

ponente SiO_2Fe und erhalten dann folgende Verteilung der Molekularverhältniszahlen:

$3\text{SiO}_2\text{Fe}$	Al_2O_3
0,033 SiO_2	
0,580 SiO_2Me	
0,018 Al_2O_3	
0,631	0,210

Ein der Zahl 0,033 entsprechender Betrag von SiO_2 wäre also nicht durch MeO abgesättigt. Es sind etwa 5 Mol.-% der Komponente $3\text{SiO}_2\text{Fe}$. An gewissen Orten im Kristall finden sich also Lücken durch Ausfallen einer kleinen Menge FeO . Diese Annahme würde nichts anderes bedeuten, als daß im Silikatkristall die stöchiometrischen Gesetze nicht streng erfüllt sind, daß hier geringe Abweichungen von ihnen vorkommen.

Eine zweite Möglichkeit einer Deutung wäre auf dem Gebiet der Isomorphie zu suchen. Die notwendigen Ver-

tretungen brauchen allerdings nur in sehr geringem Umfang wirksam sein. Aber gerade dadurch ist ihre Auf-
findung erschwert oder vorerst unmöglich gemacht. Silicium und Aluminium haben beispielsweise Ähnlichkeiten in den Ionenradien und gewisse Ähnlichkeiten in ihrem chemischen Charakter. Eine gewisse engbegrenzte isomorphe Vertretung liegt damit wohl nicht ganz außerhalb jeder Möglichkeit. Wir müssen es jedoch vorerst unterlassen, bestimmte Ansichten über solche Vertretungen von sehr geringem Umfang auszusprechen und wollen uns somit mit der Feststellung begnügen, daß die Analyse von selbst einfach gebauten Silicaten Abweichungen von den Molekularverhältniszahlen ergeben, welche durch die üblichen Vorstellungen von den isomorphen Vertretungen nicht erklärt werden können, und daß bei Silicaten mit kleiner SiO_2 -Zahl (Olivin, Almandin, Nephelin, auch verschiedene Zeolithe) die Abweichung in einem kleinen Überschuß an Kieselsäure zum Ausdruck gebracht werden kann. [A. 208.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Kalibestimmung in Mischdüngern.

Von A. STEIN.

Mitteilung der Kaliforschungs-Anstalt, Berlin.

(Eingeg. 1. Dezember 1928.)

Die landwirtschaftlichen Untersuchungsstellen verfügen zur Zeit noch nicht über eine allgemein anerkannte Methode zur Untersuchung von Mischdüngern, insbesondere gilt dies für die Kalibestimmung. Es handelt sich dabei nicht um eine Unsicherheit bei der Feststellung der Form, in der das Kali zur Abscheidung zu bringen ist, denn hierfür kommen im allgemeinen nur zwei Kaliumverbindungen in Frage, bekanntlich das Kaliumplatinchlorid und das Kaliumperchlorat. Der Weg bis zur Abscheidung des Kaliums in der einen oder anderen Form aber ist noch strittig, besonders dann, wenn es in Gegenwart von Ammonium-, Phosphorsäure- und Salpeterverbindungen bestimmt werden muß. Eine der zur Zeit üblichen Methoden zur Analyse der Mischdünger¹⁾ ist folgende²⁾:

20 g Substanz werden in Wasser gelöst (evtl. unter Zusatz von etwas Salzsäure) oder mit Wasser ausgekocht. Die Lösung wird alsdann auf ein Liter gebracht und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm zum Sieden erhitzt und mit Chlorbarium versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt, das abgekühlte Gemisch auf 400 ccm gebracht, gut durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm unter Kochen mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Durch diesen Zusatz von Reagenzien wird die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und der Überschuß des zugesetzten Bariumhydroxydes entfernt.

