

nicht erfaßt und gelangt dann z. T. meist bis in die Endlösung. In diesem Falle schließt man deshalb am besten mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf, nimmt mit kalter verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf, führt anschließend, ohne die Lösung vorher zu erwärmen, sogleich die Fällung nach Ziffer 4 und erst dann Operation 2 und 3 durch.

Sonderfall c. Ist die Endlösung von Operation 6 gelb gefärbt, so enthält sie Chromat. Ist der Gehalt geringer als etwa 0,5 mg Cr in 10 cm<sup>3</sup>, so kann man den Be-Gehalt in üblicher Weise ermitteln, wenn man den Vergleichslösungen vor der Chinalizarin-Zugabe so viel Chromat-Lösung zusetzt, daß ihre Gelbfärbung gleich stark ist; eine genauere Bestimmung des Cr-Gehaltes ist nicht erforderlich. Liegt mehr Chromat vor, so säuert man die Endlösung von Ziffer 6 an und wiederholt nach  $\text{FeCl}_3$ -Zusatz die Ammoniak-Fällung 5 und die Ätznatron-Schmelze 6. Ist von vornherein bekannt, daß die Analysenprobe > 0,5 mg Chrom enthält, so ist es einfacher, das Chrom vor der Ammoniak-Fällung (Ziffer 5) zur 6wertigen Stufe zu oxydieren<sup>19)</sup>.

Sonderfall d. Ist die Menge des Hydroxyd-Niederschlags bei 5 sehr beträchtlich (dies kommt sehr selten vor, z. B. wenn viel Zirkonium, Thorium, Uran usw. zugegen sind), so genügen bei der Ätznatron-Schmelze 0,4 g NaOH nicht zur Durchtränkung des ganzen Niederschlags. Man schmilzt dann mit einer größeren NaOH-Menge und neutralisiert im Filtrat den Überschuß mit Salzsäure. Bereitet das Aufweichen und Auswaschen einer solchen vergrößerten Schmelzmasse mit nur 25 cm<sup>3</sup> Eis bzw. Wasser Schwierigkeiten, so kann man zu einem größeren Volumen lösen und dann wie bei c nach  $\text{FeCl}_3$ -Zusatz die Ammoniak-Fällung und die Ätznatron-Schmelze wiederholen.

mente, die die Be-Bestimmung stören könnten. Die Ergebnisse beweisen in jedem Falle, daß einerseits diese Elemente in einer Be-freien Mischung keinen Be-Gehalt vortäuschen, andererseits zugefügte kleine Be-Mengen innerhalb der Fehlengrenze wiedergefunden wurden; nur in zwei extremen Fällen (Tab. 1, Versuch Nr. 9, wo der Rückstand bei der NaOH-Schmelze 500 mg betrug und die Operationen 5 und 6 wiederholt wurden, und Nr. 11 mit hohem Chrom-Gehalt) war ein geringer Be-Verlust zu bemerken.

Zu einer weiteren Kontrolle, ob von den abgetrennten Produkten Beryllium festgehalten wird, wurde bei Versuch Nr. 4 der Tab. 1 der Rückstand der NaOH-Schmelze nochmals mit NaOH geschmolzen und mit Eis extrahiert; in der Lösung ließ sich kein Be mehr nachweisen (< 5  $\gamma$  BeO). Entsprechend wurde bei Versuch Nr. 2 der Tab. 1 sowie bei 10 Analysen von Mineralien der  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag nochmals umgefällt. Im Filtrat fand man nur in 2 Fällen der Mineralanalysen noch geringe Be-Mengen; bei diesen beiden, noch ohne umfangreiche Erfahrung ausgeführten Analysen war aber der  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag nur wenige Male ausgewaschen worden. Bei nachhaltigerem Auswaschen erwies sich der Niederschlag stets, insbes. auch bei Versuch Nr. 2, mit 50 000-fachem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß, als Be-frei (< 5  $\gamma$  BeO). Daß andere Autoren<sup>11)</sup> unvollkommene Abtrennung des Berylliums bei dieser Fällung beobachteten, dürfte wenigstens teilweise darauf

