

sich auch bei Anwesenheit anderer Stoffe bewährt und welche Abänderung des Analysenganges für besondere Zwecke nötig ist. Weiter sind wir bemüht, eine Mikrobestimmung des Kaliums auszuarbeiten, die bei dem günstigen Umrechnungsfaktor zwischen Kalium und dem Dipikrylaminat als sehr aussichtsreich erscheint.

Die maßanalytische Bestimmung des Kaliums.

Von Studienrat W. DAUBNER.

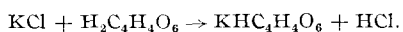
(Eingeg. 16. Juni 1936.)

Mitteilung aus dem Tonchemischen Laboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut i. Bayern.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums ist durchweg zeitraubend und verlangt jeweils eine bestimmte Verbindungsform dieses Elementes, einmal das Chlorid, ein andermal das Sulfat. Außerdem ist bei allen diesen Bestimmungen bei Gegenwart von Magnesium, welches sich z. B. in den Silicaten fast immer findet, eine vorausgehende sorgfältige Trennung dieses Metalls von den Alkalien erforderlich, wodurch die Kaliumbestimmung außerordentlich verzögert werden kann.

Ich habe daher bei Vermeidung der genannten Nachteile ein neues Verfahren hierfür ausgearbeitet. Als Bestimmungsform wählte ich das saure weinsaure Kalium (Monokaliumtartrat, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). In dieser Form kann man das Kalium aus seinen Salzlösungen, in welchen jedoch außer Natrium und Magnesium keine anderen Elemente sein dürfen, — vorhandene Ammonsalze sind vorher abzurauchen — mit einer Lösung von in Alkohol leicht löslicher Weinsäure bei Gegenwart von Methylalkohol und Natriumacetat quantitativ zur Fällung bringen. Das Reagens muß dabei in bezug auf Weinsäure 2-, auf Natriumacetat 0,5- und auf Methylalkohol 50%ig sein¹⁾.

Für die Fällung löst man das Kaliumsalz, welches Chlorid, Sulfat oder Nitrat sein kann, in wenig Wasser — i. allg. genügen für 1 mg Kalium 0,2 cm³ ²⁾ — und macht durch Hinzugabe von 100%igem Methylalkohol die Lösung in bezug auf diesen 50%ig. Nach Zusatz von wenig Methylorange bis zur eben auftretenden Gelbfärbung erfolgt unter ständigem Rühren die Zugabe des obengenannten Fällungsmittels portionsweise in kleinen Mengen, etwa bis zu 2 cm³. Dabei färbt sich anfangs der Indicator infolge der bei der Reaktion entstehenden Mineralsäure orange bis rot:



Diese für die Bildung von Monokaliumtartrat schädliche Säure wird jedoch durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels infolge seines Gehaltes an essigsaurem Natrium unwirksam gemacht. Wegen des hohen Alkoholgehaltes der Flüssigkeit ist hier die elektrolytische Dissoziation der beiden organischen Säuren, Weinsäure und Essigsäure, so gering, daß eine Rotfärbung des Indicators nicht erfolgt. Der Indicator zeigt nach der Entfernung der Mineralsäure wieder die gelbe Farbe. Bleibt diese nach weiterem Zusatz des Fällungsreagens bestehen, so ist davon genügend zugegeben worden. Nach ein- bis zweistündigem Stehen filtriert man durch ein Papierfilter und wäscht drei- bis viermal mit 90 bis 100%igem Methylalkohol aus. Nun erfolgt die maßanalytische Bestimmung des Monokaliumtartrates mit

¹⁾ Zur Herstellung dieser Lösung gibt man 20 g Weinsäure und 5 g Natriumacetat in 500 cm³ Wasser und füllt mit 100%igem Methylalkohol auf einen Liter auf. Sorgt man dafür, daß die Temperatur dieser Lösung nicht unter 10° sinkt, so wird man eine Ausscheidung des Natriums in Form von Mononatriumtartrat auch nach Monaten nicht beobachten. Dieses Reagens eignet sich auch sehr gut für den qualitativen Nachweis des Kaliums.