„Das erkaltete Gemisch wird zu 400 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm vom Filtrat werden in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und nach vorherigem Erhitzen auf 130–150° bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammoniumsalze schwach gegläht. Der Rückstand, entsprechend 1 g Substanz, wird mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, in einer Porzellanschale eingengt, mit Überchlorsäure oder mit Platinchlorid versetzt,“ dann weiter eingedampft und schließlich das Kaliumperchlorat oder das Kaliumplatinchlorid filtriert, ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Das

Kaliumplatinchlorid kann auch nach der Methode von Finkener³⁾ im Wasserstoffstrom, mit Leuchtgas nach Neubauer⁴⁾ oder mit Ameisensäure oder mit Oxalsäure nach Klinkerfues⁵⁾ reduziert und der Platinrückstand gewogen werden. Ebenso gute Resultate liefern die anderen Reduktionsmethoden mit Zinkstaub nach Feit und Bockmüller⁶⁾ oder Diamant⁷⁾ oder mit Magnesiumstaub nach Fabre⁸⁾, bei denen das Chlor titriert und aus dem Chlorgehalt der Gehalt an Kali berechnet wird.

Die von uns ausgeführten Untersuchungen sollten nun Klarheit darüber bringen, ob sich bei der oben beschriebenen Methode der Analyse von Mischdüngern nicht zunächst der Zusatz von Ammoniumcarbonat und das Wegglühen der Ammoniumsalze vermeiden läßt, da hierdurch erfahrungsgemäß leicht Fehler entstehen.

Wird zu schwach gegläht, bleiben leicht Ammoniumsalze zurück, die dann als Kali bestimmt werden; bei zu starkem Glühen treten Verluste an Kali auf, und die Resultate fallen zu niedrig aus.

Die Lösung ist, nach der Ausfällung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid und der Phosphorsäure mit Barytwasser oder Kalkmilch, wie bei der Bestimmung des wurzellöslichen Kalis nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer, schwach alkalisch. Wird mehr als zur Fällung der Phosphorsäure benötigtes Erdalkali zugefügt, dann müßte sich durch Kochen das Ammoniak des Mischdüngers austreiben lassen. Da im Filtrat vorhandenes Barium⁹⁾, Calcium oder Magnesium die Bestimmung des Kalis nach der Perchloratmethode nicht stören, so ließe sich gegen die Ausführung in ihrer Schnelligkeit nichts einwenden. Aber unsere nachfolgenden Untersuchungen zeigen deutlich, daß die Genauigkeit zu wünschen übrig läßt.

³⁾ Pogg. Ann. 29, 637 [1867].

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 39, 481 [1900]; 43, 14 [1904]; 46, 311 [1907]. Schmitz, Chem.-Ztg. 33, 1127 [1909].

⁵⁾ Chem.-Ztg. 29, 77 u. 1085 [1905].

⁶⁾ Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie 1910, S. 31, u. Post, Chem. Techn. Analyse, 3. Aufl., Bd. I, S. 919.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 22, 99 [1898].

⁸⁾ Ebenda 20, 502 [1896].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1891, S. 691, u. 1892, S. 238.

¹⁾ König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., S. 151 [1898].

²⁾ Tietjens-Römer, Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie, Halle a. d. S. 1910, nach dem vom Verein deutscher Düngstoffabrikanten herausgegebenen Analysenmethoden, S. 48.

Versuch I.

6 g einer Mischung von 2 g Chlorkalium mit 62,31% K_2O , 2 g kristallisiertem Natriumphosphat mit 19,89% P_2O_5 und 2 g Ammoniumsulfat wurden in Wasser gelöst. Die Lösung wurde angesäuert, aufgekocht und die Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses von Chlorbarium ausgefällt. Dann wurde Kalkmilch so lange zugesetzt, bis Phenolphthalein alkalische Reaktion anzeigte, abgekühlt und das Ganze auf 500 ccm aufgefüllt. Vom nachherigen Filtrat wurden 50 ccm = 0,6 g Substanz in einer Porzellanschale eingedampft. Der Rückstand wurde mit wässriger Salzsäure und Überchlorsäure aufgenommen, wieder eingedampft und das $KClO_4$ filtriert und gewogen.

1a ergab 352,1 mg $KClO_4$ = 119,71 mg K_2O = 19,95% K_2O

1b ergab 349,7 mg $KClO_4$ = 118,89 mg K_2O = 19,81% K_2O

Bei 2a und 2b wurden zu 50 ccm Filtrat 0,5 g reinste kalifreie Magnesia zugegeben, um die Lösung während des Eindampfens alkalisch zu halten. Der Eindampfrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Magnesia abfiltriert und quantitativ ausgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure und Überchlorsäure eingedampft.

