

Analytisch-technische Untersuchungen

Flammenphotometrische Kaliumbestimmung

Von Dr. W. LEHMANN, Thüringische Landwirtschaftliche Versuchsstation, Jena. Leiter: Prof. Dr. F. Scheffer
Eingelegt 1. August 1938

Die große Bedeutung, die eine einfache Kaliumbestimmungsmethode für die schnelle Ermittlung des Kaliumgehaltes in Pflanzenaschen, Düngemitteln u. s. f. besitzt, veranlaßte uns, die in dieser Zeitschrift von W. Schuhknecht¹⁾ und von S. Goy²⁾ beschriebenen Kaliumbestimmungsmethoden auf photometrischem Wege auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Der Firma Carl Zeiss, Jena, die uns nicht nur die notwendigen Apparaturen zur Verfügung stellte, sondern uns auch zu jeder Zeit bei diesen Untersuchungen unterstützte, sind wir zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Bei beiden Verfahren wird mit Hilfe eines Glaszerstäubers die auf ihren Kaligehalt zu untersuchende Lösung in eine aus Acetylendruckluft erzeugte Flamme zerstäubt. Während nach Goy die Intensität der beiden Kaliumlinien 7665/7699 Å mit dem Stufenphotometer nach Pulfrich bestimmt wird, mißt Schuhknecht diese Intensität mit einer Gaszelle. Als Meßgerät dient ein empfindliches Spiegelgalvanometer der Firma Ruhstrat. Zur Isolierung der beiden vorhin erwähnten Kaliumlinien diente bei beiden Verfahren ein Rotfilter der Firma Schott & Gen., Jena. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden Lösungen mit bekanntem K₂O-Gehalt, und zwar KCl, K₂SO₄ und KHPO₄, herangezogen. Ein Einfluß des Anions konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Der günstigste Meßbereich für die zu untersuchende Kaliumkonzentration liegt bei 15–75 mg je 100 cm³. Doch kann man mit hinreichender Genauigkeit Kaliumkonzentrationen bis zu 125 mg in 100 cm³ ermitteln; und wie Vorversuche der Firma Zeiss gezeigt haben, gelingt es noch, Konzentrationen bis zu 0,05 mg je 100 cm³ mit genügender Genauigkeit bei Benutzung eines empfindlicheren Spiegelgalvanometers zu bestimmen.

Schon bei der Aufstellung der Eichkurve und der Bestimmung des Kaliumgehaltes in reinen Lösungen stellte sich grundsätzlich die Brauchbarkeit beider Verfahren heraus. Allerdings mußte dem objektiven Meßverfahren nach Schuhknecht in jeder Weise gegenüber der subjektiven Bestimmung der Flammintensität mit dem Stufenphotometer nach Goy der Vorzug gegeben werden. Infolge der geringen Lichtintensität durch die Benutzung eines Rotfilters ist die Ablesung der Photometerwerte sehr erschwert und damit auch die Genauigkeit dieses Meßverfahrens verhältnismäßig gering, so daß wir zugunsten des wesentlich genaueren ergebenden flammenphotometrischen Kaliumbestimmungsverfahrens nach Schuhknecht auf die Untersuchung nach Goy verzichten konnten.

Zur Bestimmung des mittleren Fehlers der Einzelmessung³⁾ haben wir an 3 verschiedenen reinen Kaliumchloridlösungen von 41 mg, 77 mg und 116 mg K₂O in 100 cm³ den Kaliumgehalt flammenphotometrisch ermittelt. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 1.
Bestimmung des mittleren Fehlers der Einzelmessung.

Gegeben K ₂ O in mg	Gefunden K ₂ O in mg Mittelwerte	Zahl der Einzel-messungen	Mittlerer Fehler der Einzel-messung m	in %
41	41	40	±0,577	1,44
77	77	55	±0,544	0,99
116	116	55	±0,933	1,70

¹⁾ W. Schuhknecht, diese Ztschr. 50, 299 [1937].

²⁾ S. Goy, ebenda, S. 301.

³⁾ H. Kaiser, Z. techn. Physik 17, 227 [1936].

In einer großen Anzahl von Pflanzenaschen haben wir dann den Kaliumgehalt nach den üblichen gewichtsanalytischen Verfahren (bei einigen als Kaliumperchlorat, bei anderen als Kaliumplatinchlorid mit anschließender Reduktion zu Platin) bestimmt, und mit dem nach Schuhknecht ermittelten Kaliumwert verglichen. Die Übereinstimmung dieser 285 Pflanzenaschen von jungen Roggenschädlern war, wie die Tabelle 2 zeigt, als gut zu bezeichnen.

Tabelle 2.
Übereinstimmung der Kaliwerte bei 285 Pflanzenaschen gewichtsanalytisch und flammenphotometrisch bestimmt.