²⁾ Bei Anwesenheit größerer Natriummengen ist für die Auflösung der Salze die fünffache Menge Wasser zu nehmen, also für 1 mg Natrium 1 cm³, um mit Sicherheit eine etwaige Fällung von Mononatriumtartrat unmöglich zu machen.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Prof. P. A. Thiessen, sind wir für sein stetes förderndes Interesse zu größtem Dank verpflichtet. Ferner haben wir der I. G.-Chemikerhilfe für die Überlassung eines Stipendiums an den einen von uns zu danken. [A. 125.]

Natronlauge, deren Titer nach einem später beschriebenen Verfahren bestimmt worden ist.

Um Verluste zu vermeiden, gibt man das Filter mit dem Niederschlag in das Fällungsglas unter Zusatz von etwa 50 cm³ auf 70—80° erhitztem Wasser, das man vorher nach Zugabe von wenig Phenolphthalein mit Natronlauge schwach rosa gefärbt hat³⁾. Nach der vollständigen Lösung des Monokaliumtartrates läßt man aus einer Bürette die Natronlauge so lange zufließen, bis die anfangs erzeugte Rosafärbung wieder auftritt (ein Teil des vorher gefärbten Wassers kann dabei als Vergleichsflüssigkeit dienen). 1 cm³ 1 n-Natronlauge entspricht einer Kaliummenge von 0,0391 g.

Die große Genauigkeit dieses Verfahrens, welche wohl von keiner anderen Bestimmungsart übertroffen wird, zeigt sich in nachstehenden Analysenergebnissen:

Kalisalz Angew. Menge	Natronlauge Normalität	cm ³	Kalium — %		Differenz
			berechnet	gefunden	
0,0282 (KCl)	0,04922	7,68	52,44	52,41	—0,03
0,0587 (KCl)	0,04922	15,99	52,44	52,42	—0,02
0,0578 (K ₂ SO ₄)	0,04922	13,48	44,87	44,88	+0,01
0,0656 (KNO ₃)	0,053636	12,10	38,67	38,68	+0,01
0,0459 (KNO ₃)	0,053636	8,46	38,67	38,65	—0,02

Der Titer der bei dieser Bestimmung verwandten Natronlauge wird mit chemisch reinem Kalisalz festgestellt. Sehr gut eignet sich z. B. Kaliumchlorid. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man das Kalium als Monokaliumtartrat, welches man mit der zu bestimmenden Natronlauge titriert unter genauer Befolgung der oben gemachten Angaben. Aus der abgewogenen Menge Kaliumchlorid und aus der Menge der bei der Titration verbrauchten Natronlauge läßt sich deren Gehalt feststellen.

Beispiel: Bei Verwendung von 0,0349 g Kaliumchlorid wurden bei der Titration 9,51 cm³ Natronlauge benötigt. Daraus folgt, daß der Verbrauch von 1000 cm³ Lauge einer Kaliumchloridmenge von 3,67 g entspricht. Würden 1000 cm³ Lauge einer Menge von 74,56 g = 1 Mol entsprechen haben, so wäre die Lauge 1 n. Demnach ist die vorliegende Lauge $\frac{3,67}{74,56} = 0,04922$ fach normal.

Bestimmung von Kalium neben Natrium und Magnesium.

Nach der Herstellung der Sulfate der drei Metalle werden diese — vorhandene Ammonsalze sind vorher abzurauchen — in einer Platinschale bis zur schwachen Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Dieses Erhitzen wiederholt man bis zur Gewichtskonstanz. Nun löst man die Salze in wenig Wasser und bestimmt nach dem eingangs beschriebenen Verfahren maßanalytisch das Kalium, welches man als Sulfat berechnet.

³⁾ Durch die Verwendung von Wasser, das schon vorher bis zur leichten Färbung des Indicators mit Natronlauge versetzt wurde, werden die Fehler ausgeschaltet, welche z. T. durch die Empfindlichkeitsgrenze des Phenolphthaleins, z. T. durch den Kohlensäuregehalt des Wassers bedingt sind.