2a ergab 350,6 mg $KClO_4$ = 119,20 mg K_2O = 19,87% K_2O

2b ergab 360,2 mg $KClO_4$ = 122,47 mg K_2O = 20,41% K_2O

Bei 3a und 3b wurden zu 50 ccm Filtrat 1,0 g Magnesia gegeben und weiter wie bei 2a und 2b verfahren.

3a ergab 358,5 mg $KClO_4$ = 121,89 mg K_2O = 20,32% K_2O

3b ergab 360,9 mg $KClO_4$ = 122,71 mg K_2O = 20,45% K_2O

Da die 50 ccm Filtrat = 0,6 g Substanz rechnerisch 124,62 mg = 20,77% K_2O enthielten, wurde bei allen sechs Bestimmungen der Kaligehalt zu niedrig gefunden. Kalkmilch war in gleicher Menge verwendet worden.

Um bessere Resultate zu erzielen, glaubten wir wie folgt vorgehen zu können:

40,0 g Chlorkalium mit 62,31% K_2O ,
40,0 g Ammonitrat mit 17,44% NH_3 ,
40,0 g Natriumphosphat mit 19,89% P_2O_5 und
5,0 g Natriumsulfat

125,0 g Mischsalz mit 19,94% K_2O

wurden zu 2000 ccm Wasser gelöst. In einem aliquoten Teil wurde die Schwefelsäure gefällt und abfiltriert. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure in einer Versuchsreihe Nr. 4 mit Kalkmilch und Nr. 5 mit Magnesiumoxyd gefällt und die Reaktionsgemische zur Trockne eingedampft.

Einwage:

Gefunden wurden:

4a 1,5625 g	916,4 mg $KClO_4$ = 311,58 mg K_2O = 19,94% K_2O
4b 1,5625 g	922,8 mg $KClO_4$ = 313,75 mg K_2O = 20,08% K_2O
4c 1,0000 g	579,0 mg $KClO_4$ = 196,86 mg K_2O = 19,69% K_2O
4d 1,0000 g	585,7 mg $KClO_4$ = 199,14 mg K_2O = 19,91% K_2O
5a 0,4000 g	230,7 mg $KClO_4$ = 78,44 mg K_2O = 19,61% K_2O
5b 0,4000 g	228,0 mg $KClO_4$ = 77,52 mg K_2O = 19,38% K_2O
5c 1,0000 g	574,7 mg $KClO_4$ = 195,40 mg K_2O = 19,54% K_2O
5d 1,0000 g	589,7 mg $KClO_4$ = 200,50 mg K_2O = 20,05% K_2O

Wie die Resultate zeigen, sind die gefundenen Werte bei der Kalkreihe befriedigend, während diejenigen aus der Magnesiareihe starke Schwankungen aufweisen. Es liegt vor allem mit an der Schwierigkeit, daß sich der sehr schleimige Filtrerrückstand kaum quantitativ auswachen läßt.

Versuch III.

Nach dem Ausfall der Versuche I und II war es nötig, die Schwierigkeiten aufzuklären, die einer genauen Bestimmungsmöglichkeit des Kalis in Mischdüngern nach diesen Methoden sich entgegenstellten. Es ergab sich daraus die Frage, ob der Kalk- oder

Magnesiazusatz den Ausfall des Analysenergebnisses beeinflusst.

Zu diesem Zweck wurde eine größere Menge der Ausgangslösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der Phosphorsäureniederschlag wurde bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen und danach auf Kali geprüft. In unseren Versuchen wurde jedesmal eine schwankende Menge K_2O von 20 bis 70 mg nachgewiesen. Wenn auch bei diesen Untersuchungen größere Mengen Ausgangsmaterial Verwendung fanden, so zeigen sie doch deutlich, daß Untergehaltsbefunde von Kali unausbleiblich sind, obwohl Reihe 4 in Versuch II gut übereinstimmende Zahlen ergab.