Abweichung % der untersuchten Proben			
0 mg	1 mg	2 mg	3 mg
21	41	21	17

Es muß hier allerdings erwähnt werden, daß wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Lösung der Pflanzenaschen die gewichtsanalytische Bestimmung nur einmal ausgeführt werden konnte, so daß die in diesem Verfahren liegenden Fehler und Fehlermöglichkeiten darin eingeschlossen sind, während bei der flammenphotometrischen Bestimmung kaum ein zufälliger Fehler unterlaufen kann. Bei von uns durchgeföhrten Nachprüfungen der Perchloratwerte zeigte sich stets die größere Sicherheit des flammenphotometrischen Verfahrens. Wir waren nicht in allen Fällen in der Lage, diese Nachprüfung vorzunehmen.

Da bei diesen Pflanzenaschen störende Kationen, wie z. B. Calcium und Natrium, nur in geringem Maße vorhanden waren, konnte auch ein störender Einfluß dieser Kationen nicht beobachtet werden. Um aber dieser Frage etwas näher zu treten, wurden noch einige landwirtschaftliche Stoffe (wie Heu, Stroh, Kleie, Rübenschrot u. s. f.) mit stark wechselndem Kalk- und Natriumgehalt untersucht, um den Einfluß höherer Calcium- und Natriummengen in der Untersuchungslösung zu ermitteln. Da die Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren ebenfalls wieder als gut zu bezeichnen war, können diese die Flamme färbenden Elemente auf die Bestimmung des Kaliums keinen Einfluß ausüben. Als Beispiel zeigen wir in Tabelle 3 bei 12 Heuproben die Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren.

Tabelle 3.
K₂O-Bestimmung in verschiedenen Heuproben nach Schuhknecht und mit Perchlorsäure.

	P ₂ O ₅ %	CaO %	K ₂ O als KClO ₄ %	K ₂ O nach Schuhknecht %
1	0,86	1,14	2,85	3,00
2	0,96	1,34	3,08	3,04
3	0,93	1,46	2,68	2,72
4	0,98	1,43	2,88	2,88
5	1,00	1,42	3,00	3,12
6	1,04	1,18	3,05	2,96
7	0,87	1,25	2,65	2,68
8	0,89	1,22	2,31	2,32
9	0,94	1,12	2,45	2,24
10	0,92	1,03	2,57	2,48
11	—	—	2,09	2,00
12	—	—	2,91	2,64

Die größte Abweichung zwischen beiden Verfahren beträgt bei diesen Heuernten 0,25% der ermittelten Kaliumwerte, immerhin noch eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man bedenkt, daß die beiden Bestimmungen in getrennt veraschten Proben vorgenommen worden sind. Der Kalkgehalt hat demnach die Bestimmung in keiner Weise beeinflußt, und wie wir weiterhin feststellen konnten, darf in der zu untersuchenden Lösung die Kalk- bzw. die Natriumkonzentration dieselbe Größenordnung des Kaligehaltes erreichen, ohne daß sich ein störender Einfluß bemerkbar macht. Erst darüber hinaus muß der Kalk durch Fällung mit Ammonoxalat entfernt werden, bevor die Lösung photometriert werden kann. Es muß hier erwähnt werden, daß von allen von uns untersuchten Elementen nur das Bariumion, das sehr häufig zur Fällung der Sulfate verwandt wird und sich daher in der zu photometrierenden Lösung befinden kann, schon in sehr geringer Konzentration trotz des Rotfilters die Photozelle anregt und daher unbedingt entfernt werden muß.

Weiterhin untersuchten wir verschiedene kalihaltige Düngemittel nach beiden Verfahren (wie Nitrophoska, Amm.-Sup.-Ka. und Kalidüngesalze). Wenn auch hier die Übereinstimmung befriedigend war und sicherlich in vielen Fällen ausreicht, so kann doch für die Untersuchung dieser Stoffe das gewichtsanalytische Verfahren nicht entbehrt werden. Wegen der notwendigen Verdünnung (in 100 cm³ der zu photometrierenden Lösung darf der Kaligehalt rund 100 mg nicht überschreiten) muß mit einem großen Umrechnungsfaktor gearbeitet werden, so daß die Genauigkeit einer Bestimmung des Kaligehaltes bei Nitrophoska mit rund 21% K₂O bis zu 0,8% schwanken

kann. Bei den Kalidüngesalzen mit 40% Kali und noch mehr kann die Differenz sogar bis zu 2% betragen. Bei Amm.-Sup.-Ka. mit 9% Kaligehalt liegen entsprechend die Verhältnisse etwas günstiger.

Zusammenfassung.

Die von *W. Schuhknecht* beschriebene flammenphotometrische Kaliumbestimmung kann in sehr vielen Fällen die übliche gewichtsanalytische Bestimmung dieses Elementes vollkommen ersetzen. Da die Bestimmung in der Lösung direkt vorgenommen werden kann, ist diese neue Bestimmungsmethode den alten gewichtsanalytischen Verfahren erheblich überlegen, zumal sie höchstens 2 min beansprucht. Eine Beeinflussung der Flammenfärbung durch Calcium- und Natriumionen bei Verwendung des entsprechenden Rotfilters findet in gewissen Grenzen nicht statt. Wir konnten feststellen, daß von den bisher von uns untersuchten Elementen nur das Bariumion die Photozelle anregt, einen größeren Ausschlag des Spiegelgalvanometers bewirkt und deshalb unbedingt aus der Lösung entfernt werden muß.