Das Filtrat von Monokaliumtartrat dampft man in einer Platinschale zur Trockne ein und verglüht nach Zugabe von wenig Ammoniumnitrat die überschüssige Weinsäure. Den in der Schale verbleibenden Rest, bestehend aus den Sulfaten des Natriums und Magnesiums, löst man für die nun folgende Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumarseniat in Wasser auf, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat; hierzu gibt man eine schwach salzsaure Lösung von sekundärem Natriumarseniat und Ammoniumchlorid. Der Prozentgehalt an Arsenpentoxyd soll bei der nun folgenden Fällung mit Ammoniak 0,3 betragen⁴⁾. Diese erfolgt zweckmäßig in der Siedehitze⁵⁾ durch tropfenweisen Zusatz von Ammonlauge unter ständigem Rühren. Zur vollständigen Abscheidung des Magnesiums als Arseniat läßt man nach Zugabe von 10%iger Ammoniaklösung⁶⁾ bis zu $\frac{1}{10}$ des

⁴⁾ Diese Ztschr. 48, 551 [1935].

⁵⁾ Das in der Siedehitze ausfallende Magnesiumammoniumarseniat ist von flockiger Beschaffenheit, geht jedoch beim Abkühlen allmählich in die kristallinische Form über.

⁶⁾ Man verwende möglichst frisch hergestellte Lauge! Alte Lauge enthält immer geringe Mengen von Calciumhydroxyd, welches durch die chemische Zersetzung des Glases entsteht. Das bei der Fällung sodann auftretende Calciumammoniumarseniat ergibt naturgemäß bei der Magnesiumbestimmung etwas zu hohe Werte.

Fällungsvolumens 2—3 h lang stehen. Nun filtert man den erhaltenen Niederschlag und wäscht bis zur Entfernung des Fällungsmittels mit 90%igem Äthylalkohol aus. Dann gibt man den Rückstand mit dem Filter in das Fällungsglas, bringt in 2,5 n-Salzsäure gelöstes Kaliumjodid hinzu — man verwendet für 1,5 g Kaliumjodid 25 cm³ 2,5 n-Salzsäure — und mißt nach 5 min langem Stehen im Dunkeln das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Titer. 1 cm³ 1 n-Lösung entspricht einer Menge von 0,01216 g Magnesium. Das Magnesium wird hier ebenfalls als Sulfat berechnet.

Man kennt demnach:

1. das Gewicht der Summe der drei Sulfate = s
2. das Gewicht des Kaliumsulfates = k
3. das Gewicht des Magnesiumsulfates = m.

Daraus berechnet sich das Gewicht des Natriumsulfates = s minus (k + m).

Aus den Sulfaten können dann die Metalle bzw. ihre Oxyde berechnet werden.

In einer Reihe von Silicatanalysen wurde im hiesigen Laboratorium dieses Verfahren bereits mit Erfolg angewandt. [A. 94.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Forschungsdienst

Reichsarbeitsgemeinschaften der Landbauwissenschaft.

Tagung in Göttingen, 14.—19. September 1936.

Der Forschungsdienst faßt die gesamte deutsche Landwirtschaftswissenschaft zusammen, um sie für die landwirtschaftlichen Aufgaben des Staates planvoll einzusetzen und durch die Förderung wissenschaftlicher Gemeinschaftsarbeit die Lösung landwirtschaftlicher Fragen zu beschleunigen. Er arbeitet auf das engste zusammen mit dem Verband landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten, der Gesellschaft für Züchtungskunde, der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, dem Verein Deutscher Chemiker, der Reichsarbeitsgemeinschaft Düngung, dem Reichskuratorium für Technik in der Landwirtschaft und mit der Reichsarbeitsgemeinschaft für Raumforschung.

Eröffnungssitzung.