Die gefundenen K_2O -Werte schwankten hauptsächlich, wenn Magnesia verwendet wurde, und so mußte diesem eine starke Beeinträchtigung der Methode zugesprochen werden. Um hier die Verhältnisse zu klären, wurden von Ausgangslösung II entsprechende Mengen abpipettiert, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und quantitativ ausgewaschen. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure mit Calciumhydroxyd gefällt, dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquote Teile des Filtrats mit wechselnden Mengen gebrannter Magnesia eingedampft. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, aufgefüllt und aliquote Teile zur K_2O -Bestimmung verwendet. Bei 6a und 6b wurde 1 g MgO , bei 7a und 7b wurden 2 g und bei 8a und 8b wurde eine noch größere, nicht gewogene Menge MgO zugegeben. Theoretisch berechnet mußten 19,94% K_2O gefunden werden.

Einwage:

6a 0,625 g	359,3 mg $KClO_4$ = 122,16 mg K_2O = 19,54% K_2O
6b 0,625 g	357,1 mg $KClO_4$ = 121,41 mg K_2O = 19,42% K_2O
7a 1,250 g	728,6 mg $KClO_4$ = 247,72 mg K_2O = 19,82% K_2O
7b 1,250 g	725,2 mg $KClO_4$ = 246,57 mg K_2O = 19,73% K_2O
8a 1,000 g	593,8 mg $KClO_4$ = 201,89 mg K_2O = 20,19% K_2O
8b 1,000 g	592,0 mg $KClO_4$ = 201,28 mg K_2O = 20,13% K_2O

Wie die Tabelle zeigt, weichen die Resultate stark voneinander ab. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich wieder — wie bei Versuch I — eine Zunahme des Kalibefundes bei steigendem Magnesiazusatz. Aus den Arbeiten von Kober¹⁰⁾ und in neuester Zeit von Täufer und Wagner¹¹⁾ ist ersichtlich, daß es nicht möglich sein soll, aus einer viel Chlormagnesium enthaltenden Lösung durch Magnesiumoxyd Ammoniak quantitativ auszutreiben. Arndt¹²⁾ dagegen behauptet, daß dies sich wohl ermöglichen läßt, wenn besondere Versuchsanordnungen gewählt werden. Dieser Frage wurde hier nicht weiter nachgegangen, weil sie für vorliegende Arbeit nicht von Interesse erschien. Jedenfalls konnte hier beim Eindampfen von Chlorammoniumlösungen mit gebrannter Magnesia, die in genügendem Überschuß verwendet wurde, im trocknen Abdampfrückstand immer Ammoniak, wenn auch in geringen und wechselnden Mengen, nachgewiesen werden, und wenn Phosphorsäure zugegeben war, wurden beträchtliche Mengen Ammoniak festgestellt.

Es zeigt sich also, daß die Zersetzung der Ammoniumsalze und das Abtreiben des Ammoniaks doch nicht immer quantitativ zu erreichen ist; es ergeben sich dann zu hohe Kaliwerte. Andererseits schließt der Phosphorsäureniederschlag Kali ein; es ergeben sich zu niedrige Werte. Beide Momente heben sich bis zu einem

¹⁰⁾ Chem. Ztrbl. 1908, II 2, 1470 Ref.

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 285.

¹²⁾ Ebenda 30, 169, u. 33, 296.

gewissen Grade auf, so daß die Resultate zufriedenstellend erscheinen, oft aber fällt ein Befund trotz gleichmäßiger Arbeit in den Parallelbestimmungen ganz aus. Es mußte also versucht werden, auf einem anderen Wege zum Ziel zu kommen.

Mit Natronlauge läßt sich Ammoniak unter allen Umständen aus seinen Salzen freimachen, aber dann bleibt die Phosphorsäure gelöst. Es ist nun nicht ersichtlich, warum die umständliche Abscheidung der Phosphorsäure durchgeführt werden soll, wenn es sich nicht um eine Bestimmung der Gesamtkalien handelt. Bei der Kalibestimmung nach der Überchlorsäuremethode stört die Phosphorsäure nicht. Treadwell (Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Auflage 1923, II) gibt bei der Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense¹³⁾ an, „daß bei der Anwesenheit von Schwefelsäure diese ausgefällt werden muß, die Phosphorsäure braucht nicht entfernt zu werden“. Auch in der Mitteilung von Kraut „Über die Bestimmung des Kalis in Form von überchlorsaurem Kali; nach Versuchen von L. Orrmann und Küssel¹⁴⁾“ ist nicht davon die Rede, daß Phosphorsäure die Kalibestimmung stört. Wense¹³⁾ allerdings sagt in seiner Arbeit: „die Methode besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz, nachdem sie von Schwefelsäure und nicht flüchtigen Säuren befreit ist, durch Abdampfen mit Perchlorsäure auf dem Wasserbade in Perchlorate überführt, aus denen mit Hilfe von Alkohol das in diesen unlösliche Salz abgesondert wird“. Nach ihm müßte also die Phosphorsäure als nicht flüchtige Säure entfernt werden.