Versuch Nr.	Arbeits- vorschriften Teile Nr.	Mischung von				Gefunden $\gamma$ BeO <sup>1)</sup>
		mg $\text{Al}_2\text{O}_3$	mg $\text{TiO}_2$	+ mg von		
1	4, 5, 6, 7	3000	180	2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$		0
2	4, 5, 6, 7	3000	180	2 $\text{Fe}_2\text{O}_3$		60
3	5, 6, 7	—	—	10 Ytterdoxyde, 10 Ceriterdoxyde, 10 $\text{ZrO}_2$ , 1 $\text{CoO}$ , 1 $\text{NiO}$ , 1 $\text{MnO}$ , 10 $\text{H}_3\text{PO}_4$		< 5
4	5, 6, 7	—	—	wie Nr. 3		50
5	5, 6, 7	—	—	wie Nr. 3 + 15 $\text{MgO}$		0
6	5, 6, 7	—	—	100 $\text{Li}_2\text{O}$ , 100 $\text{CaO}$ , 100 $\text{SrO}$ , 100 $\text{BaO}$ , 10 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 100 Ytterdoxyde, 50 Ceriterdoxyde, 100 $\text{ZrO}_2$ , 100 $\text{ThO}_2$ , 10 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 10 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 100 $\text{MnO}$ , 10 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 100 $\text{CoO}$ , 100 $\text{NiO}$ , 10 $\text{Ti}_2\text{O}$		< 5
7	5, 6, 7	—	—	wie Nr. 6		60
8	4, 5, 6, 7 <sup>2)</sup>	2500	300	wie Nr. 6 + 10 $\text{Cr}_2\text{O}_3$		< 5
9	4, 5, 6, 7 <sup>2)</sup>	2500	300	wie Nr. 8		60
10	1—7 <sup>3)</sup>	1650	250	250 $\text{Na}_2\text{O}$ , 250 $\text{CaO}$ , 5 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 10 Ytterdoxyde, 10 $\text{ZrO}_2$ , 50 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 25 $\text{MnO}$ , 2500 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,5 $\text{CoO}$ , 2,5 $\text{NiO}$ , 10 $\text{CuO}$ , 10 $\text{PbO}$ , 10 $\text{Bi}_2\text{O}_3$		< 5
11	1—7 <sup>3)</sup>	1720	250	wie Nr. 10		150
						120 $\pm$ 10

<sup>1)</sup> Die Nachweisgrenze lag bei 5  $\gamma$  BeO; vgl. Arbeitsvorschrift Teil 7. Versuch 11 wurde mit der Hälfte der angegebenen Mengen durchgeführt.

<sup>2)</sup> Nach den Vorschriften „Sonderfall c und d“ behandelt.

<sup>3)</sup> Nach den Vorschriften „Sonderfall b und c“ behandelt.

Tabelle I. Analyse von Probemischungen.

Sonderfall e. Ist die Menge des Ammoniak-Niederschages bei Operation 5 gering (wenige Milligramm), was man in jedem Falle durch eine Wiederholung von 5 nach 6 wie bei den Sonderfällen c) und d) erreichen kann, so kann man die Schmelze Ziffer 6 mit einer geringeren NaOH-Menge durchführen und zu einem Volumen von weniger als 25 cm<sup>3</sup> lösen. Man erreicht dadurch bei kleinsten Be-Gehalten eine Steigerung der Empfindlichkeit und Genauigkeit.

#### V. Kontrollanalysen.

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit dieses Analysenganges, insbes. der verwandten Trennungsoperationen 4, 5 und 6 wurden zunächst Mischungen reiner Salzlösungen einzelnen oder mehreren Teilen der Arbeitsvorschrift unterworfen. Von zahlreichen untersuchten Mischungen von je nur wenigen Elementen sind in Tab. 1 unter Nr. 1 und 2 als Beispiele nur diejenigen mit sehr großen Aluminium-Mengen wiedergegeben. Die anderen in dieser Tabelle aufgeführten Versuche betreffen Mischungen mit z. T. erheblichen Mengen gerade solcher Ele-

zurückzuführen sein, daß sie anscheinend nicht wie wir unter mechanischer Rührung fällten.

Es wurde ferner eine Anzahl von Mineralien (verschiedene Silicate und Bauxite) nach der vollständigen Arbeitsvorschrift von Kap. IV durch 4 verschiedene Analytiker untersucht. An 15 Proben mit einem BeO-Gehalt von 0,001—0,003% wurden Werte erhalten, die bei je 2—4 Parallelbestimmungen innerhalb einer größten Abweichung von  $\pm 20\%$  lagen. Einem Bauxit, in dem man in 4 Einzelbestimmungen 0,002—0,002% BeO gefunden hatte, mischte man weitere 0,0015% BeO zu; bei einer Analyse dieser Mischung fand man einen Gehalt von 0,003 statt 0,004% BeO.

Bei der Ausführung der Analysen und der Erprobung der Methode unterstützten uns Dr. Ruth Wolf-Einsele, Dr. Gertrud Zienert und Ursula Schacht. Verständnisvolle Hilfe leistete Gertrud Läpple.

Eingeg. 11. Februar 1944. [A. 41].

<sup>19)</sup> Z. B. indem man das Filtrat von Operation 4 stark einengt und dann auf dem Wasserbade mit 0,5 g  $\text{KClO}_3$  in kleinen Anteilen versetzt.

## Die Bestimmung des Phosphorsäure- und Kalibedarfs der Ackerböden \*)

Von Dr. H. RIEHM, Bromberg

Reichsforschungsanstalt für Landwirtschaft

Die systematischen Bodenuntersuchungen in den rd. 40 über das ganze Reich verteilten landwirtschaftlichen Versuchsstationen ermöglichen es, die knappe Düngemittelzuteilung, besonders an Phosphorsäure, da einzusparen, wo sie am notwendigsten ist, und sie dort einzusparen, wo der Boden mit Nährstoffen gut versorgt ist. Die Idee der „chemischen Betriebskontrolle“ in der Landwirtschaft geht zurück auf O. Arrhenius, der als erster ein Laboratorium für Bodenuntersuchungen am laufenden Band baute, wie sie

jetzt in Deutschland überall eingerichtet sind. Es ist dies eine Großanwendung der analytischen Chemie, wie sie einzigartig in der Welt ist. Dabei hat der Chemiker, besonders durch Schaffung colorimetrischer Schnellmethoden, einen großen Anteil am Erfolg. Die Methoden der Futtermittel- oder Düngemittelanalyse kommen hier ja nicht in Betracht; es waren solche zu suchen, die bei zweckentsprechender Genauigkeit doch billig sind. Wo schon die Fehler der Probenahme 10% und mehr betragen, genügt eine Genauigkeit von 5% vollkommen. Über zwei dieser Verfahren wird im folgenden berichtet.

