

JAHRESBERICHT

der Limnologischen Flußstation Freudenthal

Außenstelle der Hydrobiologischen Anstalt

der Max-Planck-Gesellschaft

1950

Die Versuche ergaben, dass die Bachforelle bei Änderung des Milieus in der Lage ist, die Merkmale einer Meerforelle anzunehmen. Die Kennzeichen der Anpassung liegen im Verlust der typischen Färbung, schnellerem Wachstum, Änderung der Farbe und der Konsistenz des Fleisches in Richtung einer Angleichung an die Verhältnisse bei der Meerforelle.

Es bliebe zu untersuchen, in welchem Umfange auch die in der Ostsee ausgesetzten Forellen eine Schuppengeneration aufweisen; weiterhin, ob auch bei der Meerforelle eine derartige Erscheinung festzustellen ist.

Flammenphotometrische Analysenverfahren in der Wasseranalyse
von Wolfgang Schmitz

Die hier im Auszug veröffentlichten Versuche zur Flammenphotometrischen Wasseranalyse wurden im Rahmen einer zur Zeit noch nicht abgeschlossenen allgemeinen Bearbeitung der physikalischen und chemischen Flußwasser-Untersuchungsmethoden durchgeführt. Eine kurze Mitteilung darüber erscheint angebracht, um auch die amtlichen Wasseruntersuchungsinstitute zur Anwendung dieses Verfahrens anzuregen.

Wenn unsere Kenntnisse über den Kalium- und Natriumstoffhaushalt der Binnengewässer bisher noch sehr unzureichend sind, so trägt daran in erster Linie der Mangel geeigneter Untersuchungsverfahren schuld. Natrium und Kalium geben kaum zur direkten Analyse brauchbare Reaktionen, noch bilden sie zur bequemen Abscheidung geeignete schwerlösliche Salze.

Hingegen bietet ihre leichte Anregbarkeit zur Lichtemission - schon bei Temperaturen der Acetylen-Luft-Flamme - die Möglichkeit zur Bestimmung durch die quantitative Spektralanalyse. - Bei diesem Analysenverfahren misst man die Intensität einer oder mehrerer bestimmter Spektrallinien des nachzuweisenden Elementes. Diese ist - vielfach linear - abhängig von der Konzentration der Atome des Elementes in der Anregungsquelle. Die Anregung zur Lichtemission der Atome erfolgt bei der Alkali-

analyse zweckmässig nach einem Verfahren von LUNDEGARDH (1929, 1934) in der mit Luft oder Sauerstoff gemischten Acetylen-, Leuchtgas- oder Propanflamme, in welche die Untersuchungslösung unter konstantem Luft- und Gasdruck mittels eines Zerstäubers in Nebelform eingesprüht wird. Während LUNDEGARDH das emittierte Licht nach Durchgang durch einen Spektrographen photographiert, darauf die entsprechende Linie auf der Platte auswählt und ihre Intensität photometrisch ermittelt, selektiert man in der Flammenphotometrie die Linie durch geeignete Filter- oder Monochromator-Vorrichtungen, lässt sie direkt auf Photozellen oder Photoelemente fallen und misst ihre Intensität als Photostrom. - Die Beziehungen zwischen Photostrom und Konzentration des Elements werden in einer Eichkurve festgelegt.

Wasseranalytische Untersuchungen nach der Lundegardh-Methode wurden in Schweden (LOHAMMAR 1938, WITTING 1947/48) und mittels der Flammenphotometrie in den USA (WEST et al. 1950, BILLS et al. 1949) bereits durchgeführt.

Es sind verschiedene Modelle von Flammenphotometern entwickelt worden und im Handel erhältlich. In den USA sind vor allem in Gebrauch das Perkin Elmer Flame Photometer Model 18 (PERKIN ELMER CORP. 1945), das Internal Standard Flame Photometer (BERRY et al. 1946), sowie die Flammenphotometer - Zusatzeinrichtung zum Beckmann Spectrophotometer DU. (NATION. TECHN. LABOR. 1948). Das letztere, mit dem auch die Wasseranalysen von WEST und Mitarbeitern durchgeführt wurden, ermöglicht eine nahezu absolute Linienselektion und arbeitet bei grosser Empfindlichkeit sehr genau. Dies lässt sich aber nur durch einen erheblichen apparativen Aufwand erreichen (Littrow-Spektrograph, Verstärkereinrichtung für den Photostrom). Unvollkommener wird die Selektion schon, wenn sie mit verschiedenen Farbfilterkombinationen durchgeführt wird. Nach dieser Methode arbeiten neben dem Perkin Elmer Modell und dem Internal Standard Modell die alten in Deutschland von SCHUHNECHT, WAIBEL sowie RIEHM und LANGE entwickelten Flammenphotometer. - Einen erheblichen Fortschritt für die Verwendung von Filtern brachte die Entwicklung der Metall-

Interferenzfilter mit engem spektralen Durchlässigkeitsbereich mit sich (GEFFEKEN 1948, SCHOTT 1949). Die Anwendung der Interferenzfilter hat sich bei den deutschen Flammenphotometer-Modellen von LANGE (Modell 2 und 3) (LANGE 1950) und ZEISS (Modell III) (ZEISS 1950) eingebürgert.