Die Phosphorsäure ist aber in Wirklichkeit für die Überchlorsäuremethode ganz belanglos, wenn einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, die zwar Treadwell in seinem Lehrbuch erwähnt, aber nicht genügend hervorhebt. Es ist nicht bloß geraten, das Perchlorat mit einem Überschuß von Perchlorsäure stehen zu lassen, bevor es mit Alkohol behandelt wird, sondern dies ist für einen richtigen Befund außerordentlich wichtig. Es darf nicht bis zur Trockne eingedampft werden, sondern es muß immer noch ein Überschuß von konzentrierter Perchlorsäure den Salzurückstand überdecken.

Versuch IV.

6,25 g des auch zu den früheren Versuchen benutzten Mischsalzes wurden in Wasser gelöst, durch reinstes (auf Kalifreiheit geprüft) Ätznatron alkalisch gemacht und gekocht, bis angenommen werden konnte, daß sämtliches Ammoniak abdestilliert ist. (Das Abtreiben des Ammoniaks kann gleich im Meßkolben geschehen.) Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und kochend die Schwefelsäure abgeschieden, abgekühlt und auf 250 ccm aufgefüllt.

40 ccm (1 g) des Filtrates wurden zur K₂O-Bestimmung verwendet und darin gefunden:

9a	590,6 mg KClO ₄ = 200,80 mg K ₂ O = 20,08%
9b	587,8 mg KClO ₄ = 199,85 mg K ₂ O = 19,99%
9c	585,3 mg KClO ₄ = 199,00 mg K ₂ O = 19,90%
9d	585,9 mg KClO ₄ = 199,21 mg K ₂ O = 19,92%
9e	588,8 mg KClO ₄ = 200,19 mg K ₂ O = 20,02%
9f	590,0 mg KClO ₄ = 200,60 mg K ₂ O = 20,06%
9g	587,6 mg KClO ₄ = 199,78 mg K ₂ O = 19,98%

bei 0,5 g Einwage wurden gefunden:

10a	294,4 mg KClO ₄ = 100,10 mg K ₂ O = 20,02%
10b	294,0 mg KClO ₄ = 99,96 mg K ₂ O = 19,99%

¹³⁾ Ztschr. angew. Chem., S. 691 [1891], u. S. 233 [1892].

¹⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem., S. 152 [1875].

Versuch V.

Ein weiterer Versuch wurde angestellt mit einer Mischung von:

10,00 g	Chlorkalium 62,31% K ₂ O
10,00 g	Dinatriumphosphat
10,00 g	Ferriammoniumsulfat

in verdünnter Salzsäure. Diese wurden zu 500 ccm aufgefüllt und davon je 100 ccm = 6 g Substanz mit Natronlauge gekocht und sonst wie vorher verfahren. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm ergaben 50 ccm = 1,2 g Substanz (rechnerisch = 20,77%) bei der Analyse:

11a	739,1 mg KClO ₄ = 251,29 mg K ₂ O = 20,94%
11b	735,6 mg KClO ₄ = 250,10 mg K ₂ O = 20,84%
11c	736,9 mg KClO ₄ = 250,55 mg K ₂ O = 20,88%

Weiter wurden, um zu prüfen, ob auch größere Mengen Phosphat das Resultat nicht ungünstig beeinflussen, 5 g Chlorkalium (62,31% K₂O) mit 12 g Na₂HPO₄ · 12H₂O (19,89% P₂O₅) gemischt, was etwa dem Verhältnis 2K₂O : P₂O₅ entspricht. Die Mischung enthält 18,325% K₂O. Untersucht wurde genau wie in Versuch IV.

