

Analytisch-technische Untersuchungen

Kaliumbestimmung auf flammenphotometrischem Wege^{*}

Von Dr. E. RAUTERBERG und E. KNIPPENBERG

Deutsches Kalisyndikat, Landwirtschaftliche Versuchsstation Berlin-Lichterfelde

Bei der flammenspektralanalytischen Bestimmung des Kaliums wird gewöhnlich die Intensität der violetten Kaliumlinien 4044,2 und 4047,2 gemessen. Die Schwärzungsdichte, die sie in einer bestimmten Zeit in der lichtempfindlichen Schicht einer Photoplatte prägen, wird mit solchen von Lösungen bekannter K-Konzentrationen verglichen. Bei dieser Art der Lichtintensitätsmessung sind aber Fehler von $\pm 10\%$ oft nicht zu vermeiden, und der Umweg über die Photoplatte ist außerordentlich zeitraubend.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, einmal die Lichtintensität direkt auf visuellem oder elektrischem Wege zu photometrieren und zum anderen Mal die großen Lichtverluste im Spektrographen oder Monochromator durch Anwendung selektierender Lichtfilter herabzusetzen. Das Eliminieren bestimmter Linien aus dem Flammenspektrum durch Farbfilter ist in den meisten Fällen, wegen der großen Breite solcher Filter, äußerst unvollständig, und man wird, wenn eine vollständige Trennung der Linien angestrebt wird, nicht auf die Anwendung eines Spektrographen oder Monochromators verzichten können. Im vorliegenden Fall liegt allerdings die zu messende Spektrallinie so günstig, daß hier ein Farbfilter mit Erfolg angewendet werden konnte, zumal die in der Nähe liegenden Linien, die von dem Filter nicht oder zum Teil absorbiert werden, in dem zu untersuchenden Material nur in ganz geringen Mengen oder gar nicht vorkommen.

Vor einiger Zeit ist von den beiden Firmen Carl Zeiss, Jena, und Siemens & Halske A.-G., Berlin, das Kalium- und Phosphorsäure-Meßgerät nach Schuhknecht-Waibel herausgebracht worden, das nach folgendem Prinzip arbeitet:

Die Lösungen, deren Kaliumgehalt bestimmt werden soll, werden mittels eines abgeänderten Lundegårdh-Zerstäubers vernebelt und in dieser Form einer Acetylenflamme zugeführt. Aus dem Flammenspektrum wird die rote Kaliumdublette (7664,9 und 7669,0 Å.) herausgefiltert und die Energie dieser Linie direkt über eine Cäsium-Photozelle gemessen. Die Durchlässigkeit des Lichtfilters RG 8 beginnt bei 7000 Å.

Dieses Gerät wurde von uns auf seine Meßgenauigkeit, Konstanz und Betriebssicherheit geprüft. Wir stellten fest, daß die Analysenwerte oft Schwankungen von 5% und mehr erreichen können. Die Apparatur ist zwar zur Bestimmung des Kaliums in Neubauer-Pflanzenasche und wäßrigen kalkarmen Bodenauszügen zu verwenden; sie muß aber unbedingt da abgelehnt werden, wo zur quantitativen Analyse des Kaliums bisher nur die Perchlormethode zulässig ist, d. h. ein Analysenfehler von 0,3% nicht überschritten werden darf).

Im folgenden sollen zunächst die einzelnen Fehler der Apparatur aufgezeigt und einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die insgesamt den oben erwähnten Fehler ausmachen.

Die verwendeten 1stufigen Druckminderer sind nicht in der Lage, den Arbeitsdruck für Acetylen und Preßluft konstant zu halten. Nach wenigen Messungen sinkt der Preßluftdruck um etwa $1/50$ atü ab, desgl. der Acetylendruck um ~ 2 mm Wassersäule. Diese Druckschwankungen ziehen getrennt schon einen Fehler von 0,5% nach sich.

Der Zerstäuber, mit der wichtigste Teil der Apparatur, hat verschiedene Mängel. Sein Wirkungsgrad ist zu klein, die

^{*}) Die Methode wird für den speziellen Gebrauch der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen in der Zeitschrift „Bodenkunde und Pflanzenährung“ veröffentlicht.