\*) Aus einem Vortrag anlässlich der 3. Colorimetric-Tagung in Berlin am 31. März/1. April 1944.

## Photoelektrische Phosphorsäure-Bestimmung mit der Molybdänblau-Methode.

Wohl kaum eine colorimetrische Methode hat sich in so kurzer Zeit so durchgesetzt wie die Phosphorsäure-Bestimmung mit Molybdänblau auf agrikulturchemischem Gebiet. Durch ihre Anwendung konnten systematische Untersuchungen im großen Maßstab durchgeführt werden, so daß heute die Aussicht besteht, daß man auch hier in kürzester Zeit zu einer Lösung der für Deutschland so wichtigen Phosphat-Frage gelangen wird. Daß dieses Problem nur mit analytischen Schnellmethoden gelöst werden kann, hat man schon früh erkannt.

Es wurde dafür eine Anzahl von Verfahren entwickelt. Sie unterscheiden sich besonders durch die Wahl des Reduktionsmittels, von dem die Empfindlichkeit abhängt. Am zweckmäßigsten ist die von *Herrmann u. Lederle* modifizierte Photo-Rex-Methode. Dabei werden 2 Reagentien angewandt, das Molybdän-Photo-Rex-Gemisch und Zinn(II)-chlorid-Lösung. Im Gegensatz zu den üblichen Molybdän-Reagentien enthält das Molybdän-Photo-Rex-Gemisch keine Säuren, sondern besteht nur aus Photo-Rex, Natriumsulfit, Natriumbisulfit und Ammoniummolybdat. Das Zinn(II)-chlorid-Reagens besteht aus in starker Salzsäure gelöstem Zinn(II)-chlorid. Die Reagentien sind haltbar, es tritt keine Belästigung durch schweflige Säure auf. Die Reaktion wird wie folgt durchgeführt:

Zu den  $25 \text{ cm}^3$  Lactat-Lösung in den Colorimeterröhren werden  $2 \text{ cm}^3$  Molybdän-Photo-Rex-Gemisch und  $1 \text{ cm}^3$  Reduktionslösung zugegeben, umgeschüttelt und bis zum Ablesen 30 min stehengelassen. Die Zugabe der Reagentien erfolgt mit einem Permanentautomaten genügend genau und sehr schnell. Es wird nicht jede Röhre einzeln geschüttelt, sondern mehrere Röhren gemeinsam durch Auflegen einer Gummiplatte. Bei diesen Massenuntersuchungen ist es üblich, bei jeder Serie eine Röhre mit einer reinen Phosphat-Lösung von bekanntem, mittlerem Gehalt mitzulaufen zu lassen.

Für die Messung der Farbstärke der blauen Lösungen hat sich von den vielen zur Verfügung stehenden Colorimetern das Spezialcolorimeter nach *Riehm-Lange* am geeignetsten erwiesen (Abb. 1).

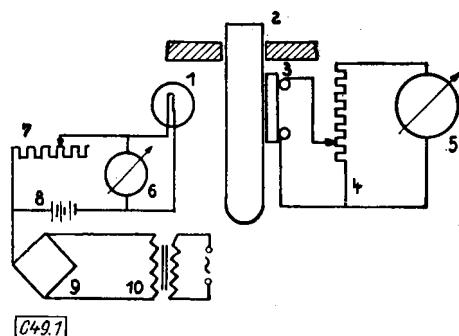


Abb. 1. Prinzip des Reagensglas-Colorimeters.

Die Strahlung der Lampe 1 durchsetzt die in Reagensglas 2 befindliche Lösung und fällt auf das Photoelement 3. Dessen Anschlußklemmen sind mit dem Mikroamperemeter 5 und dem Potentiometer-Widerstand 4 verbunden, der zur Einstellung des Instrumentes dient. Um eine konstante Beleuchtung zu erzielen, wird die Spannung der Lampe 1 mit dem Voltmeter 6 gemessen und mit dem Widerstand 7 geregelt. Als Stromquelle dient ein 4-V-Akkumulator 8, der zur Erhöhung der Konstanz über den Gleichrichter 9 und den Transformator 10 aus dem Netz gepuffert wird. Statt des Akkumulators kann jetzt auch ein Spannungsgleichrichter benutzt werden. Wird das Gerät mit Gleichstrom betrieben, so ist an Stelle des Gleichrichters und des Transformators ein Widerstand vorgeschaltet, so daß auch in diesem Fall eine Pufferung des Akkus ermöglicht wird.