Die Flammenphotometer von LANGE und ZEISS sind direkt anzeigende Instrumente. Der Photostrom des Selenphotoelementes wird mit empfindlichen Galvanometern gemessen. Ein solches Messverfahren erscheint bedenklich, da sich dabei verschiedene unerwünschte Eigenschaften der Photoelemente auswirken können: Keine strenge Proportionalität zwischen Photostrom und Beleuchtungsstärke, unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit, Temperaturabhängigkeit, Ermüdungerscheinungen (KORTUM 1948). Andererseits sind die Herstellungskosten der Apparate wesentlich geringer als z. B. bei einem Beckmann-Flammenphotometer. Vergleicht man nun die mit den verschiedenen Flammenphotometern erzielten Ergebnisse (BERRY et al. 1946, PARKS et al. 1948, WEST et al. 1950, SCHRENK 1950), so zeigt sich (siehe auch dieser Artikel), dass bei der flammenphotometrischen Analyse namentlich von Mischlösungen Fehler auftreten können, welche die hohe Instrumentengenauigkeit illusorisch machen, dass man aber andererseits mit der Direkt-Ausschlag-Methode unter entsprechend vorsichtiger Handhabung auch eine Fehlergrenze von 3 % einhalten kann.

Für unsere Versuche zur flammenphotometrischen Analyse von Natrium, Kalium und Calcium in Wasserproben stand ein Lange-Flammenphotometer Modell 2 zur Verfügung (ausführliche Beschreibung LANGE 1950). - Die Arbeiten wurden im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie Göttingen durchgeführt. Für die Ueberlassung des Gerätes und des Arbeitsplatzes sei Herrn Prof. Bonhoeffer an dieser Stelle bestens gedankt.

Die Konstanz von Acetylen- und Luftdruck war gewährleistet, wenn man zwischen die Regelventile und Manometer ein in Wasser bzw. Quecksilber tauchendes Ueberlaufrohr einschaltete (HERMANN und LEDERLE 1942). Zwischen Kompressor und Re-

gulierventil wurde eine Waschflasche mit Wattefüllung zum Aufsaugen des mitgerissenen Pumpenoels angebracht. Gearbeitet wurde bei 0,5 Atü Luftdruck und einem Gasdruck von 60 mm Wassersäule.

Die Durchlässigkeit der Natrium-, Kalium- und Calcium-Interferenzfilter war jeweils für die Strahlung der anderen Elemente praktisch gleich Null. Auch mit konzentrierteren Lösungen wurden Blindwerte, die überdies wohl auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen sind, von höchstens 0,5 bis 1 Skalenteil gemessen.

Der durch das Mess-System Photoelement-Multiflexgalvanometer bedingte Fehler lässt sich ausschalten, indem vor und nach der Analyse jeder Probe mit einer Eichlösung kontrolliert wurde, ob eine Abweichung vom Sollwert des durch die Eichlösung hervorgerufenen Galvanometerausschlages eingetreten war. In diesem Falle wurde auf den Sollwert mittels der Vorschaltwiderstände am Multiflexgalvanometer einreguliert und erneut analysiert. Abweichungen vom Sollwert treten häufig nicht durch Empfindlichkeitsschwankungen des Photoelementes ein, sondern beruhen auf der Inkonstanz der Aerosolbildung in der Zerstäuber- und Zerstäuberkammer. Der Zerstäuber ist zweckmässig möglichst waagrecht zu platzieren. Auch wurden die Zerstäuberkammer und das Brennerrohr nach jeder grösseren Meßreihe (300 Proben) mit Chromschwefelsäure gereinigt. Auch Verstopfungen der Düse treten öfter auf, machen sich jedoch sogleich durch erhebliches Abfallen der Sollwerte bemerkbar.

Die normalen Kalium- und Calciumkonzentrationen in Wasserproben liegen im linearen Bereich der Eichkurven. Die Natrium-Eichkurve zeigt einen gekrümmten Verlauf infolge Absorption der Strahlung durch die Natriumatome im kühleren äusseren Flammenteil. Kalium wurde bei empfindlichster Galvanometereinstellung analysiert: 0,5 mmol/l = 100 Skalenteile. - Die Ablesegenauigkeit betrug dabei 1/2 Skalenteil = 0,003 mmol K/l = ca. 0,1 mg/l. - Bei der Aufstellung der Eichkurven ergab sich in der Anwendung des oben beschriebenen Kontrollverfahrens, dass die Werte im günstigen Messbereich (20 bis 150 Skalenteile) bis auf 0,5 Skalenteile repro-

äuzierbar waren (\pm 0,1 mg K/l). Gelegentliche Abweichungen von 1 Skalenteil treten auf.