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

Ausbeute an „prallfesten“ Nebeln ist gering. Diese geringe Leistung macht sich besonders bei Bodenlösungen, die nur eine äußerst geringe K-Konzentration aufweisen, unangenehm bemerkbar. Es müssen schon sehr empfindliche Spiegelgalvanometer verwendet werden, wenn man überhaupt noch Unterschiede feststellen will. Wie beim Lundegårdh-Zerstäuber wird auch hier die nicht vernebelte und zum Ansaugrohr zurückfließende Versuchslösung immer wieder aufs neue zerstäubt. Durch Verdunstung steigt dabei die Konzentration innerhalb 1 min um 1—2% an. Das Säubern des Zerstäubers nach jeder Analyse ist lästig und verlängert die Zeitdauer der Analyse unnötig.

Eine versteckte Fehlerquelle liegt auch in der Anordnung der Acetylendüse. Diese ragt etwa 2 cm in das Brennerrohr hinein und wird von den an dieser Stelle eintretenden Flüssigkeitsnebeln umspült. Trotz des ausströmenden Acetylen kriecht bei der gewählten Anordnung die an der Düse sich niederschlagende Salzlösung in die Öffnung hinein und kristallisiert in feinster Verteilung aus. Dabei kommt es selten zu einer vollständigen Verstopfung. Die feinen Salzkrusten können sogar nach einiger Zeit wieder ausgestoßen werden, und der anfängliche Düsenquerschnitt ist wiederhergestellt. Der Meßfehler, der durch die dauernde Änderung der Acetylenmenge hervorgerufen wird, kann je nach dem Abstand der Kontrollmessungen bis zu 5% und in krassen Fällen, die aber an der starken Veränderung der Acetylenflamme zu erkennen sind, bis zu 20% betragen.

Die bei der Schuhknecht-Waibel-Apparatur verwendete Photozelle ist eine mit Edelgas gefüllte Spezial-Preßler-Zelle. Sie liefert sehr starke Photoströme ($5000-10000 \cdot 10^{-10} \text{ A/m.L.}$), zeigt aber die bekannten Erholungs- und Ermüdungserscheinungen, die bei gasgefüllten Zellen häufiger beobachtet werden und z. B. von Kortüm²⁾, Heyes u. a. beschrieben sind. Die Stärke dieser Empfindlichkeitsänderung richtet sich weniger nach der angelegten Saugspannung, als vielmehr nach der Stärke der Belichtung pro Flächeneinheit.

Versuche, eine bessere Konstanz der Zelle durch Vorbelichtung oder „Gewöhnung“ an einen bestimmten Lichtintensitätsbereich zu erzielen, verliefen ergebnislos. In Tab. I ist die Ermüdungs- und Erholungsstärke einer der vier von uns untersuchten Zellen dieser Type wiedergegeben.

Tabelle 1. Belichtung der Photozelle mit konst. Lichtquelle.

| Zeitangabe in min | Ausschlag in mm | Bemerkungen | Zeitangabe in min | Ausschlag in mm | Bemerkungen |
|----------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|
| 0 | 760 | Ununterbrochen belichtet | 35 | 739 | Ununterbrochen belichtet |
| 2 | 755 | | 40 | 737 | |
| 6 | 750 | | 45 | 736 | |
| 10 | 748 | | 50 | 735 | |
| 15 | 746 | | 55 | 733 | |
| 20 | 745 | | 60 | 732 | |
| 25 | 743 | | 65 | 731 | |
| 30 | 740 | | 70 | 758 | |

Zelle 5 min verdunkelt

In Tab. 2 sind die Analysendifferenzen zu erkennen, mit denen man bei sonst einwandfreien Bedingungen rechnen muß, wenn man innerhalb eines Konzentrationsbereichs von $20-90 \text{ mg K}_2\text{O}$ in 100 cm^3 arbeitet und die oben erwähnte Edelgaszelle verwendet.

Die Lösungen wurden pausenlos durchgemessen und die Vergleiche stets auf die vorausgegangene Standardmessung gleicher Konzentration bezogen. Es darf nicht übersehen werden, daß der Zwischenraum bis zur Wiederholung einer Konzentration nur 7 abgestufte Messungen einschließt und bei der meist üblichen Kontrolle nach jeder 10.—20. Versuchslösung der mögliche Fehler noch größer wird. Außerdem wird die Photozelle bei der Art der Messung, also bei gleichbleibendem Konzentrationsrhythmus, an

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 52, 687 [1939], 53, 183 [1940].