Einwage: Gefunden wurden:

12a	1,0200 g	551,8 mg KClO ₄ = 187,61 mg K ₂ O = 18,39%
12b	1,0200 g	552,9 mg KClO ₄ = 187,99 mg K ₂ O = 18,42%

Die Versuche unter Verwendung von Ätznatron zum Austreiben des Ammoniaks ohne Abscheidung der Phosphorsäure haben sehr befriedigende Ergebnisse gezeigt. Nach dieser Feststellung kann die Kalibestimmung in Mischdüngern, z. B. in Nitrophoska, sehr einfach und schnell durchgeführt werden:

20 g des gut zerriebenen Musters werden unter Zusatz von wenig Salzsäure, um auch alle nur in Säure lösliche Phosphorsäure in Lösung zu bringen, zu 1 Liter in Wasser gelöst. Zu 100 ccm der Lösung (2 g) wird dann reinstes kalifreies Ätznatron bis zur bleibenden alkalischen Reaktion zugefügt; man kocht 30 Minuten (als Indikator zugesetztes Phenolphthalein darf während des Kochens nicht entfärbt werden), um sämtliches Ammoniak auszutreiben, oder man engt auf einem Wasserbade bis auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, und mit 2n-BaCl₂-Lösung in der Siedehitze die Schwefelsäure gefällt. Bei dem oft sehr geringen Gehalt der Nitrophoskasorten an SO₃ empfiehlt es sich, der Abscheidung des BaSO₄-Niederschlages mehrere Stunden Zeit zu lassen. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm ist ein aliquoter Teil des Filtrates mit einem reichlichen Überschuß von Perchlorsäure zu versetzen und immer nur so weit einzudampfen, bis sämtliche Salzsäure abgedampft ist und sich starke Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Der Salzurückstand muß aber nach dem Abkühlen der Schale immer noch feucht sein. Der Rückstand ist unter Zusatz von Alkohol sehr sorgfältig zu zerreiben, und das Kaliumperchlorat wird in einem Glasfiltertiegel von Schott & Genossen (1G $\frac{3}{8}$ —7) gesammelt. Der Rückstand muß zweimal mit Alkohol, dem etwas Überchlorsäure zugesetzt ist, und einmal mit reinem Alkohol nachgewaschen, bei 120—130° getrocknet und gewogen werden.

Einige Handmuster verschiedener Nitrophoska I. G.-Dünger ergaben bei einer Einwage von 0,4 g in je drei Parallelbestimmungen:

Nitrophoska I	260,3 mg KClO ₄ = 88,50 mg K ₂ O = 22,13% K ₂ O
Nitrophoska I	259,8 mg KClO ₄ = 88,33 mg K ₂ O = 22,08% K ₂ O
Nitrophoska I	259,9 mg KClO ₄ = 88,37 mg K ₂ O = 22,09% K ₂ O
Nitrophoska II	313,0 mg KClO ₄ = 106,42 mg K ₂ O = 26,61% K ₂ O
Nitrophoska II	313,8 mg KClO ₄ = 106,69 mg K ₂ O = 26,67% K ₂ O
Nitrophoska II	314,4 mg KClO ₄ = 106,90 mg K ₂ O = 26,72% K ₂ O
Nitrophoska III	257,2 mg KClO ₄ = 87,45 mg K ₂ O = 21,86% K ₂ O
Nitrophoska III	257,8 mg KClO ₄ = 87,65 mg K ₂ O = 21,91% K ₂ O
Nitrophoska III	257,5 mg KClO ₄ = 87,55 mg K ₂ O = 21,89% K ₂ O

Die Ammoniak- und Salpeterbestimmung wird in üblicher Weise vorgenommen. Die Phosphorsäure kann nach Popp oder ebensogut nach Lorenz bestimmt werden. Die Nebenbestandteile werden nach bekannten Methoden ermittelt.

Zum Abschluß dieser Arbeit wurde noch eine Bestimmung des wurzellöslichen Kalis nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer¹⁵⁾ durchgeführt, aber auch hierbei die Phosphorsäure aus der Lösung der Pflanzenasche nicht vor der Bestimmung des Kalis ausgefällt. Hierdurch wird die Analyse erheblich abgekürzt. Neubauer fällt bekanntlich die Phosphorsäure mit Kalkmilch und bestimmt in einem aliquoten Teil des phosphorsäurefreien Filtrates den Kalkgehalt.