Für Calcium und Natrium wurden in entsprechender Weise ermittelt:

Empfindlichkeit:	Ca	Na
	200 Skt. = 5 mmol/l	200 Skt. = 5 mmol/l (stark gedämpft)
	0,5 Skt. = 0,0125 mmol/l = ca. 0,5 mg/l	0,5 Skt. = durchschn. 0,01 mmol/l = ca. 0,2 mg/l

Reproduzierbarkeit:	\pm 0,5 mg/l (im allg.)	\pm 0,2 mg/l
---------------------	------------------------------	----------------

Die apparativ bedingten Messfehler sind jedoch gering gegenüber denjenigen, die durch Fremdstoffe (fremde Salze, Basen, Säuren, organische Stoffe), welche neben den nachzuweisenden Elementen anwesend sind, hervorgerufen werden. Die Abweichungen vom Sollwert betragen in solchen Fällen vielfach über 100 % (BERRY et al. 1946, PARKS et al. 1948, RIEHM 1948).

Die Ursachen der Störung sind:

- 1.) Beeinflussung des Zerstäubungsvorganges (Viskositäts-, Dichte-, Oberflächenspannungsänderungen).
- 2.) Veränderung der Anregungsbedingungen in der Flamme (Temperatur, Volum).
- 3.) Beeinflussung der Anregungsverteilung durch Fremdatome.

Bei Analysenproben mit bezüglich Fremdstoffen wechselnder Zusammensetzung ist dies zu berücksichtigen, während man bei gleichbleibender Konzentration der Fremdstoffen die Eichkurve unter Zusatz der Fremdstoffe zu den Eich-Konzentrationsstufen herstellen kann. Der Fehler wird dann als systematische Abweichung durch die Eichkurve eliminiert.

Als Korrektionsverfahren fand in der quantitativen photographischen Spektralanalyse das Verfahren der Messung von Stärkeverhältnissen anstelle der absoluten Stärke der Linien vielfache Anwendung (Internal Standard method). Während die

Absolutstärke leicht durch Fremdstoffe beeinflusst werden kann, ändert sich das Stärkeverhältnis der Linie des Untersuchungselementes zu derjenigen eines in bekannter Konzentration zugefügten Zusatzelementes nicht, da dieses ja den emissionsverändernden Einflüssen im gleichen Maße ausgesetzt ist. Auch in der Flammenphotometrie bedient man sich mit Lithium als Zusatzelement dieses Verfahrens (BERRY et al. 1946). Das von BERRY und Mitarbeitern konstruierte Internal-Standard-Flamme-Photometer ermöglicht die gleichzeitige photoelektrische Messung von Natrium - resp. Kalium- und Lithium-Strahlung. Durch die Schaltung des Instrumentes wird bewirkt, dass die durch Fremdstoffe usw. verursachten Abweichungen der Lithium-Strahlung diejenige der Natrium- bzw. Kalium-Strahlung kompensieren. Auf diese Weise wird der Einfluss vieler störender Stoffe aufgehoben oder wenigstens herabgesetzt.

Ohne ein solches Instrument könnte man in gewissen Grenzen die Stärkeverhältnis-Methode anwenden, indem man, sofern das Flammenphotometer eine Filterwechselvorrichtung besitzt, die Intensität der Lichtemission des Untersuchungselementes und des Zusatzelementes nacheinander misst. Beide Elemente müssen dabei aber in demselben Messbereich gemessen werden können. In der Wasseranalyse mit dem Lange-Flammenphotometer ließ sich Lithium dafür nicht verwenden, da unsere Versuche ergaben, daß das zur Verfügung stehende Lithium-Filter 671 in starkem Maße für Strahlung des Calciums durchlässig ist, dessen Gehalt in den Gewässern ja sehr grosse Unterschiede aufweist. (Ca I Linie 671,77).

Bei der Wasseranalyse liegen die Verhältnisse nun insofern ungünstig, da stets Fremdionen und noch dazu im unvor-sagbaren Konzentrationsverhältnis anwesend sind. Ausserdem können organische Stoffe die Analysenergebnisse u. U. verfälschen. Es wurde daher in den im Wasser zu erwartenden Konzentrationsbereichen der wechselseitige Einfluss der wichtigsten Kationen und Anionen untersucht.

Die Natriumanalyse wurde im Bereich von 20 bis 0,5 mmol Na/l durch Zusätze von Calcium (1 bis 10 mmol/l), Kalium (0,5 mmol/l) und Magnesium (5 mmol/l) nicht beeinflusst. Auch stimmen die Er-

gebnisse überein, wenn Natrium als Chlorid, Sulfat oder Bikarbonat in Lösung vorliegt.

Die Kaliumanalyse wurde im Bereich von 0,5 bis 0,05 mmol K/l nicht durch Calcium (0,5 bis 10 mmol/l) beeinflusst, gleichfalls nicht durch Magnesium (5 mmol/l). Hingegen übte Natrium einen erheblichen Einfluss aus (Tab. 1) Anioneneinfluss (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) machte sich nicht bemerkbar.