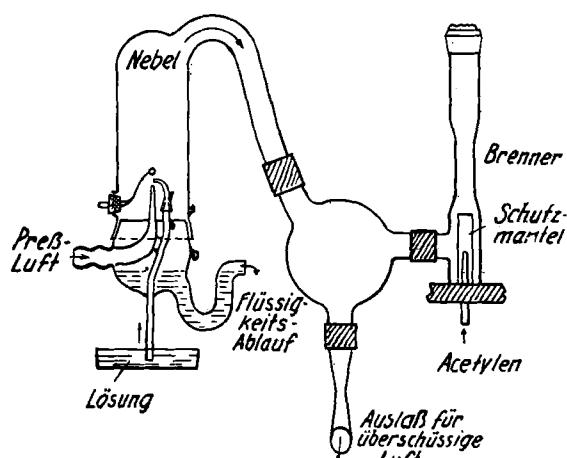
Tabelle 2. Werte gemessen mit der Schuhknecht-Waibel-Apparatur

| mg K ₂ O in 100 cm ³ | Zeitangabe | Galvano- meter- ausschlag mm | Zeit- angabe | Galvano- meter- ausschlag mm | Differenz | | Zeit- angabe | Galvano- meter- ausschlag mm | Differenz | |
|---|------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|
| | | | | | mg K ₂ O | % K ₂ O | | | mg K ₂ O | % K ₂ O |
| 90 | 10 ⁴⁵ | 376 | 11 ⁰⁴ | 363 | 5,0 | 5,6 | 11 ³⁴ | 357 | 3,2 | 3,6 |
| 80 | 10 ⁴⁶ | 350 | 11 ⁰⁴ | 344 | 2,1 | 2,6 | 11 ³⁵ | 336 | 3,1 | 3,9 |
| 70 | 10 ⁴¹ | 321 | 11 ⁰⁹ | 318 | 1,1 | 1,6 | 11 ³⁶ | 311 | 2,5 | 3,6 |
| 60 | 10 ⁴⁴ | 293 | 11 ¹⁸ | 290 | 1,0 | 1,7 | 11 ³⁹ | 286 | 1,3 | 2,2 |
| 50 | 10 ⁴⁶ | 263 | 11 ¹⁶ | 260 | 0,9 | 1,8 | 11 ³³ | 256 | 1,2 | 2,4 |
| 40 | 10 ⁴⁸ | 229 | 11 ¹⁸ | 226 | 0,8 | 2,0 | 11 ³⁴ | 223 | 0,8 | 2,0 |
| 30 | 11 ⁰⁰ | 189 | 11 ²⁰ | 187 | 0,4 | 1,3 | 11 ³⁵ | 185 | 0,4 | 1,3 |
| 20 | 11 ⁰² | 140 | 11 ²² | 139 | — | — | 11 ³⁷ | 137 | — | — |

eine mittlere Lichtstärke gewöhnt. Man darf also bei der Betrachtung der letzten Zahlenreihen in Tab. 2 nicht zu dem Trugschluß kommen, daß der Fehler mit fortschreitender Meßdauer immer kleiner wird und nachher ganz vernachlässigt werden kann. Im Gegenteil kann die hier aufgezeichnete höchste Differenz von 5% überschritten werden, wenn z. B. nach einer Reihe von Lösungen mit hoher Konzentration solche mit bedeutend niedrigerer gemessen werden und umgekehrt. Die Erholungs- und Ermüdungserscheinungen der Photozelle, wie sie in Tab. 1 gezeigt werden, kommen dann voll und ganz zur Auswirkung.

Um die bisher erwähnten Fehler der Schuhknecht-Waibel-Apparatur auszumerzen, haben wir folgende Änderungen und Verbesserungen vorgenommen:

Zur Reduzierung der Preßluft- und Acetylen-Flaschen drucke verwenden wir 2stufige Druckminderer, die nach einigen Minuten Temperaturausgleich eine Feineinstellung sowie absolute Gleichhaltung des eingestellten Niederdruckes bei veränderlichem Hochdruck gestatten.



