

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 gedungenen Anteil

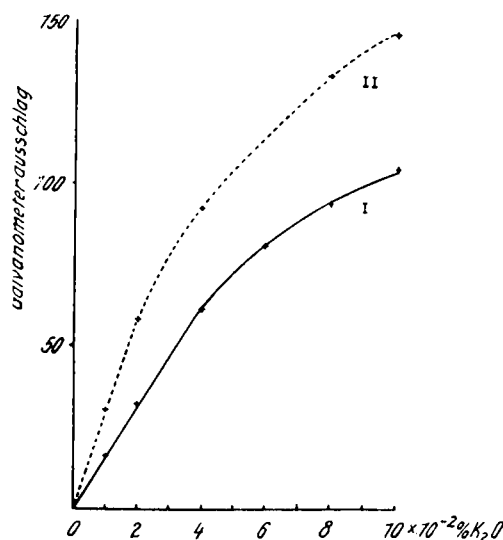


Abb. 4. I = 3 at Preßluftdruck,
II = 4,5 at Preßluftdruck.

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-

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 Genauigkeit kann — im Hinblick auf die geringen Kaliumkonzentrationen — als befriedigend bezeichnet werden. Die größeren Schwankungen bei kleinsten Kaliumkonzentrationen beruhen nicht auf einer Inkonstanz 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.)

Eingeg. 18. März 1937

Das Fehlen eines wirklich einfachen, bequem und rasch durchführbaren Verfahrens zur serienmäßigen Kaliumbestimmung brachte mich auf den Gedanken, die alt-hergebrachte 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 Pulfrich-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

entsprechen einer Konzentration von 0,001 Mol/l 2,1 Skalentteile; bei einer Konzentration von 0,045 Mol/l nur noch 1,1 Skalentteile. Bei niedrigen Konzentrationen wird die visuelle Messung zweckmäßig durch die lichtelektrische ersetzt. Die K-Bestimmung läßt sich dann bis herunter zu 2×10^{-4} molaren Lösungen ausdehnen¹⁾.

Der Zeit- und Arbeitsaufwand für die Analyse ist denkbar gering, zumal nur einige Kubikzentimeter für eine Bestimmung gebraucht werden, so daß sich wohl auf allen Spezialgebieten, wie in allen Fällen, namentlich bei Massenanalysen, die günstigste Konzentration herbeiführen läßt. Besonders günstig trifft das für die *Neubauer*-Analyse zu; die Aschemengen enthalten gerade bei den dort verwendeten Mengen pflanzlichen Ausgangsmaterials die günstigsten Mengen Kali, so daß vielleicht in dieser Bestimmung die *Neubauer*-Methode die anderen Bodenuntersuchungsmethoden schlagen wird. Auch die Düngemittelanalyse dürfte auf diesem Wege ausführbar sein.

Es fragt sich weiterhin, wieweit diese Methode verwendbar ist bei Anwesenheit anderer Stoffe bzw. Elemente. Zunächst ist jede Lösung, z. B. in Salzsäure, Ammoniak oder Salpetersäure anwendbar. Letzteres ist besonders wichtig, weil man dann in derselben Lösung auch die Phosphorsäure auf colorimetrischem Wege mit dem *Pulfrich*-Photometer bestimmen kann, allerdings muß dafür die Kieselsäure aus der Phosphorsäurelösung entfernt werden. Ferner stören auch diejenigen Elemente nicht, die in der Flamme nicht zum Leuchten angeregt werden, sowie alle die, die keine Spektrallinien im Roten unterhalb 6400 Å geben. Von den Stoffen, die stören können, kommen i. allg. nur Calcium,

¹⁾ Vgl. hierzu *Schuhknecht*, „Spektralanalyt. Best. von Kalium“ diese Ztschr. 50, 299 [1937].

Natrium und Eisen in Betracht. Es besteht aber begründete Aussicht, durch zweckmäßige Wahl des Filters die Störung durch diese Elemente noch weiter herabzusetzen, als es mit dem bisher verwendeten Rotglas bereits geschehen ist, so daß, abgesehen vielleicht von den seltenen Alkalimetallen Rubidium und Lithium, die praktisch nicht in Frage kommen, jede beliebige Lösung ohne weitere chemische Vorbehandlung direkt in die Flamme gesprüht werden kann. Da es auf die Art des Lösungsmittels, z. B. bei Pflanzenasche, nicht ankommt, ist auch bei organischen Stoffen die nasse Veraschung einfacher und sicherer als die trockne Verbrennung; außerdem werden Kaliumverluste durch versehentliches, allzu starkes Glühen mit Sicherheit vermieden. Bei Anwendung von Salpetersäure wird man nur mit der Platindüse, nicht mit der Silberdüse des Zerstäubers arbeiten müssen.

Die neue Methode führt in analytisches Neuland und erschließt dabei ein großes analytisches Anwendungsgebiet, nämlich die flammenphotometrische Bestimmung aller jener Elemente, die in der Flamme angeregt werden und von denen sich eine geeignete Spektrallinie durch die Auswahl geeigneter Filter so isolieren läßt, daß die noch vorhandenen Lösungsgenossen nicht stören. Das *Pulfrich*-Photometer erhält ein neues großes Anwendungsgebiet, das der Erzeugungsschlacht und dem Vierjahresplan auf dem Gebiete der Ernährungserzeugung für Menschen und Tiere von großem Nutzen sein wird.