Die Calciumanalyse wurde im Bereich von 0,5 bis 10 mmol/l nicht durch Natrium (1 bis 20 mmol/l) oder Kalium (0,1 bis 0,5 mmol/l), hingegen aber durch Magnesium (Tab. 2) beeinflusst. - Nähere Untersuchungen wurden hinsichtlich der von WEST und Mitarbeitern festgestellten Störung des Ca-Nachweises durch Bikarbonat-Ionen gemacht. Wie Tabelle 3 zeigt, tritt eine umso stärkere Verminderung der Galvanometerwerte ein, je grösser die Calcium- und je höher die Bikarbonat-Ionenkonzentration ist. Das lässt auf einen einfachen Massenwirkungseffekt schliessen. Die Bedingungen zur Ausfällung von CaCO_3 werden mit zunehmender $[\text{Ca}^{2+}]$ und $[\text{HCO}_3^-]$ günstiger, so dass man annehmen kann, dass eine Ausscheidung von CaCO_3 schon bevor die Lösung in die Flamme gelangt, durch Kohlensäureverlust beim Zerstäuben oder durch Änderung der Löslichkeitsverhältnisse im warmen Brennerrohr frühzeitig eintritt und die zu geringen Werte verursacht. In der Tat treten bei geringeren Bikarbonatkonzentrationen keine Fehler auf. Das geht aus Tabelle 4 hervor, in der die Analysen von Calcium-Chlorid-Lösungen mit Calcium-Bikarbonat-Lösungen verglichen werden.

Durch Sulfate im Bereich der im Wasser auftretenden Konzentrationen wird die Calciumanalyse nicht beeinflusst.

Es wurde auch der Einfluss verschiedener organischer Stoffe untersucht. Auf die Calcium-, Kalium- und Natriumbestimmung blieben Zusätze von Stärke (bis 100 mg/l lösliche Stärke), gesättigte wässrige Stearinsäurelösung (50 % des Gesamtvolumens) und Harnstoff (bis 50 mmol/l) ohne Einfluss.

Quecksilber-II-Chlorid, das zum Fixieren der Wasserproben nach der Entnahme zugesetzt wurde, ist ebenfalls ohne nachweisbaren Einfluss.

Der Einfluss des Natriums auf die Kaliumbestimmung und des Magnesiums auf die Calciumanalyse lassen sich nicht durch die Stärkeverhältnis-Methode ausschalten. Wie Tabelle 5 zeigt, wirkt sich dieser Einfluss nämlich nicht auf ein Zusatzelement aus. Die Uebergangswahrscheinlichkeiten der betreffenden Uebergänge im Elektronenzustand der Atome werden also offenbar durch Wechselwirkung mit dritten Atomen in verschiedener Weise geändert. Mit Erfolg wurde dagegen das auch schon von WEST und Mitarbeitern benutzte Verfahren angewandt, bei welchem man die schwankenden Konzentrationen des Störelementes durch Zusatz einer entsprechenden konzentrierten Salzlösung auf einen hohen, dadurch aber genügend konstanten Wert bringt. Der zufällige Fehler wird damit zu einem systematischen, der in der Eichkurve, die man aus den ebenfalls mit Salzlösungen versetzten Eichlösungen gewinnt, berücksichtigt wird. Als "Strahlungspuffer" wurden die von WEST vorgeschlagenen Lösungen erprobt. Für die Kaliumanalyse eine nacheinander mit CaCl_2 , MgCl_2 und NaCl bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung. Für die Calciumanalyse eine entsprechende MgCl_2 , NaCl , KCl Lösung. Für die Natriumanalyse konnte man die Strahlungspufferlösung entbehren, für die Kaliumanalyse genügte auch gesättigte Kochsalzlösung und für die Calciumanalyse gesättigte MgCl_2 Lösung. Zu 10 Teilen Untersuchungslösung wurde 1 Teil Strahlungspufferlösung hinzugefügt. - Dieses Korrekturverfahren schaltet, wie Tabelle 6 bis 7 zeigt, die Störeinflüsse aus.

Da beim längeren Aufbewahren der Wasserproben ursprünglich gelöstes CaCO_3 ausfallen kann, wurden die Proben bei der Calciumanalyse nach kräftigem Umschütteln mit $1/n$ Schwefelsäure (zu 10 Teilen Probe 1 Teil H_2SO_4) angesäuert. Bei Anwendung von $1/n$ Salzsäure erhielt man keine konstanten Galvanometerausschläge. Die Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens gegenüber der Schwefelsäure sind noch nicht geklärt. -

Zu der Eichlösung wird auch ein entsprechender Anteil Schwefelsäure zugesetzt.