Verbessertes Gerät für K-Bestimmung.

Die neue Zerstäuberform ist aus vorstehender Abbildung ersichtlich; die Vorteile gegenüber dem alten Zerstäuber bestehen darin, daß er nicht mehr nach jeder Analyse gereinigt werden muß. Er reinigt sich selbsttätig, da nur frische Lösung von außen angesaugt wird. Der nicht vernebelte Teil fließt durch das Siphonrohr am Boden des Zerstäubers ab. Ferner wurde über der Zerstäuberdüse eine Glaskugel von 2—3 mm Drm. angebracht. Sie hat die Aufgabe, den Flüssigkeitsstrahl so zu steuern, daß er gleichmäßig um die Kugel herumgezogen und dabei sehr fein verteilt wird. Die Nebelbildung wird dadurch sehr stark begünstigt, und die Galvanometerausschläge liegen, insbes. bei Lösungen mit geringer K-Konzentration, um das fünfzehnmal höher, als man sie mit einem gewöhnlichen Zerstäuber erhalten hätte. Gleichzeitig wird durch die Kugel der Luftstrom geglättet, was ein bedeutend ruhigeres Brennen der Flamme zur Folge hat.

Der Zerstäuber besteht aus 2 Teilen, der Glocke und der Zerstäuberanordnung, die durch einen Schliff verbunden werden. Die Flüssigkeitsdüse ist auswechselbar; der jeweils verwendete Düsenquerschnitt bestimmt die Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung.

Um bei dem gegebenen Querschnitt der Luftpumpe auch mit höherem Druck verdünnen zu können, ohne der Flamme zu viel Luft zuzuführen, wurde eine der 3 Tuben an der Kugel zwischen Brenner und Zerstäuber mit einem verjüngten

Glasrohr versehen, dessen Verjüngung sich nach dem angewendeten Luftdruck richtet. Durch diesen Auslaß kann der überschüssige Luft-Nebel-Strom entweichen.

Die Acetylenleitung wurde zum Schutz gegen die Salznebel mit einem Glasmantel umgeben (siehe Abbildung). Die oben erwähnten Acetyledruckdifferenzen und die damit verbundenen Meßfehler wurden danach nicht mehr beobachtet.

Im Hinblick auf die oftmals geringe K-Konzentration in Bodenlösungen konnte die Empfindlichkeit des Gerätes noch dadurch gesteigert werden, daß statt des runden ein spaltförmiger Brennerkopf verwendet wurde. Die Spaltöffnung steht parallel zur optischen Achse der Apparatur, so daß die Flammendicke von der Photozelle aus gesehen vergrößert und damit auch die Empfindlichkeit gesteigert wird.

Die Edelgaszelle (T 125, Infram-Leipzig) wurde gegen eine Caesium-Vakuum-Zelle der Firma Carl Zeiss, Jena, ausgetauscht. Sie erfüllte die gestellten Bedingungen restlos. Obwohl die Zelle mit 3 verschiedenen Belichtungsstärken jeweils 1 h belastet wurde, konnten keine nachteiligen Erscheinungen beobachtet werden. Sie ist allerdings im Gegensatz zu der Edelgaszelle bedeutend unempfindlicher. Die Flammenfärbung von 0,1 mg K₂O in 100 cm³ erzeugt einen Photostrom, der nur von einem Spiegelgalvanometer gemessen werden kann, das mindestens eine Empfindlichkeit von 0,26 · 10⁻⁸ A/mm bei einem Skalenabstand von 1,5 m besitzt.

Die bisher aufgezählten Verbesserungen der Apparatur ermöglichen eine genaue Kaliumbestimmung. In Tab. 3 sind einige Meßreihen aufgezeichnet, bei denen die höchste Abweichung vom Mittelwert 0,5% beträgt. Dieser Fehler entsteht durch die Formänderung der Flamme und kann durch Parallelmessungen noch verkleinert werden.

Bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Kaliums sind aber noch folgende Einflüsse physikalischer und chemischer Art zu berücksichtigen. Das zu analysierende Material enthält in der Hauptsache außer Kalium auch noch Na, Ca und Mg. Das anfangs erwähnte selektierende Lichtfilter hat auch für Na und Ca noch eine geringe Durchlässigkeit. 200 mg Na₂O und CaO in 100 cm³ Lösung täuschen einen K₂O-Gehalt von 0,18 bzw. 0,7 mg vor. In Verbindung mit Kalium wird ihr Einfluß noch verstärkt. Bei einem Konzentrationsverhältnis von 10 K zu 150 Na bzw. 10 K zu 150 Ca wurde eine Erhöhung der K-Werte gegenüber reinen K-Lösungen von 7 bzw. 10% festgestellt.

Die Totalsalzmenge der Versuchslösungen muß in besonders krassen Fällen bei der Herstellung der Vergleichslösung berücksichtigt werden. 20 mg K₂O in einer 2 n-NH₄Cl-Lösung, verglichen mit reiner K₂O-Lösung, ergab eine Differenz von 20%; dieselbe K-Menge in $\frac{1}{20}$ n-NH₄Cl eine solche von 1%. Das gleiche gilt für saure Lösungen. Von den Säuren HCl, H₂SO₄ und HNO₃ zeigt HCl die stärkste Depression.

Das begleitende Anion bestimmt ebenfalls die Stärke der K-Emission. Bei einer Konzentration von 100 mg K₂O in 100 cm³ ist das Verhältnis von Cl⁻:SO₄²⁻:NO₃⁻:HPO₄²⁻:CH₃COO⁻ = 100:100,9:100,7:101:101.

Von großem Einfluß ist auch die Temperaturdifferenz von Vergleichslösung und Versuchslösung. Eine Abweichung von der Temperatur 20° um 6° nach oben ergibt einen Fehler von + 2,5% und um 6° nach unten einen solchen von — 1,9%.

Unter Berücksichtigung aller bisher aufgezählten Fehlermöglichkeiten wurden 35 Kalisalze verschiedener Zusammensetzung auf flammenphotometrischem Wege analysiert.

Tabelle 3. Werte gemessen mit der verbesserten Apparatur; die Lösungen wurden parsenlos gemessen

| mg K ₂ O in 100 cm ³ | Meßreihe I Galvano-meterausschl. mm | Meßreihe II Galvano-meterausschl. mm | Differenz | | Meßreihe III Galvano-meterausschl. mm | Differenz | | Meßreihe IV Galvano-meterausschl. mm | Differenz | | Meßreihe V Galvano-meterausschl. mm | Differenz | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------|--------------------|
| | | | mg K ₂ O | % K ₂ O | | mg K ₂ O | % K ₂ O | | mg K ₂ O | % K ₂ O | | mg K ₂ O | % K ₂ O |
| 100 | 430 | 431 | +0,1 | +0,1 | 431 | +0,1 | +0,1 | 430 | -0,3 | -0,3 | 432 | +0,4 | +0,4 |
| 90 | 404 | 403 | -0,2 | -0,23 | 404 | +0,2 | +0,23 | 403 | -0,2 | -0,23 | 403 | -0,2 | -0,23 |
| 80 | 477 | 477 | ±0 | ±0 | 477 | ±0 | ±0 | 476 | +0,4 | +0,5 | 478 | +0,4 | +0,5 |
| 70 | 450 | 450 | -0,1 | -0,14 | 451 | +0,2 | +0,29 | 449 | -0,1 | -0,14 | 451 | +0,2 | +0,29 |
| 60 | 418 | 417 | -0,2 | -0,33 | 417 | -0,2 | -0,33 | 418 | +0,1 | +0,17 | 418 | +0,1 | +0,17 |
| 50 | 384 | 384 | -0,1 | -0,20 | 384 | -0,1 | -0,20 | 384 | -0,1 | -0,20 | 385 | +0,2 | +0,40 |
| 40 | 348 | 347 | -0,05 | -0,13 | 347 | -0,05 | -0,13 | 347 | -0,05 | -0,13 | 347 | -0,05 | -0,13 |
| 30 | 304 | 304 | +0,16 | +0,53 | 303 | -0,04 | -0,13 | 303 | -0,04 | -0,13 | 303 | -0,04 | -0,13 |
| 20 | 254 | 253 | -0,09 | -0,45 | 253 | -0,09 | -0,45 | 254 | +0,06 | +0,30 | 254 | +0,06 | +0,30 |
| 10 | 185 | 184 | — | — | 184 | — | — | 184 | — | — | 184 | — | — |