Die Arbeit mit diesem Instrument ist äußerst einfach. Die Skala des Mikroamperemeters ist mit einer Phosphat-Skala versehen, auf der direkt Milligramm  $\text{P}_2\text{O}_5$  je 100 g Boden abgelesen werden können. Man arbeitet mit einer sog. Apparatekonstanten, die mit einer Lösung eines mittleren Phosphat-Gehaltes vor der Messung einer neuen Serie jeweils eingestellt wird und auf die man vor jeder Messung einregelt. Zur Messung des Phosphat-Gehaltes brauchen also nur die Colorimeterröhren in den Apparat eingesteckt zu werden, und man kann dann sofort Milligramm  $\text{P}_2\text{O}_5$  je 100 g Boden ablesen. Das Instrument arbeitet sehr zuverlässig. An vielen Stellen werden mit ihm schon jahrelang bis zu 500 Messungen täglich durchgeführt.

Es hat sich nun gezeigt, daß es bei derartigen Massenuntersuchungen nötig ist, Ersatzapparate vorrätig zu haben für den Fall, daß ein Instrument entzweit geht. Da die Re-

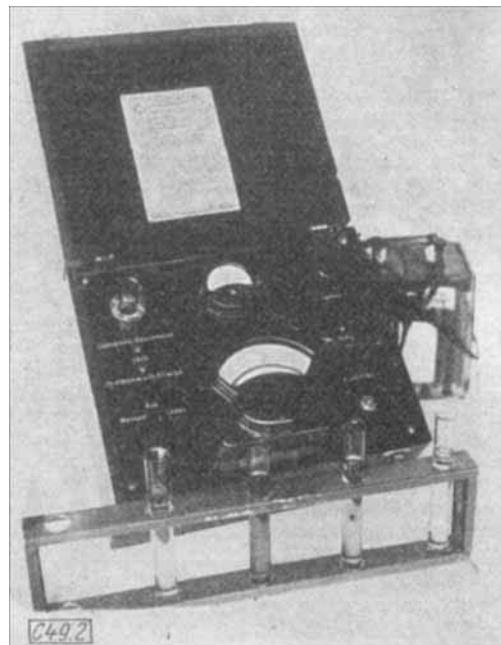


Abb. 2. Reagensglas-Colorimeter nach *Riehm-Lange*.

gensglascolorimeter nicht mehr in allzu großem Umfang hergestellt werden können, haben wir ein noch einfacheres Colorimeter herausgebracht, das sog. Becherglascolorimeter (Abb. 3), das nur aus Photozelle, Küvettenhalter und Lampe besteht, wobei Lampe und Photozelle leicht austauschbar sind. Als Lampe wird eine 4-V, 4-W-Lampe angewandt, als Zelle ein Selen-Photoelement S 28. Vor dem

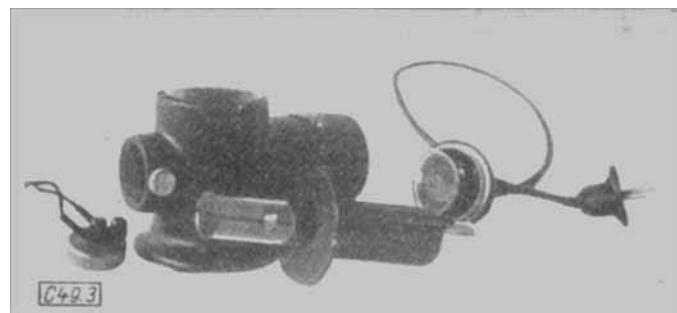


Abb. 3. Becherglas-Colorimeter nach *Riehm-Lange*.

Selen-Photoelement können Farbfilter eingeschoben werden. Zur Phosphorsäure-Bestimmung empfiehlt sich besonders, ein Rotfilter anzuwenden. Als Meßinstrument kann jedes einigermaßen empfindliche Galvanometer dienen; besonders empfehlenswert ist das Multiflex-Galvanometer von *Lange*, in das man eine selbstgezeichnete Phosphorsäure-Skala einschieben kann und das auch zu den später beschriebenen Kali-Bestimmungen angewandt wird. Das Arbeiten mit den Selen-Photoelementen ist auch aus dem Grunde vorzuziehen, da die bei Bodenfiltraten oft auftretende gelbe Färbung bei der Molybdän-Reaktion einen mehr oder weniger grünlichen Ton bewirkt, der bei der subjektiven Farbmessung sehr hinderlich ist. Bei der objektiven Messung mit Selen-Photoelementen spielt diese gelbe bzw. grüne Färbung keine Rolle.

Das  $100 \text{ cm}^3$ -Becherglas aus Duranglas erlaubt, auch Titrationen und Fällungsanalysen photoelektrisch durchzuführen. Das Becherglascolorimeter wurde unter Verwendung der Colorimeterröhren mit den in Tab. 1 zusammengestellten Reaktionen geprüft. Danach ist es also ganz allgemein anwendbar. Da man etwa auf einen Teilstrich genau ablesen kann, entspricht die Genauigkeit im mittleren Bereich den in Tab. 1 angegebenen Werten. Die anzuwendenden Farbfilter werden dem Instrument mitgeliefert. Das *Gibson*-Filter ist ein monochromatisches Filter.