Zur Erprobung der Anwendungsmöglichkeiten der Methode in der Wasseranalyse wurden folgende Proben analysiert:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1.) Leinekanalwasser Göttingen | stark abwasserhaltig |
| 2.) Leinekanalwasser Göttingen | nach Regen stark getrübt |
| 3.) Feuerlöschteich Göttingen | schatt.Lemna-Typ, org.verschm. |
| 4.) Hochmoorwasser Harz | dystroph, reich an Humuskolloiden |
| 5.) Teich i.bot.Gart.Göttingen | eutroph |
| 6.) Wasser i. Gewächshaus des bot. Gartens Göttingen | eutroph |
| 7.) Göttinger Wasserleitung | sehr hart, rein |
| 8.) Gebirgsbach Sieber (Harz) | elektrolytarm, sehr rein |
| 9.) Harn verdünnt | |

1:4 für Calcium, 1:30 für Kalium, 1:300 für Natrium.

Die Lösungen wurden flammenphotometrisch analysiert. Ausgehend von den in dieser Weise ermittelten Werten wurden durch Verdünnen mit destilliertem Wasser oder durch Zusatz von Na-, K- oder Ca-Standardlösungen von jeder Probe eine Reihe verschiedener Konzentrationsstufen hergestellt und diese wiederum analysiert.

Die Werte liegen alle im Bereich der Eichkurve (Abb. 1). Die Abweichungen überschreiten im allgemeinen nicht 3 %, gelegentlich erreichen sie 5 %. Die Natrium-, Kalium- und Calciumgehalte der Wasserproben wurden ausserdem kolorimetrisch (Natriumzink-uranyl-acetat, Kaliumkobaltinitrit) bzw. titrimetrisch (Calciumoxalat) analysiert. Die Abweichungen von den flammenphotometrischen Ergebnissen betragen nicht mehr als 3 %.

Nach diesen Ergebnissen wurde für die Wasseranalyse folgende Analysenmethodik angewandt:

Die Wasserproben wurden möglichst bald nach der Entnahme durch Blaubandfilter 589⁵ filtriert und in Polyäthylenkunststoff-Flaschen (Firma Kautex, Hangelar) oder paraffinierten Glasflaschen aufbewahrt. Gegen Algen- und Pilzwuchs wurden einige Kriställchen HgCl₂ hinzugefügt. Zur Natriumanalyse wurde die

unveränderte Lösung flammenphotometriert. Die Kaliumanalysen wurden mit 5 ccm Probelösung, denen 0,5 ccm Kaliumstrahlungspufferlösung zugesetzt waren (gesättigte $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$, NaCl Lösung), ausgeführt. Zur Calciumanalyse wurden 5 ccm der gut umgeschüttelten Probe mit 0,5 ccm n/1 Schwefelsäure und danach mit 0,5 ccm Strahlungspufferlösung (gesättigte MgCl_2 , NaCl Lösung) versetzt. Vor dem Einsprühen müssen die Lösungen gut durchmischt sein. Die Analyse erfolgte dann mit Ausnahme des Kaliums in mehreren Messbereichen, von denen je nach der vorliegenden Konzentration der geeignetste verwendet wird.

Als Anhang seien einige Ergebnisse regionaler Untersuchungen im Fulda-Eder-System angeführt, die die Nützlichkeit dieser Methode dokumentieren sollen (Abbildung 2 und 3).

Tabelle 1 Einfluss von Na auf die K-Analyse

		mmol KCl/l			
		0,5	0,25	0,1	0,05
Ohne Fremdionen		Skalenteile			
		90,0	39,0	13,0	6,0
20 mmol NaCl/l		117,0	57,0	23,5	12,5
5 " "		98,5	49,0	20,0	10,0
1 " "		93,5	44,5	16,5	8,0

Tabelle 2 Einfluss von Mg auf die Ca-Analyse

		mmol CaCl_2 /l		
		2,5	1,0	0,25
Ohne Fremdionen		Skalenteile		
		88,0	46,0	13,0
10 mmol MgSO_4 /l		100,0	62,0	16,0
2 " "		91,0	51,0	15,5
1 " "		-	48,0	15,0
0,5 " "		88,5	46,5	14,0

Tabelle 3 Einfluss von HCO_3 auf die Ca-Analyse

	mmol CaCl_2 /l				
	10	5	2,5	1	0,5
Ohne Fremdionen	Skalenteile				
	200,0	99,5	48,5	21,5	11,5
10 mmol NaHCO_3 /l	155,0	68,5	39,0	18,5	11,0
5 " "	180,0	84,0	40,0	19,0	11,5
1 " "	197,0	96,5	-	20,0	11,5

Tabelle 4 Analyse von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ Lösung

	mmol Ca/l				
	10	2,5	2,0	1,0	0,5
	Skalenteile				
CaCl_2 Lösung	200,0	48,0	38,5	20,0	10,5
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ Lösung	-	48,0	40,0	21,0	12,0

Tabelle 5 Analyse von K/Na/Ca-Mischlösung

	0,5 mmol KCl/l + 5 mmol CaCl_2 /l	
	Ohne Fremdionen	Skalenteile
20 mmol NaCl/l	96,0	100,0
	117,0	99,5
10 " "	106,0	99,0
5 " "	96,5	101,0
1 " "	93,5	100,0

Tabelle 6 K-Analyse bei Gegenwart von Na und Strahlungspuffer

	mmol KCl/l			
	0,5	0,25	0,1	0,05
Ohne Fremdionen	Skalenteile			
	100,0	62,0	39,0	29,5
20 mmol NaCl/l	101,5	64,0	38,0	28,5
10 " "	101,5	62,5	37,0	28,0

Tabelle 7

Ca-Analyse bei Gegenwart von Mg und Strahlungspuffer

	mmol CaCl ₂ /l		
	5	2,5	2,0
Ohne Fremdionen	Skalenteile		
	110,0	56,0	37,0
5 mmol MgCl ₂ /l	110,0	56,5	37,0

Literaturverzeichnis.