Tabelle 4.

| Nr. | Salzart | KCl | K ₂ SO ₄ | MgO ₂ | MgSO ₄ | CaSO ₄ | NaCl | K ₂ O % | |
|-----|----------------------------------|------|--------------------------------|------------------|---|--------------------------------|------|--------------------|----------------------|
| | | | | | | | | Perchlorat-Methode | Flammenphotometrisch |
| 1 | Carnallit, Bismarckshall | 17,3 | = | 13,1 | 17,4 | ~ 3,0 | 31,8 | 11,0 | 11,1 |
| 2 | Carnallit, Winterhall | 25,2 | — | 30,8 | 0,6 | — | 8,0 | 16,0 | 15,9 |
| 3 | Bohrprobe, Schacht Borth | 29,4 | — | 1,6 | 58,5 | 0,1 | 6,5 | 14,8 | 14,8 |
| 4 | Kainit, Ronnenberg | 29,8 | — | 0,2 | 27,4 | — | 42,8 | 15,1 | 15,1 |
| 5 | Kainit, Salzdorf | 20,9 | — | 9,6 | 5,9 | 1,1 | 50,7 | 13,3 | 13,3 |
| 6 | Kainit, Bismarckshall | 21,8 | — | — | 1,4 | ~14,0 | 62,4 | 13,8 | 13,9 |
| 7 | Kainit, Niedersachsen | 22,8 | — | — | 0,8 | ~2,0 | 73,3 | 14,4 | 14,7 |
| 8 | Kainit, Elsaß | 16,1 | — | — | — | 5—8% CaCO ₃ und Ton | — | 10,2 | 10,3 |
| 9 | 20er Düngesalz, Bleicherode | 34,5 | — | 1,0 | — | ~ 21,0 | 41,5 | 21,9 | 21,8 |
| 10 | 20er Düngesalz, Röbleben | 28,2 | 4,8 | — | 14,9 | ~7,0 | 41,4 | 20,5 | 20,5 |
| 11 | 20er Düngesalz, Bergmannsgegen | 35,2 | — | 0,3 | 16,5 | 0,5 | 44,1 | 22,1 | 22,3 |
| 12 | 40er Düngesalz, Rußland | 67,3 | — | 0,3 | — | 0,8 | 30,7 | 42,4 | 42,4 |
| 13 | 40er Düngesalz, Siegfried-S. | 62,5 | 2,6 | — | 9,8 | 0,1 | 21,7 | 40,9 | 40,9 |
| 14 | 40er Düngesalz, Siegfried-S. | 62,8 | 5,3 | — | 12,6 | 0,1 | 15,4 | 42,1 | 42,1 |
| 15 | 40er Düngesalz, Sollstedt | 65,0 | — | 1,0 | 0,2 | 9,0 | 24,5 | 41,2 | 41,2 |
| 16 | 40er Düngesalz, Salzdorf | 67,5 | — | 2,0 | 1,0 | 0,5 | 26,5 | 42,7 | 42,8 |
| 17 | 40er Düngesalz, Wintershall | 60,7 | — | 3,3 | 8,4 | 2,0 | 21,2 | 38,4 | 38,4 |
| 18 | 80er Chlorkalium, Totes Meer | 81,4 | — | 0,05 | 0,04 | — | 18,0 | 51,2 | 51,2 |
| 19 | 80er Chlorkalium, Polen | 87,0 | — | 0,6 | 0,1 | Spur | 11,3 | 55,1 | 55,1 |
| 20 | 80er Chlorkalium, Friedrichshall | 80,2 | 0,7 | — | 1,3 | 0,2 | 16,7 | 51,0 | 50,9 |
| 21 | 80er Chlorkalium, Haosa | 80,9 | — | — | 4,5 | 2,9 | 10,1 | 50,9 | 50,9 |
| 22 | Chlorkalium aus Melasse | 82,7 | 14,7 | — | 1,2% K ₂ CO ₃ | — | 0,6 | 61,2 | 61,2 |
| 23 | 90er Chlorkalium, Salzdorf | 92,1 | — | 1,1 | 0,6 | Spur | 4,5 | 58,3 | 58,1 |
| 24 | 95er Chlorkalium, Bleicherode | 96,8 | — | 0,04 | 0,09 | 1,7 | 0,9 | 61,3 | 61,2 |
| 25 | Trona Chlorkalium, USA | 94,5 | — | — | — | — | 2,6 | 59,9 | 60,0 |
| 26 | 95er Chlorkalium, USA, (geölt) | 95,7 | — | — | 0,1 | 0,1 | 3,5 | 60,7 | 60,6 |
| 27 | 95er Chlorkalium, Totes Meer | 96,2 | — | — | — | 0,05 | 0,9 | 62,3 | 62,2 |
| 28 | 90er Sulfat, Frankreich | 1,3 | 88,5 | — | 0,9% KHSO ₄ | — | 3,3 | 49,1 | 49,3 |
| 29 | 90er Sulfat, Polen | — | 94,6 | — | — | Spur | — | 51,2 | 51,5 |
| 30 | 90er Sulfat, Stadtfurt | 2,4 | 89,2 | 0,1 | 5,0 | 0,7 | 0,5 | 49,6 | 49,7 |
| 31 | Melasse-Kaliumsulfat | — | 97,9 | — | 0,7 K ₂ CO ₃ /0,5 Na ₂ SO ₄ | — | 0,4 | 53,5 | 53,5 |
| 32 | Kalimagnesia, Polen | — | 36,5 | — | 50,4 | 8,0 | 2,7 | 19,8 | 19,6 |
| 33 | Kalimagnesia, Battrof | 1,9 | 51,8 | — | 37,8 | 1,0 | 0,8 | 29,0 | 29,3 |
| 34 | Kalimagnesia, Heiligenroda | 4,7 | 45,2 | — | 30,3 | 15,0 | 0,5 | 27,6 | 27,8 |
| 35 | Kalimagnesia, Stadtfurt | 1,9 | 52,4 | — | 30,7 | 5,0 | 0,4 | 29,4 | 29,6 |