Prof. Dr. Wimmer, Bernburg: „*Hellriegel, sein Leben und sein Werk.*“

Die Entwicklung der naturwissenschaftlichen Grundlagen des Ackerbaues, der Ausbau der Gefäßmethode in Sandkultur als eines pflanzenphysiologischen Forschungsmittels, zahlreiche Versuche zur Feststellung des Wasserverbrauches und des Nährstoffverbrauches der Pflanzen sowie die Ermittlung der charakteristischen Nährstoffmangelerscheinungen kennzeichnen die Arbeitsrichtung *Hellriegels*. Große Erfolge erzielte er auf dem Gebiete des Zuckerrübenbaues, wo vor allem seine Arbeiten über die Bekämpfung der Nematodenschäden durch verstärkte Düngung wichtig sind. Sein größtes Verdienst aber ist die Entdeckung der Knöllchenbakterien, eine Entdeckung, die nicht nur für die Wissenschaft, sondern auch für die praktische Landwirtschaft von weitgehender Bedeutung ist.

Prof. Dr. Scheunert, Leipzig: „*Die Bedeutung der pflanzlichen Eiweißstoffe für die tierische und menschliche Ernährung.*“

Im pflanzlichen und tierischen Eiweiß sind zwar die gleichen Eiweißbausteine zugegen, jedoch weicht ihr Mengenverhältnis oft erheblich voneinander ab. Wenn also, wie es bei der Ernährung der Fall ist, aus pflanzlichem Eiweiß tierisches gebildet werden soll, so wird je nach dem Mengenverhältnis der Bausteine in dem zur Nahrung dienenden pflanzlichen Eiweiß teils Überschuß, teils Mangel an solchen Bausteinen vorhanden sein. Man spricht in diesem Sinne von

einer biologischen Wertigkeit der Eiweißkörper. Die biologische Wertigkeit des pflanzlichen Eiweißes ist im Durchschnitt etwas geringer als die des tierischen. Der Unterschied ist aber in den meisten Fällen nicht so groß, wie man oft angenommen hat, vor allem kann sich das Eiweiß mehrerer Nahrungsmittel untereinander ergänzen. Für die menschliche Ernährung ist die gemischte Kost besonders zweckmäßig, da sich tierische und pflanzliche Nahrungsmittel am besten ergänzen; insbes. wenn der alten Erfahrungsregel entsprechend ein Drittel bis die Hälfte des Eiweißes aus hochwertigem Eiweiß besteht, ist für die biologische Wertigkeit des Eiweißes gesorgt. Für die tierische Ernährung muß das Streben dahin gehen, diejenigen Mischungen von Futtermitteln herauszufinden, welche die höchste biologische Wertigkeit des Eiweißes besitzen.

Bodenkunde.

Dr. D. J. Hissink, Groningen: „*Die Kultivierung der Zuiderseeböden.*“

Zwecks Abschließung der Zuidersee wurde von der Küste von Nordholland über die Insel Wieringen nach der Provinz Friesland ein Deich gebaut. In dem abgeschlossenen Teil der See werden vier Polder trockengelegt, die eine Fläche von 225 000 ha umfassen. Der „Wieringer-Meer-Polder“ — etwa 22 000 ha — wurde im August 1930 trocken. Mit der Trockenlegung des „Nordöstlichen Polders“ — 55 000 ha — hat man soeben begonnen. Von beiden Poldern sind bereits Bodenkarten vorhanden. Die Kartierung des N. O.-Polders fand unter Wasser statt. Nach dem Trockenlegen besaßen die schweren Tonböden des Wieringer-Meer-Polders infolge eines hohen Wassergehaltes eine schlickige Natur und waren deshalb anfangs nicht betretbar. Die vorgenommene Entwässerung verursachte aber eine Rißbildung, wodurch der Boden für Wasser durchlässig wurde, so daß das Regenwasser instande war, die Salze des Meerwassers auszulaugen. Im Wieringer-Meer-Polder konnten gute Erfahrungen für die Kultivierung der 200 000 ha großen Fläche der drei anderen Zuiderseepolder gewonnen werden. Die für den erfolgreichen Anbau der Leguminosen grundlegenden Arbeiten *Hellriegels* hatten auch für die Neulandkultivierung bei der Zuidersee-Trockenlegung große Bedeutung.

Prof. Dr. A. Rippel, Göttingen: „*Der derzeitige Stand der Knöllchenbakterienfrage.*“

Die in den letzten 10 Jahren durchgeführten Arbeiten über die Knöllchenbakterien-Symbiose der Leguminosen haben eine erhebliche Erweiterung unserer Kenntnis bewirkt. Ent-