- BARNES et al. 1945 - Barnes R.B. Richardson D., Berry J.W., Hood R.L. Flame Photometry, a rapid analytical procedure, Ind. Engin. Chem. Analyt. Edit. 17, S. 605-611, 1945.
- BERRY et al. 1946 - Berry J.W. Chappell D.G., Barnes R.B. Improved Method of Flame Photometry, Ind. Engin. Chem. Analyt. Edit. 18, S. 19-24, 1946.
- BILLS et al. 1949a - Bills C.E., Mc. Donald F.G., Niedermeyer W., Schwartz M.C.: Reduction of Error in Flame Photometry, Analytical Chem. 21, 1076, 1949
- " 1949b - Americ. Diet. Assoc. 25, S. 309-314, 1949.
- GEFFEKEN 1948 - Neuartige Interferenzlichtfilter, Z.f. angewandte Chemie Ausg. A. 60, S. 1-4, 1948
- HERRMANN und LEDERLE 1942 - Hermann R. und Lederle P.: Ersatz des Acetylens durch Leuchtgas bei der flammenphotometrischen Kaliumbestimmung, Bodenkunde und Pflanzenernährung 30, S. 189-196, 1942.
- KORTÜM 1948 - Kortüm G. Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer 1948.
- LANGE 1950 - Flammenphotometer Liste 27/50, Firma Dr. B. Lange, Berlin.

- LOHAMMAR 1938 - Lohammar G.: Wasserchemie und höh. Vegetation schwedischer Seen, Akad. Abhandl. Symbol. Botan. Uppsalens, III, 1, 1938.
- LUNDEGARDH 1929 - Lundegardh H.: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente und ihre Anwendung auf biologische, agrarkulturchemische und mineralogische Aufgaben, Fischer, Jena 1929.
- " 1934 - Die quantitative Spektralanalyse. Zweiter Teil, Fischer, Jena 1934.
- NAT. TECHN. LABOR 1948 - National Technical Laboratories, South Pasadena Calif., Beckmann Bull. 167-C (1948. Beckmann Bull. 193-B, 1948
- PARKS et al. 1948- Parks Th.D., Johnson H.O., Lykken L.: Errors in the Use of a Model 18 Perkin Elmer Flame Photometer for the Determinations of Alkalimetals, Analytical Chem. 20, 822, 1948.
- PERKIN ELMER CORP. 1945 - Perkin Elmer Corporation Glenbrook Conn. Instruction Manual Flame Photometer Model 18, 1945.
- SCHOTT 1949 - Jenaer Metallinterferenzfilter Liste 8075/1949, VEB Jenaer Glaswerk Schott.
- SCHRENK 1950 - Schrenk W.G.: Round Table Discussion on Flame Photometry, Analytical Chem. 22, 1202, 1950.
- WEST et al. 1950 - West P.W., Folse P., Montgomery D.: Application of Flame Spectrophotometry to Water Analysis, Analytical Chem. 22, 667, 1950.
- WITTING 1947 - Witting M.: Kationsbestämningar i myrvatten, Botaniska Notiser 1947, Häfte 4 Lund.
- " 1948 - Dieselbe; Preliminärt meddelande om fortsatta Kationsbestämningar i myrvatten sommaren 1947, Svensk Botanisk Tidskrift 42, S. 116-134, 1948.
- ZEISS 1950 - Das neue lichtelektrische Zeiss Flammenphotometer Liste CZ 32-627-1, VEB Carl Zeiss, Jena 1950.