Zu bestimmender Stoff	Methode	In 100 cm <sup>3</sup> ist bestimmbar	Immittl. Bereich entspr. ein Teilstrich	Anzuwendendes Farbfilter
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Molybdänblau nach Hermann	0—1 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	rot
K <sub>2</sub> O	Platinjodid nach Egerer	0—1 mg K <sub>2</sub> O	0,02 mg K <sub>2</sub> O	blau
NH <sub>4</sub>	Neßler	0—0,5 mg N	0,01 mg N	blau
NO <sub>3</sub>	Diphenylamin nach Riehm	0—0,2 N	0,004 mg N	rot
P <sub>H</sub>	Bromthymolblau als Indicator	6,0—7,6 P <sub>H</sub>	0,02 P <sub>H</sub>	Gibson

Tab. 1. Messungen verschiedener Reaktionen im Becherglascolorimeter nach Riehm-Lange.

### Kali-Bestimmung im Flammenphotometer.

Es lag auf der Hand, die für die Phosphorsäure-Bestimmung gebräuchliche Lactat-Lösung auch für K-Bestimmungen zu verwenden, und Vf. hat in Gemeinschaft mit Lange ein genügend empfindliches Flammenphotometer herausgebracht, in dem ohne weiteres auch der niedrige Kali-Gehalt des Lactat-Extraktes genau genug gemessen werden kann. Die hohe Empfindlichkeit erreichten wir durch Anwendung eines großen lichtstarken Kondensors, so daß das Selen-Photoelement durch die Flamme ganz ausgeleuchtet wird.

Das Gerät besitzt einen röhrenförmigen Schutzmantel, in dem die Flamme besonders ruhig brennt und der gleichzeitig als Lichtschutz wirkt. Der Rohrstützen im Dach des Gehäuses kann als Ableitung für die Verbrennungsgase benutzt werden. Kondensor und Selen-Photoelement sind seitlich angebracht, zwischen ihnen das Filter zur Aussortierung der zu messenden Spektrallinien. Der Acetylen-Brenner ist sehr einfach von unten her einzusetzen; es wird der von Rauterberg-Knippenberg beschriebene Brenner angewandt, bei dem die Acetylen-Düse durch einen Glasmantel geschützt ist, so daß eine Verstopfung der Düse durch Hineinkriechen von Salzen vermieden wird. Der Photostrom wird mit einem Multiflex-Galvanometer gemessen. Die 20 cm lange Skala ermöglicht bei hoher Empfindlichkeit eine genaue Ablesung; ähnlich wie bei der Phosphorsäure-Bestimmung kann eine Skala ermittelt werden, auf der die Milligramm K<sub>2</sub>O je 100 g Boden unmittelbar abgelesen werden können.

Da die Lactat-Extrakte neben dem geringen Gehalt an Kali von 0,1—1 mg K<sub>2</sub>O in 100 cm<sup>3</sup> Lösung einen hohen Kalk-Gehalt von bis zu 200 mg CaO in 100 cm<sup>3</sup> haben, reichte ursprünglich das Filter RG 8 der Fa. Schott auch bis zu 12 cm Dicke nicht aus, die Ca-Linien auszuschalten, weshalb man bei der Kali-Bestimmung wie folgt arbeiten mußte: Zu den 25 cm<sup>3</sup> Lactat-Extrakt in den Colorimeterröhren werden 2 cm<sup>3</sup> 10%ige Oxalsäure-Lösung zugegeben, umgeschüttelt und nach dem Absetzen des Niederschlags, das längstens 1/2 h in Anspruch nimmt, die Colorimeterröhren unter den Zerstäuber nach Rauterberg geschoben und die klare Lösung angesaugt. Zum Zerstäuben der Lösung wird Preßluft verwandt. Der Druck beträgt etwa 1 atü und kann einer Preßluftflasche oder noch besser einem Kompressor entnommen werden. Zum Konstanthalten des Drucks verwendet man einen Druckregler, wie er z. B. von den Leuna-Werken hergestellt wird. Das Acetylen entnimmt man ebenfalls einer Flasche; besonders der Acetylen-Druck muß sehr konstant gehalten werden.

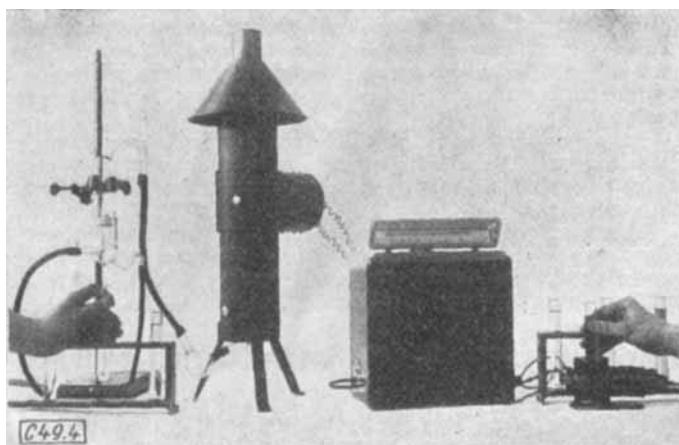


Abb. 4. Apparatur nach Riehm-Lange zur Bestimmung des Kali- und Phosphorsäure-Gehaltes im Lactat-Extrakt.