Die sorgfältig gewaschenen Keimpflanzen wurden verascht, die Kieselsäure abgeschieden, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, filtriert und auf 125 ccm aufgefüllt.

50 ccm des Filtrates ergaben:

1. 45,4 mg $\text{KClO}_4 = 15,436 \text{ mg K}_2\text{O} = 38,59 \text{ mg K}_2\text{O}$ in 100 g Boden
2. 44,6 mg $\text{KClO}_4 = 15,164 \text{ mg K}_2\text{O} = 37,91 \text{ mg K}_2\text{O}$ in 100 g Boden

¹⁵⁾ Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung A 2, 1923, S. 329.

Die Phosphorsäure wurde ebenfalls in 50 ccm des Filtrates bestimmt und nach der Lorenzschen Methode unter Verwendung des Faktors 0,03295 folgendes gefunden:

1. 368,9 mg Ammonphosphormolybdat = 12,156 mg $\text{P}_2\text{O}_5 = 30,39 \text{ mg}$
2. 372,2 mg Ammonphosphormolybdat = 12,264 mg $\text{P}_2\text{O}_5 = 30,66 \text{ mg}$ in 100 g Boden.

Zusammenfassung.

Die Kalibestimmung in Mischdüngern in der bisherigen Form ist umständlich und führt zu unsicheren Werten. Bei der neuen Methode wird das Hinzufügen und Wegglühen von Ammoniumsalzen vermieden, das Ammoniak des Mischdüngers mit Ätznatron ausgetrieben und die Phosphorsäure nicht ausgefällt. Das Verfahren ist daher einfacher, schneller ausführbar und liefert gleichmäßige und genaue Kaliwerte. Dies wirkt sich besonders vorteilhaft aus bei der Neubauer-Analyse. [A. 220.]

Berichtigung

zu Menzel u. Kretzschmar: „Kritische Studien an gasanalytischen Bestimmungsmethoden des Stickoxyduls.“ Die Abb. 3 auf Seite 150 ist durch ein Versehen der Druckerei auf den Kopf gestellt worden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institution of Chemical Engineers.

Trockentagung.

London, 6. und 7. Dezember 1928.

Vorsitzende: Alexander Gibb, J. A. Reavell und W. Macnab.

S. T. Stillwell: „Das Altern oder Trocknen von Holz.“

Im allgemeinen werden, wenn man die Alterung des Holzes in ihrer praktischen Bedeutung erfaßt, die Ausdrücke Alterung oder Trocknung gleichbedeutend aufgefaßt und man versteht darunter allgemein nur den Feuchtigkeitsverlust. In diesem Sinne sind auch die Ausführungen des Vortragenden gehalten, der zunächst auf die Bedeutung der Alterung hinweist. In manchen Fällen ist es empfehlenswerter, die Trocknung des Holzes nicht zu weit zu führen; so geben Holzpfähle, die vollständig ausgetrocknet sind, weniger Sicherheit. Für eine ganze Reihe von Verwendungszwecken muß aber das Holz möglichst gut getrocknet sein. Gealtertes Holz ist leichter, fester, widerstandsfähiger gegen Angriffe durch Mikroorganismen und gegen Dimensionsänderungen während der Verwendung. Die Holztrocknung durch Vakuumpumpen müßte in wärmetechnischer Hinsicht von Vorteil sein, aber wahrscheinlich werden diese Vorteile durch die hohen Kosten der Apparatur wieder aufgehoben. In neuester Zeit ist ein neues Holztrocknungsverfahren empfohlen worden. Es unterscheidet sich von allen bisher üblichen dadurch, daß die Trocknung nicht an der Oberfläche einsetzt, sondern in dem ganzen Querschnitt des Holzes. Über dieses Verfahren lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen. Die natürliche Holzalterung ist eingehend im Forschungsinstitut für Forsterzeugnisse im Princes Risborough sowie im forstwirtschaftlichen Laboratorium der Vereinigten Staaten in Madison untersucht worden. In der Praxis wird die Holzalterung entweder an der Luft oder in Öfen durchgeführt. Die Lufttrocknung ist ein ganz rohes Verfahren und geht sehr langsam vor sich. Die Lufttrocknung wird daher fast vollkommen durch die Trocknung in Öfen verdrängt. Vortr. erwähnt die mit natürlichem Zug arbeitenden sowie die mit Ventilatoren versehenen Öfen, um dann auf die infolge der Alterung des Holzes oft auftretenden Fehler im Holz einzugehen, so auf Risse, Sprünge, Schrumpfungen, Auftreten von Knoten und dergleichen mehr. —