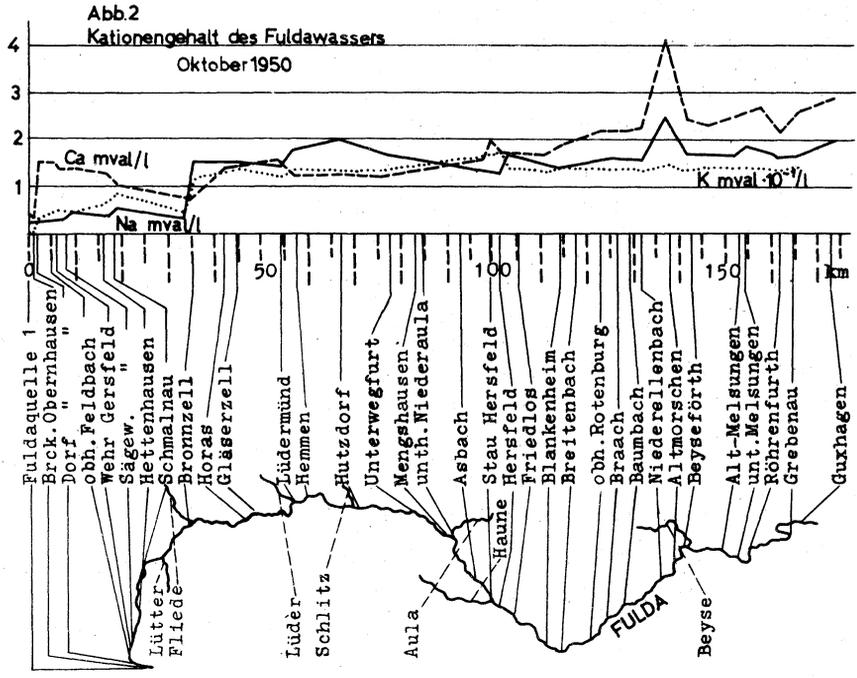
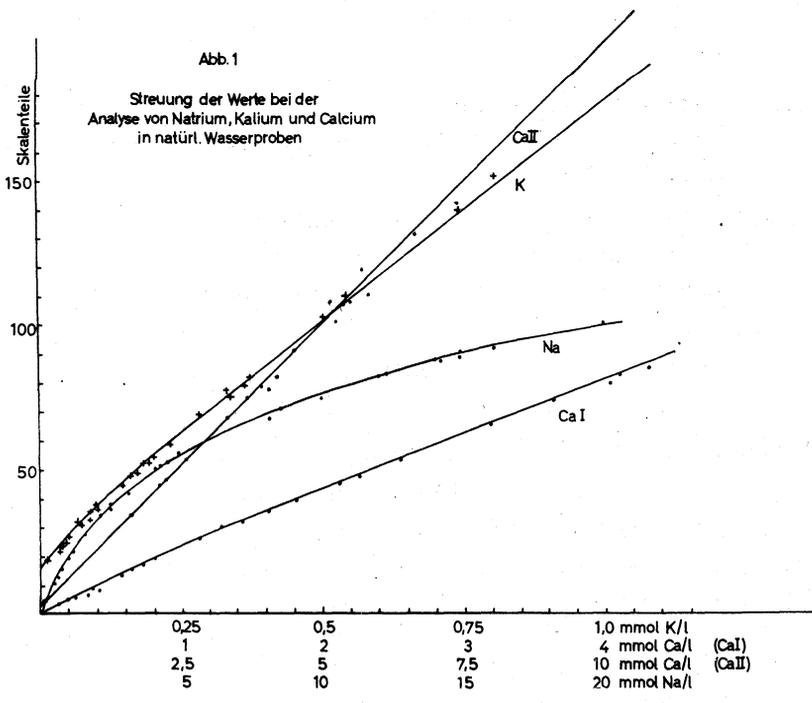
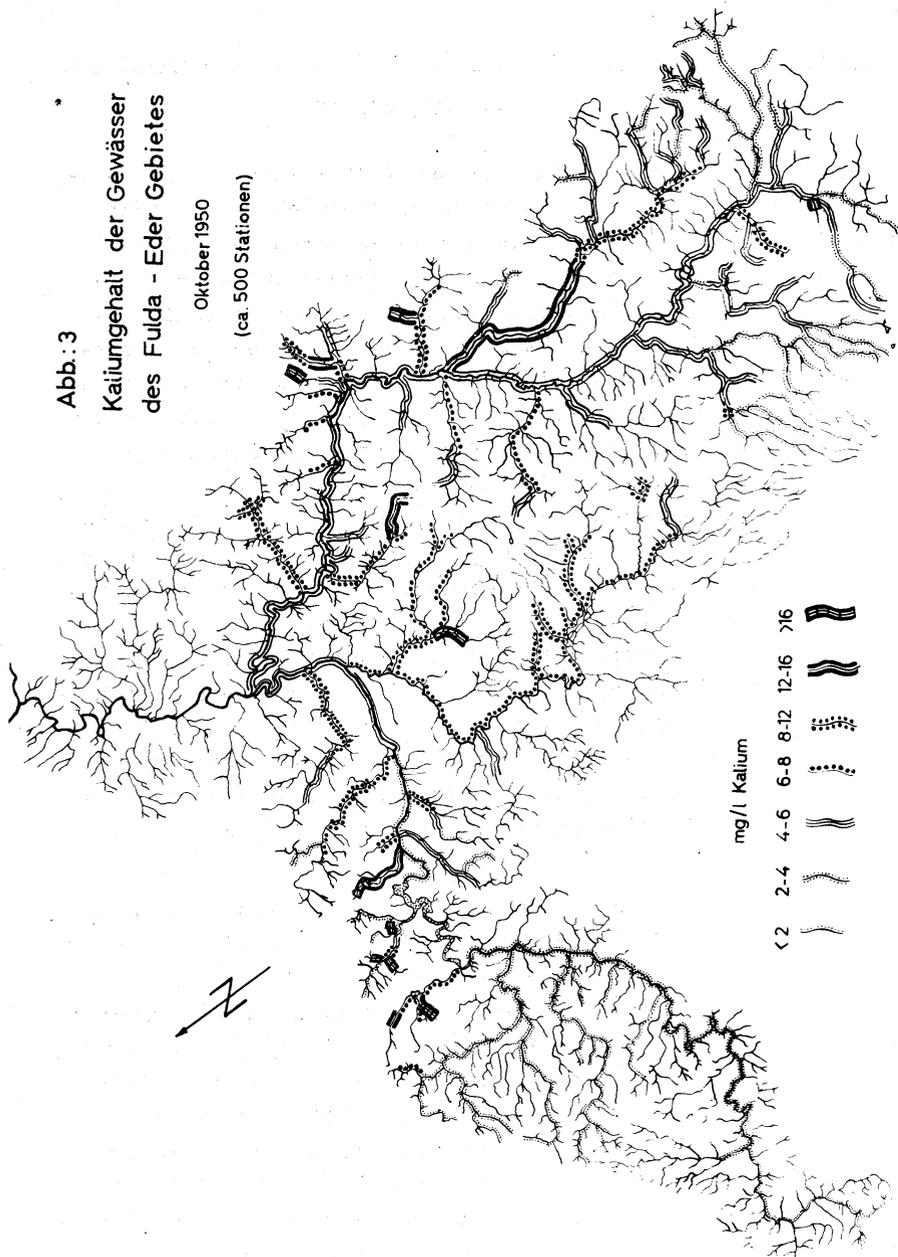