10 g Düngesalz wurden in 20 cm³ HCl und 200 cm³ Wasser gelöst und auf 500 cm³ aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 20 cm³ auf 250 cm³ verdünnt. In dieser Verdünnung, die in 100 cm³ 160 mg Salz enthielt, wurde der K₂O-Gehalt flammenphotometrisch bestimmt. Besteht die Salze in der Hauptsache aus Chloriden, wird als Vergleichslösung ebenfalls das Chlorid genommen usw. In diesem Falle wird die in der reinen KCl-Vergleichslösung an 160 mg fehlende Salzmenge aus einer Lösung ergänzt, die aus

1/3 NH₄Cl und 2/3 NaCl besteht. Ebenso wird eine entsprechende Menge Salzsäure zugegeben. In Kalisalzwerken wird man sich die Vergleichslösungen vorteilhaft aus den Standardmustern herstellen.

Tab. 4 bringt eine Gegenüberstellung der auf diese Weise ermittelten K-Werte mit der gravimetrischen Perchloratmethode. Ihre Übereinstimmung ist gut.

Eingeg. 30. Juli 1940. [A. 90.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.

Sächsische Bezirksgruppe. Sitzung in Meißen am 6. Juli 1940.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Hauptthema:

Staub in der Industrie der Steine und Erden.

Dr. H. Lehmann, Dresden: *Allgemeiner Überblick.*

Jeder Kampf gegen Staub und Schmutz darf nicht mit der Frage beginnen: „Wie kann ich den Staub beseitigen“, sondern „Wie kann ich die Entstehung des Staubes verhindern“. Da dies durch technologisch bedingte Tatsachen nicht immer möglich ist, muß die weitere Fragestellung lauten: „Wie kann ich den Staub an der Stelle seiner Entstehung weitestgehend unschädlich machen“.

Sorgt man z. B. in Dreherei und Gießerei in der keramischen Industrie dafür, daß die feuchten Abfälle nicht erst am Fußboden zum Trocknen kommen und zerstreuen werden, so ist bereits eine große Staubquelle beseitigt. In der Natursteinindustrie kann man durch Benutzung von Hartmetallbohrschneiden die Entstehung eines größeren Bohrkernes bewirken und darüber hinaus noch den Bohrprozeß rationeller und wirtschaftlicher gestalten.