B. J. Owen: „Das Trocknen landwirtschaftlicher Erzeugnisse.“

Die meisten Früchte haben zur Zeit der Ernte einen sehr hohen Feuchtigkeitsgehalt. Gras kann bis zu 85% Wasser enthalten, Getreidekörner enthalten etwa 25%. Man muß die geernteten Erzeugnisse auf 10 bis 25% Feuchtigkeitsgehalt herabtrocknen, um sie ohne Verluste durch Gärung und

bakterielle Einwirkungen lagern zu können. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man bei der Trocknung der Erntefrüchte durch Heranziehung der in den Stoffen selbst vor sich gehenden natürlichen Reaktionen höhere Leistungsfähigkeiten erzielen, doch ist die Heranziehung dieser Reaktionen beschränkt. Sie dürfen nicht zu einem Verlust an Nährwert führen. Man muß so trocknen, daß die Produkte bestimmte Wärmegebiete durchschreiten. So tritt z. B. beim Heu bei 120° Fahrenheit Atmung ein. Zwischen 120 bis 160° wirkt eine Reihe von Bakterien. Oberhalb dieser Temperatur macht sich Oxydation bemerkbar. Sehr wichtig ist die Temperatur der trockenen Luft, und für jedes Ernteerzeugnis gibt es eine kritische Temperatur, über die hinaus die Trocknung nicht geführt werden darf. Die kritische Temperatur schwankt mit dem Feuchtigkeitsgehalt. Diese Fragen sind von großer Bedeutung für die Öle, Vitamine und für die Faserbildung. Bei Getreide beeinflussen sie die Keimung und Backfähigkeit, bei Zuckerrüben die Bildung von Invertzucker und Karamel, bei Hopfen die Harzbildung usw. Eine weitere wichtige Frage ist die Beeinflussung der Porosität des Materials oder der Luftdurchlässigkeit durch Kompression. Die Luft wird durch das Material hindurchgetrieben bei einem Druck, der ausreicht, den Widerstand gegen den Luftdurchgang zu überwinden. Vortr. erörtert die verschiedenen Methoden der Trocknung, so die Trocknung in Haufen, wie sie z. B. für Gras und Getreidekörner angewandt wird, die Trocknung in flachen Schichten und die Trocknung auf laufendem Band. Vortr. gibt an Hand von Tabellen dann eine Übersicht über die Verteilung von Fett, Kohlehydrat und Eiweiß für Gras im frischen und getrockneten Zustand und zeigt, daß künstlich getrocknetes Heu in der Zusammensetzung sich sehr dem frischen Gras nähert, insbesondere, daß alle Nährwerte des Grases erhalten bleiben und keine löslichen Kohlehydrate in unlösliche Faserstoffe übergehen, wie dies bei der natürlichen Trocknung auf dem Felde der Fall ist. Für die künstliche Trocknung ist eine Reihe von Verfahren in Anwendung, von denen Vortr. die von Tinker und von Lyon beschreibt, weiter erörtert er den Peco-Trockner, der ursprünglich für die Trocknung von Torf und Lignit bestimmt war, weiter den Mason-Conveyor sowie das Turblex- und Carrier-System. In Deutschland spielt die Kartoffeltrocknung eine große Rolle. Keines von den verschiedenen hier angewandten Systemen ist wirtschaftlich genug. Die Trocknung der Zuckerrüben reicht sehr weit zurück, schon Marggraf trocknete die Zuckerrüben. Zuckerrüben enthalten etwa 77% Wasser, das wirtschaftlich entfernt werden muß, ohne den Zuckergehalt in der Rübe zu vermindern oder zu zerstören. Der Hauptverlust an Zucker erfolgt durch die Bildung von Invertzucker. Da die Rüben immer große Mengen Wasser enthalten und für die Trocknung Wärme angewandt werden muß, so liegen hier die Hauptgründe für die Inversion, aber die Wärme verringert die Feuchtigkeit, und die wichtige