Statt Acetylen kann man nach Herrmann u. Lederle auch Leuchtgas verwenden, was, wie wir erst kürzlich gefunden haben, noch einen weiteren Vorteil mit sich bringt, der eine wesentliche und aller Voraussicht nach letzte Vereinfachung der Lactat-Methode bedeutet. Unter Verwendung von Leucht-

gas ist es nämlich möglich, das Kalium im Flammenphotometer nach Riehm-Lange (Abb. 4) ohne Ausfällung des Calciums zu bestimmen. Das bedeutet bei der Lactat-Methode insofern eine große Ersparnis, als man nur einmal abzufiltrieren braucht, u. zw. bis etwa über die 25 cm<sup>3</sup>-Marke. Man kann dann zunächst in der über der Marke stehenden Lösung das Kali im Flammenphotometer bestimmen und danach in denselben Röhren die Phosphat-Bestimmung durchführen. Der Hauptvorteil dieser Arbeitsweise liegt außer in der großen Zeiterparnis auch darin, daß man nur die Hälfte der Colorimeterröhren und Stativen benötigt.

mg in 100 cm <sup>3</sup>		mg K <sub>2</sub> O entspr. 100 g Boden	Abgelesene Werte, entsprechend mg K <sub>2</sub> O je 100 g Boden				
CaO	K <sub>2</sub> O		Leuchtgasflamme RG 8, 6 mm od. RG 9, 4 mm		Acetylen-Flamme		
			RG 9, 4 mm	RG 8, 6 mm	RG 8, 6 mm <sup>1)</sup>		
0	0	0	0	0	0	0	
10	0	0	0,5	1,0	2,0		
100	0	0,7	3,0	4,2	9,0		
200	0	1,6	5,4	7,5	15,0		
0	0,06	3,0	3,0	3,0	—		
10	0,06	3,0	3,7	4,0	—		
100	0,06	3,0	4,2	6,2	—		
200	0,06	3,0	4,5	9,4	12,2		
0	0,1	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	
10	0,1	5,0	5,3	6,0	6,2	7,2	
100	0,1	5,0	5,7	7,9	9,0	14,8	
200	0,1	5,0	6,0	11,0	12,7	19,4	
0	0,3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	
10	0,3	15,0	15,7	16,0	16,0	17,5	
100	0,3	15,0	16,0	16,6	17,3	22,6	
200	0,3	15,0	15,6	18,5	20,0	27,0	
0	0,6	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	
10	0,6	30,0	30,6	30,9	31,3	31,9	
100	0,6	30,0	30,4	30,7	31,0	35,0	
200	0,6	30,0	30,0	31,7	32,2	37,5	

Tab. 2. Kalium-Bestimmung ohne Ausfällung des Ca in Acetylen- und Leuchtgasflamme bei Anwendung verschiedener Farbfilter.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Versuche beweisen, daß es bei Anwendung der Leuchtgasflamme unnötig ist, den Kalk vor der Kali-Bestimmung auszufällen. Die bei der Lactat-Methode erhaltenen Bodenextrakte enthalten nämlich je nach dem Kali-Gehalt des Bodens zwischen 100 und 200 mg CaO in 100 cm<sup>3</sup>. Die durch den unterschiedlichen Kalk-Gehalt hervorgerufenen Fehler können 3 mg K<sub>2</sub>O betragen, was innerhalb der Fehlergrenze der Ablesung liegt.

mg K <sub>2</sub> O	min Einbrenndauer							
	5	10	15	20	30	40	50	60
Leuchtgasflamme, Filter RG 8, 3 mm dick								
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	-0,3	-0,3
6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,7	5,5	5,3
15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	14,7	14,5	14,1
30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	29,8	29,3	29,0	28,6
Acetylen-Flamme, Filter RG 8, 3 mm dick								
15,0	15,0	15,0	14,7	14,4	14,0	—	—	13,6
Acetylen-Flamme, Filter RG 8, 6 mm dick								
15,0	15,0	15,0	15,0	14,8	—	—	—	13,6

Tab. 3. Einfluß der Filterdicke auf den Rückgang des Photostroms durch Erwärmung des Photoelements.

Lactat-Lösungen entsprechend 0, 6, 15 und 30 mg K<sub>2</sub>O wurden im Flammenphotometer nach Riehm-Lange in der Leuchtgasflamme mit Filter RG 8, 3 mm und in der Acetylen-Flamme mit Filter RG 8, 3 mm und 6 mm gemessen. Es wurde in dieser Stunde weder an den Widerständen noch an den Rädchen der Multiflex-Galvanometers etwas gestellt. Nach Ablauf der Stunde wurde Lactat-Lösung entsprechend 15 mg auf 15 mg mit den Widerständen eingestellt.