In der Zementindustrie ist die Frage der Staubbekämpfung und Staubrückgewinnung von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Nach Angaben Anselms¹⁾ betrug der Staubabfall im Jahre 1938 bei einer Produktion von 15 Mill. t in der Zementindustrie 14% = 2,1 Mill. t. Von diesen 2,1 Mill. t wurden 1938 erst 1,6 Mill. t zurückgewonnen, während beim derzeitigen Stand der Technik annehmbar noch weitere 290 000 t zurückgewinnbar seien.

Neben der Entwicklung der technischen Hilfsmittel zur vorbildlichen Betriebsgestaltung, die noch keineswegs als abgeschlossen zu betrachten ist, ist eine individuelle und sorgfältige gesundheitliche Betreuung, wie sie nur durch das in der Entwicklung befindliche Betriebsarztwesen gewährleistet wird, für Staubbetriebe von entscheidender Bedeutung.

¹⁾ Zement 28, 15, 80 [1939].

Dipl.-Ing. Haß, Deutsches Forschungsinstitut für Steine und Erden, Köthen: *Erkennung und Bekämpfung des Staubes in der keramischen Industrie.*

Feinster Staub, der sich durch seine unbegrenzte Schwebefähigkeit dauernd in der Luft befindet, kann nur durch genaue Messungen ermittelt werden.

1. Beim gravimetrischen Verfahren saugt man eine gemessene Luftmenge durch ein dichtes Papierfilter, das vor und nach dem Versuch sorgfältig getrocknet und gewogen wird. Ein brauchbares Gerät ist von Jötten²⁾ gebaut worden. Als Maß für die Gefährlichkeit der Staubluft erhält man den Staubgehalt in mg/m³.

2. Das Konimeter der Firma Carl Zeiss, Jena, dient zur Messung kleiner Luftmengen (2,5 oder 5 cm³)³⁾. Der Staubgehalt der zu prüfenden Luftmenge, der in Teilchen/cm³ angegeben wird, wird an eine Glasperle, die mit einer dünnen Klebstoffschicht bestrichen ist, abgegeben und mikroskopisch ausgezählt. Parallelmessungen sind nötig. Es eignet sich besonders gut für Serienmessungen.

3. Das Tyndallometer der Firma Leitz in Wetzlar ist ebenfalls für Reihenmessungen geeignet. Man benutzt die bekannte Erscheinung, daß ein Stäbchen, das von einem Lichtstrahl getroffen wird, aufleuchtet. Je größer der Staubgehalt der Luft ist, desto größer ist die Stärke des Aufleuchtens, und dies ist dann ein Maßstab für den Staubgehalt der Luft.

Das Deutsche Forschungsinstitut für Steine und Erden in Köthen hat 1939 und 1940 in sächsischen keramischen Betrieben eine große Anzahl Staubmessungen durchgeführt; auf Grund der gewonnenen zahlenmäßigen Ergebnisse könnte man u. U. daran denken, eine sog. Staub-Kennzahl für Staubbetriebe zu schaffen.

Bei weiteren Versuchen des Forschungsinstitutes in Gemeinschaft mit der Firma Villeroy & Boch in Dresden wurden 3 verschiedene Spezialstaubsauger ausprobiert; Saugleistung und Aufnahmefähigkeit der großen und mittleren Typen sind durchaus ausreichend, auch über längere Zeiträume werden starke Belastungen ertragen, ohne daß die Saugkraft merklich nachläßt. Der Kraftverbrauch beträgt 2—7 PS.

Bei den Staubmasken beträgt der Wirkungsgrad der HochleistungsfILTER, die bei der in der Industrie der Steine und Erden üblichen Silicosegefahr nur in Frage kommen, praktisch fast 100%.

¹⁾ Bericht über die Arbeitstagung „Frage der Entstehung und Verhütung der Silicose“, Bochum, 8.—10. Nov. 1934, S. 12.

²⁾ Vgl. Chem. Fabrik 7, 456 [1934], 10, 187 [1937].