Da sicherlich dieses Bestimmungsverfahren auch auf die Ermittlung von Calcium- und Natriumionen bei Verwendung entsprechender Filter (derartige Filter sind in Vorbereitung) ausgedehnt werden kann, wäre es sehr zu begrüßen, wenn auch von anderer Seite und in anderen Stoffen die flammenphotometrische Bestimmungsmethode auf ihre Brauchbarkeit geprüft würde, damit sie bald den ihr gebührenden Platz in der analytischen Chemie zugewiesen bekommen kann. [A. 72.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

XII. Internationaler Gartenbaukongreß. Berlin, 12. bis 17. August 1938.

Vorsitzender: Reichsminister R. W. Darré.

Geschäftsführender Vorsitzender: J. Boettner,
Frankfurt a. d. O.

Die Beteiligung an dem Kongreß, der in 20 Sektionen¹⁾ tagte, war sehr stark. 50 ausländische Staaten hatten zahlreiche Vertreter entsandt. Aus der großen Reihe der zusammenfassenden Vorträge und der Kurzberichte, die naturgemäß zumeist die Chemie nicht oder nur wenig berühren, sei folgender Ausschnitt wiedergegeben:

Sektion II. Gemüsebau.

Prof. Dr. M. Górski, Warschau (Polen): „Düngung und wirtschaftliche Fragen.“

Die Ausdehnung des Gemüsebaues ist in der letzten Zeit so groß geworden, daß die richtige Düngung des Gemüses schon in vielen Ländern eine wichtige volkswirtschaftliche Frage geworden ist. Der Nährstoffentzug und auch der Verlauf der Nährstoffaufnahme ist ziemlich gut bearbeitet. Man muß aber dem besonderen Düngungsbedarf verschiedener Gemüsepflanzen noch nachgehen. Darüber, daß die Anwendung der Mineraldüngung beim Gemüsebau eine Notwendigkeit ist, sind alle Berichterstatter einig. Es wäre aber nützlich, den Einfluß verschiedener mineralischer Dünger auf die Reife der

¹⁾ I. Obstbau; II. Gemüsebau; III. Blumen- und Zierpflanzenbau; IV. Gärtnerischer Samenbau; V. Baumschulen, VI. Tropischer und subtropischer Obstbau; VII. Nomenklatur; VIII. Pflanzenschutz; IX. Duft- und Heilpflanzen; X. Lagerung und Vorratshaltung von Obst und Gemüse; XI. Be- und Verarbeitung von Obst und Gemüse; XII. Obst und Gemüse in Ernährung und Heilkunde; XIII. Kleingarten- und Kleinsiedlungswesen; XIV. Gartengestaltung; XV. Ausbildungswesen; XVI. Erzeugung und Marktordnung; XVII. Pflanzenphysiologische Sonderfragen; XVIII. Technik und Gartenbau; XIX. Blumenschmuck und Blumenabsatz; XX. Versicherungsprobleme im Gartenbau.

Gemüsepflanzen und die Auswahl der Stickstoffdüngung näher kennenzulernen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Spurenelemente in der Düngung der Gemüsepflanzen. Stickstoff- und Kali-Mangelscheinungen sind ziemlich leicht zu erkennen, nicht aber der Phosphorsäuremangel. Der Einfluß der Düngung auf die Güte der Gemüsepflanzen ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Es hat sich gezeigt, daß die mineralische Düngung ohne schädliche Wirkung auf die Güte und den Nährwert des Gemüses ist.

Dr. Reinhold, Pillnitz: „Die Beurteilung der Mineraldüngungsbedürftigkeit im Gemüsebau.“

Die Beurteilung der Mineraldüngungsbedürftigkeit ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten in der Landbauwissenschaft gewesen und nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangt. Die Ergebnisse sind jedoch nicht immer auf den Gemüsebau übertragbar gewesen, und zwar um so schlechter, je intensiver die Betriebsweise war. Dies gilt vor allem hinsichtlich des Gemüsebaus unter Glas, da hier die Nährstoffansprüche die des Ackerbaus um ein Mehrfaches übertrafen. So ist es erklärlich, daß man Mittel suchte, um die bewährten landwirtschaftlichen Verfahren auch im intensiven Gemüsebau anzuwenden. Nachdem Erfahrungen hierüber gesammelt sind, wird es Aufgabe der Wissenschaft sein, entsprechende Richtlinien aufzustellen. Die allgemeine Bedeutung der Mineraldüngeranwendung im Gemüsebau erhellt daraus, daß die geringen organischen Düngermengen, welche die oft Viehlosen Gemüsebaubetriebe aufzuwenden in der Lage sind, nicht ausreichen, um den Nährstoffbedarf zu decken. Mineraldünger muß somit zur Ergänzung zusätzlich angewendet werden. Dieser Mineraldüngeraufwand erfolgte bisher entweder gefühlsmäßig oder in den letzten 15 Jahren entsprechend den in wissenschaftlichen Arbeiten ermittelten Nährstoffzugszahlen. Beides ist aber oft falsch und kann zu Mißerfolgen führen. Untersuchungsanstalten wurden bislang vom Gemüse-