Das unterschiedliche Verhalten der Leuchtgas- und Acetylen-Flamme röhrt daher, daß das Calcium außer den Linien bzw. Bändern mit Schwerpunkt bei 6200 Å, die von dem Filter RG 8 restlos absorbiert werden, bei der heißen Acetylen-Flamme auch Linien im Ultrarot aussendet, die nicht vom Filter RG 8 aber z. T. vom Filter RG 9 verschluckt werden. Der Unterschied bei den beiden Zerstäubern lag wohl in der Flammtemperatur. Für die verschiedenen Zerstäuber müssen nämlich, je nach dem Durchmesser der beiden

<sup>1)</sup> Diese Versuche sind mit einem alten, alle übrigen Versuche mit einem neuen Zerstäuber durchgeführt.

Düsen, verschiedene Acetylen- und Preßluftdrucke angewandt werden.

Da es sehr günstig wäre, wenn man auch bei Anwendung der Acetylen-Flamme auf die Ausfällung des Kalks verzichten könnte, sind Untersuchungen darüber im Gange.

Die Versuche mit den verschiedenen Filtern haben außerdem gezeigt, daß es zwar für die Ausschaltung der Calcium-Linien gleichgültig ist, ob man die Filter RG 8 in 3 mm oder 6 mm Dicke verwendet. Filter RG 8 in 6 mm Dicke hält aber zumindestens bei der heißen Acetylen-Flamme

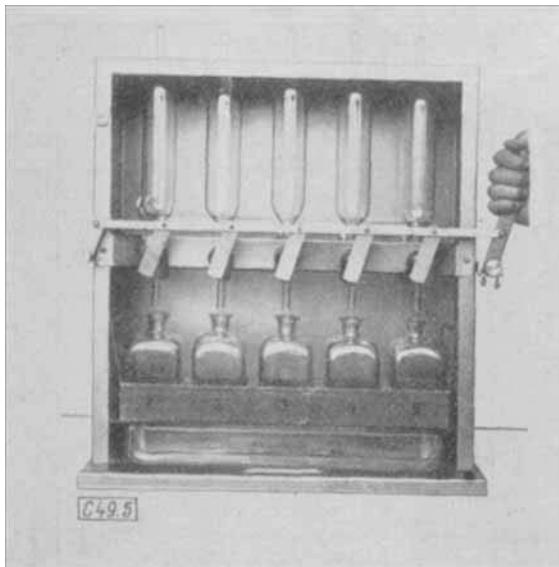


Abb. 5. Automat-Pipetten-Apparat für die Lactat-Lösung.

die Wärmestrahlen bedeutend besser zurück als nur in 3 mm Dicke. Das ist äußerst wichtig, da der Photostrom der Selen-Photoelemente mit der Erwärmung abnimmt.

Filter RG 9 hält die Wärmestrahlen nicht so gut zurück, weshalb es günstig ist, ein wärmeabsorbierendes Filter vorzuschalten. Als solches fanden wir Filter BG 17 und BG 20 besonders gut geeignet. Bei ihrer Anwendung kann auch mit der Acetylen-Flamme  $\frac{1}{2}$  h ohne Neueinstellung gearbeitet

werden. Sie absorbieren zwar auch etwas Kalium-Linien, besonders Filter BG 17, doch ist die Reserve der Apparatur so groß, daß bei einigermaßen empfindlichen Selen-Photoelementen die Empfindlichkeit immer noch ausreichend ist.

Für die Untersuchungen wurden ferner folgende Geräte entwickelt: 1. ein Automatpipettenapparat, bei dem die Automatpipetten in Serien zu je 5 Stück mit einem einzigen Hahn bedient werden (Abb. 5); mit ihrer Hilfe erfolgt die Zugabe der Lactat-Pufferlösung, d. s.  $250 \text{ cm}^3$  einer 0,04 n mit Kalk halb neutralisierten Milchsäure-Lösung. Und Abb. 6 zeigt 2. einen Schüttel- und Filtriertisch. Rechts werden gerade die Flaschenkästen zum

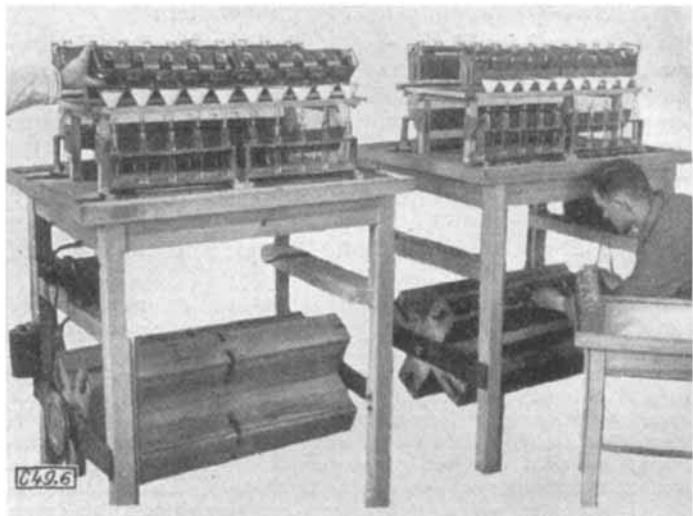


Abb. 6. Schüttel- und Filtriertisch nach Riehm-Aptila zur Untersuchung von ständig 40 Bodenproben auf Phosphorsäure- und Kali-Gehalt.