Der Firma Zeiss schulde ich Dank dafür, daß sie so bereit war, mit mir zusammenzuarbeiten, wodurch das dringende Problem der Schaffung einer allereinfachsten Kaliumbestimmung der Lösung entgegengeführt wurde.

[A. 43.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Technische Hochschule Karlsruhe i. B.

Gemeinsames Colloquium für Grundlagen und Technik der Lebensmittelfrischhaltung am 22. Januar 1937.

Leitung: Prof. R. Plank, Prof. W. Schwartz und Prof. K. Täufel.

F. F. Nord, Berlin: „Gefrier Veränderungen im tierischen und pflanzlichen Gewebe unter besonderer Berücksichtigung der Lebensmittellagerung“¹⁾.

Iyophile und auch lyophobe Biokolloide erleiden unter dem Einfluß des Frostes eine irreversible Desaggregation-Aggregation ihrer Teilchen entsprechend der Konzentration der Lösungen²⁾. Diese Beobachtung trifft sowohl für chemisch einheitliche als auch solche Substanzen zu, die unter Anwendung der Ultrazentrifugentechnik vielleicht noch verschiedene Sedimentationsgeschwindigkeiten ihrer Teilchen erkennen lassen würden. Aus den u. a. mitgeteilten, sehr genauen Diffusionsmessungen an solchen Substanzen geht einwandfrei hervor, daß, ohne daß sie eine chemische Veränderung erlitten haben, die Errechnung verschiedener Teilchengrößen, entsprechend der Vorbehandlung, möglich ist. Die Ermittlung von Molekulargewichten auf dieser Grundlage³⁾ muß daher dieser Feststellung entsprechend gewertet werden.

Nachdem kürzlich festgestellt wurde, daß der Polyvinylalkohol mit Hilfe eines besonderen Enzymsystems unter Kohlensäureentbindung dehydriert werden kann, war es selbstverständlich, die Koordinierung der biochemischen Umwandlung durch Kryolyse, Messung der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. Bestimmung des röntgenographischen Verhaltens an diesem wichtigen synthetischen Stoff vorzunehmen. Auf

Grund der Übereinstimmung der Befunde der nebeneinandergeschalteten Methoden ist aus den Versuchen zu schließen, daß die biochemische Umwandlung nicht zu kleineren Spaltstücken führt. Man darf sich also vorstellen, daß weder Moleküle mit wesentlich veränderter Struktur bzw. Kettenlänge entstanden sind noch Micellen mit merklich verringerter Molekülzahl. Der enzymatische Angriff setzt offenbar bei den Molekülen an den Kettenenden ein.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Sitzung der Berliner Bezirksgruppe, 19. Februar 1937.

Vorsitzender: Prof. Korn.

Dr.-Ing. H. Reß, Ravensburg: „Fortschritte der Grobstoffaufbereitung bei der Herstellung des Holzschliffes.“

Aufgabe der Raffineure ist, den bei der Holzschliffherstellung in einer Menge von etwa 5–25% anfallenden, unbrauchbaren Grobstoff durch einen Mahlungsprozeß mit möglichst geringem Kraftaufwand in einen verwendbaren Feinstoff umzuwandeln. Vortr. gibt an Hand von Lichtbildern einen Überblick über Neuerungen im Bau und in der Arbeitsweise von Raffineuren und vergleicht insbesondere auf Grund eigener, in der München-Dachauer Papierfabrik durchgeführter Versuche den Horizontalraffineur, System *Nacke*, und den modernen Vertikalraffineur, System *Escher-Wyß*, in bezug auf Veredelungsleistung, spezifischen Kraftverbrauch und Eigenschaften des Raffineurstoffes. Die Vorteile des neuen Vertikalraffineurs sind: 1. Eine weit größere Mahlgradsteigerung des Raffineurstoffes, damit also eine höhere Veredelungsleistung als die der bisherigen Raffineurtypen; 2. ein beträchtlich geringerer spezifischer Kraftverbrauch und 3. die Erzielung eines praktisch splitterfreien Stoffes. Die durch den Vertikalraffineur ermöglichte beliebig hohe Mahlgradsteigerung gegenüber einer nur äußerst beschränkten Steigerung beim *Nacke*-Raffineur wirkt sich in doppelter Weise auf die Gesamtherstellung des Holzschliffes aus: 1. Die Umlaufmenge des Raffineurstoffes wird

¹⁾ Vgl. *R. Heiß*, „Untersuchungen über das Gefrieren von Lebensmitteln“, diese Ztschr. 49, 17 [1936]; *F. F. Nord* u. *F. E. M. Lange*, Kryolyse, Diffusion und Teilchengröße, ebenda 48, 419 [1935].

²⁾ *F. F. Nord* u. *F. E. M. Lange*, *Biochemical J.* 218, 144 [1935].

³⁾ Vgl. *Graßmann*, diese Ztschr. 50, 68 [1937].