytische Arbeit wird man zweckmäßig nur den gradlinigen Teil der Kurven benutzen, also nur bei kleinem Kaliumgehalt der Probe mit hohem Preßluftdruck arbeiten. Die aus der Abbildung ersichtliche Abnahme der Empfindlichkeit mit steigender Konzentration ist auf Selbstumkehr der verwendeten Kaliumlinien zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Untersuchung einer Anzahl kalihaltiger Lösungen, die — wie oben beschrieben — durch

⁶⁾ Eine schlecht entleuchtete Flamme emittiert ein starkes kontinuierliches Spektrum, gibt also stärkeren Photostrom.

⁷⁾ Bei einer Empfindlichkeit von 150 Skalenteilen/0,01% K₂O betrug die Korrektur 9 Skalenteile.

Tabelle 1.

Lichtelektrische Bestimmung von Kalium.

Gegeben:	Gefunden:	Δ in %	Gegeben:	Gefunden:	Δ in %
% K ₂ O	% K ₂ O		% K ₂ O	% K ₂ O	
0,0400	0,0390	-2,5%	0,0120	0,0123	+2,5%
0,0400	0,0392	-2,0%	0,0120	0,0117	-2,5%
0,0200	0,0198	-1,0%	0,0080	0,0076	-5,0%
0,0200	0,0192	-4,0%	0,0080	0,0072	-10,0%
0,0200	0,0200	-0,0%	0,0060	0,0058	-3,3%
0,0200	0,0202	+1,0%	0,0040	0,0038	-5,0%
0,0200	0,0204	+2,0%	0,0040	0,0042	+5,0%
0,0160	0,0155	-3,1%	0,0020	0,00205	+2,5%
0,0160	0,0157	-1,9%	0,0010	0,00109	+9,0%
0,0160	0,0164	+2,5%			

Vergleichsmessung von Testlösung und unbekannter Lösung ausgeführt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erreichte Genaugkeit kann — im Hinblick auf die geringen Kaliumkonzentrationen — als befriedigend bezeichnet werden. Die größeren Schwankungen bei kleinsten Kaliumkonzentrationen beruhen nicht auf einer Inkonsistenz der Korrektur, sondern auf der größeren Störanfälligkeit der Anordnung bei der dann erforderlichen Erhöhung von Zellenspannung und Preßluftdruck. Die Ausführung einer Analyse dauert etwa 2 min.

Weiterhin wurde durch Untersuchung 1%iger Lösungen von reinstem NaCl, MgCl₂ und CaCl₂ geprüft, ob durch diese Kationen Störungen — z. B. durch Emission im Ultrarot⁸⁾ — auftreten können. Der hierbei beobachtete Photostrom war jedoch so schwach, daß eine Störung der Kaliumbestimmung bei mäßigen Konzentrationen dieser Kationen ausgeschlossen erscheint. Auch führte die Analyse der Mischlösungen von KCl mit NaCl bzw. CaCl₂ — (0,01% K₂O; 1% Na₂O) bzw. (0,01% K₂O; 0,2% CaO) — zu brauchbaren Ergebnissen.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches, spektralcolorimetrisches Schnellverfahren beschrieben, welches die Bestimmung von Kalium in kaliarmen Lösungen in Gegenwart von Calcium und Natrium gestattet. Es ist geplant, das Verfahren in größerem Ausmaße auf kompliziertere Mischlösungen anzuwenden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Böttger für die stete Förderung dieser Untersuchung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Firma Carl Zeiss, Jena, für die Überlassung von Apparaten zu danken.

⁸⁾ Vgl. Jansen, Heyes u. Richter, a. a. O.

[A. 24.]

Über ein außerordentlich einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kalium auf photometrischem Wege

Von Prof. Dr. S. GOY

Direktor des Untersuchungsamtes der Landesbauernschaft, Königsberg (Pr.)

Eingeeg. 18. März 1937

Das Fehlen eines wirklich einfachen, bequem und rasch durchführbaren Verfahrens zur serienmäßigen Kaliumbestimmung brachte mich auf den Gedanken, die altgebrauchte Flammenreaktion auch zur quantitativen Bestimmung des Kaliums zu benutzen.

Zur Klärung der Frage, ob ein einfacher und reproduzierbarer Zusammenhang zwischen der Flammenhelligkeit und der in die Flamme gebrachten Kalium-Menge besteht, wurden von der Firma Carl Zeiss, Jena, auf meine Veranlassung Vorversuche angestellt. Zur Erzeugung der Flamme diente ein Acetylen-Luft-Brenner mit Zerstäuber nach Lundegårdh. Die Helligkeit der Flamme wurde mit dem Pulsrich-Photometer unter Verwendung eines Spezial-Rotfilters gemessen. Dieses Filter diente zur Isolierung des Kaliumdubletts 7665/7699 Å.

Die Vorversuche haben ergeben, daß zwischen der Flammenhelligkeit und der Konzentration der Lösungen, die in der Flamme zerstäubt wurden, gut reproduzierbarer, beinahe linearer Zusammenhang besteht. Bei der flammenphotometrischen Kaliumbestimmung in einem größeren Konzentrationsbereich muß daher eine Eichkurve verwendet werden. Bei der flammenphotometrischen Kaliumbestimmung in der Asche von Roggenkörnern, deren K-Gehalt zuvor chemisch bestimmt worden war, ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung beider Bestimmungsarten. Die niedrigste Konzentration, die sich durch visuelle Flammenphotometrie noch ohne Schwierigkeiten feststellen läßt, ist 0,002 molar. Mit steigender Konzentration nimmt die Empfindlichkeit der Flammenreaktion ab, bei einer Konzentration von 0,01 Mol/l