Schütteln eingesetzt, links 10 Flaschen mit einem Handgriff filtriert. Durch Capillarheber wird vermieden, daß die Lösung überläuft. Alles geht automatisch vor sich, ein Mann kann mehrere Tische gleichzeitig bedienen. Mit zwei solchen Tischen können ständig 40 Bestimmungen durchgeführt werden.

Eingeg. 13. Juli 1944. [A. 49.]

## ZUSCHRIFTEN

### Eine einfache Mikromethode zur Adsorptionsanalyse.

Von Doz. Dr. Gerhard Hesse, Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

**A** nordnungen zur chromatographischen Adsorptionsanalyse in kleinstem Maßstab sind mehrfach beschrieben worden<sup>1)</sup>. Einige von ihnen stellen einfach eine Verkleinerung der üblichen Anordnung dar, so das Mikrorohr von Becker u. Schöpf<sup>2)</sup>; es benötigt wie diese eine Saugeeinrichtung und verlangt das bei kleinsten Mengen verlustreiche Aufgießen der Lösung. Eine andere Gruppe, die vorwiegend in der „anorganischen Chromatographie“ benutzt wird, verwendet mit dem Adsorptionsmittel imprägnierte Filtrierpapierstreifen<sup>3)</sup>. Diese werden wie Reagenspapiere mit einem Ende in die Lösung eingetaucht und saugen sie auf; durch Nachziehen von Wasser kann die Trennung verfeinert werden. Leider ist diese bequeme Methode wegen der raschen Verdunstung organischer Lösungsmittel und der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten wahren Adsorptionen i. allg. auf wäßrige Lösungen beschränkt; auch dann gibt sie nur gute Ergebnisse, wenn das Papier zwischen Glasstreifen eingeklemmt wird, um die Verdunstung zu verhindern.

Wir bedienen uns seit einiger Zeit bei Vorversuchen und Identifizierungen einer ähnlichen Methode. Hierzu wird das Adsorptionsmittel gut getrocknet in feine, etwa 15 cm lange und weniger als 1 mm weite Capillarröhrchen eingefüllt und diese beiderseits zugeschmolzen. Solche Röhrchen mit verschiedenen Adsorptionsmitteln können auf Vorrat hergestellt und beliebig lange aufbewahrt werden. Zum Gebrauch öffnet man beide Enden und taucht unmittelbar darauf eine Öffnung in die Prüflösung ein, von der ein Tropfen auf einem Objektträger genügt. Bei Adsorptionsmitteln, die wie zum Beispiel das Aluminiumoxyd leicht

aus dem geöffneten Röhrchen herausrieseln, hält man diese schräg, fast waagerecht, bis das untere Ende der Füllung feucht geworden ist. Durch Capillarwirkung zieht die Lösung ohne weiteres in das Adsorbens ein. Ist sie etwa 1 cm hoch aufgestiegen, so hebt man das Röhrchen heraus und taucht es mit demselben Ende in ein kleines Reagensglas mit reinem Lösungsmittel oder der beabsichtigten Waschflüssigkeit, die nun auch einzieht und die weitere Ausbildung des Chromatogramms bewirkt. Nach der Durchmusterung, die am besten unter einer Lupe stattfindet, wird das Capillarrohr zwischen den Zonen zerschnitten. Hierfür sind die bekannten Ampullenfeilen besonders geeignet. Die Teilstücke können unter dem Elutionsmittel zerdrückt werden oder zu irgendwelchen Reaktionen dienen.

Die neue Anordnung eignet sich natürlich auch für wäßrige Lösungen. Hier ist sie vielseitiger als die Adsorptionspapiere, da sich bei weitem nicht jedes Adsorptionsmittel auf Papier niederschlagen läßt.

Man kann auf diese Weise sehr rasch und bequem verschiedene Adsorptionsmittel auf ihre Eignung durchprobieren und auch noch Anhaltspunkte für die weitere Behandlung eines Ansatzes gewinnen.

Eingeg. 1. Februar 1945.

### Über Austausch-Adsorptionen in nichtwässrigen Lösungen.

#### II. cis- und trans-Ostradiol.

Von Prof. Dr. Th. Bärsin und Inge Loheyde, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Marburg.

**D**ie verschiedenen starke Adsorbierbarkeit geometrisch isomerer Verbindungen ist im Schrifttum mehrfach beschrieben worden von G. Hesse u. Tschachotin<sup>1)</sup>, Maleinsäure und Fumarsäure von Freundlich u. Schikorr<sup>2)</sup>, cis- und trans-Azobenzol von Freundlich u. Heller<sup>3)</sup>, sowie Zech-

<sup>1)</sup> Naturwiss. 30, 387 [1942].

<sup>2)</sup> Kolloid-Beih. 22, 1 [1926].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 2228 [1939].

<sup>1)</sup> G. Hesse: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. W. de Gruyter, Berlin 1943. S. 76.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 524, 124 [1936].

<sup>3)</sup> H. Flood, Z. analyt. Chem. 120, 327 [1940]; C. 1943 II, 444. — W. G. Brown, Nature [London] 143, 377; C. 1939 II, 1130. — Ch. Lapp u. K. Erati, Z. analyt. Chem. 126, 103 [1943].