Abb. 3
Kaliumgehalt der Gewässer
des Fulda - Eder Gebietes

Oktober 1950
(ca. 500 Stationen)



Inhaltsverzeichnis
der Jahresberichte 1949 und 1950.

Jahresbericht 1949

(Noch einige Exemplare vorhanden)

	Seite
1.) Vorwort	1
2.) Professor Beling zum Gedächtnis	2
3.) W. Schmitz und K. Müller - Das Fischsterben in der Werra	3
4.) J. Illies - Die Wasserkäfergesellschaften der Fulda (vorl. Mittlg.)	11
5.) E.J. Pittkau - Mitteilung über die in der Fulda und ihren Zuflüssen aufgefundenen Weichtiere	17
6.) W. Schmitz - Der Wasserchemismus der Fulda unter besonde- rer Berücksichtigung des biologischen Einflusses	20
7.) K. Müller - Fischereibiologische Untersuchungen an den Abwässergebieten der Fulda	26
8.) W. Schmitz - Der Wasserchemismus der Fulda unter besonde- rer Berücksichtigung der geologischen Einflüsse	28
9.) K. Müller - Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Bin- nenfischerei	37

Jahresbericht 1950

1.) M. Scheele - Die Limnologische Flußstation Freudenthal	1
2.) A. Beling - Bakteriologische Untersuchungen während der Fulda-Expedition 1948 (vorl. Mittlg.)	4
3.) J. Illies - Die Ephemeriden, Plecopteren und Trichopte- ren der Fulda-Expedition 1948	14
4.) K. Müller - Fische und Fischregionen der Fulda	18
5.) M. Scheele - Beitrag zur Frage der Abgrenzung von Kiesel- algen-Gesellschaften in fließenden Gewässern	23
6.) J. Illies - Zur bizönotischen Gliederung der Fulda	29
7.) K. Müller - Untersuchungen über die Bestandsdichte der Fische in der Forellenregion der Fulda	34
8.) K. Höll - Chemische Untersuchungen im Weserflussegebiet. Periodische Untersuchungen der Weser bei Hameln	39
9.) K. Müller - Beobachtungen über Schuppengenerationen bei der Bachforelle (<i>Trutta fario</i> L.) vorl. Mittlg.	43
10.) W. Schmitz - Flammenphotometrische Analysenverfahren in der Wasseranalyse	45
11.) W. Schmitz - Quantitative Phytoplankton-Untersuchung mit Membranfiltern	60
12.) M. Scheele - Ueber die Anwendung des Lochkartenverfahrens bei biologischen Untersuchungen	66

A n s c h r i f t e n
der Limnologischen Flußstation Freudenthal
und der Verfasser.

Dr. M. Scheele
K. Müller
(und Verwaltung)

Weserstation der
Limnologischen Fluß-
station Freudenthal
Hann.-Münden
Galgenberg 19

Dr. J. Illies
E. J. Fittkau

Fuldastation der
Limnologischen Fluß-
station Freudenthal
Schlitz (Oberhessen)

Frau Dr. A. Beling
W. Schmitz

Werrastation der
Limnologischen Fluß-
station Freudenthal
Freudenthal
bei Witzenhausen

Dr. K. Höll

Mitarbeiter der
Limnologischen Fluß-
station Freudenthal
Hameln (Weser)
Kaiserstr. 58

Wir bitten die in Frage kommenden Stellen höflichst um
Separaten-Austausch.