Zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der modifizierten Finkener'schen Methode.

Von

H. Neubauer.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Bonn.)

Unter dieser Überschrift ist vor einigen Wochen in dieser Zeitschrift eine Abhandlung von M. Kling und O. Engels erschienen¹⁾, worin diese beiden Autoren ihre Erfahrungen mit der von mir angegebenen Methode der Kalibestimmung²⁾ mitteilen. Ich bin den beiden Kollegen für ihre ausführlichen Untersuchungen besonders deshalb dankbar, weil sie dadurch wieder das Interesse auf eine Methode lenken, die sicherlich mehr Beachtung verdient, als ihr bisher zuteil geworden ist. Kling und Engels haben aber auch an dem Verfahren einige Änderungen angebracht, die ich einer Besprechung unterziehen muss, da ich sie nicht alle für Verbesserungen halte.

Die erste Abänderung wird im Text nicht hervorgehoben, ergibt sich aber aus den Abbildungen. Sie besteht darin, dass das zum Reduzieren dienende Gas erst gewaschen wird. Ich habe das Durchschicken durch die Waschflasche nur als ein Mittel benutzt, um die Stärke des Gasstromes zu messen, aber dann das Gas direkt in den Tiegel geleitet. Schon seit langer Zeit verfahre ich noch einfacher so, dass ich das ausströmende Gas zunächst anzünde und den Hahn so einstelle, dass die aus dem Tonröhrchen austretende Flamme etwa 2 cm lang wird. Dann bringe ich die Flamme durch kurzes Zusammenknäuen des Schlauches zum Verlöschen und bin damit zum Einleiten in den Tiegel fertig. Das Einschalten der Waschflasche ist unnötig, weil das Gas keine Bestandteile enthält, die durch Waschen erst entfernt werden müssten, aber auch unzweckmässig, weil beim raschen Arbeiten die Gefahr einer Explosion nicht ausgeschlossen ist.

Kling und Engels haben kein Vertrauen, dass die Reduktion durch das Erhitzen im Leuchtgasstrom auch mit aller Sicherheit quantitativ verläuft, und glühen deshalb noch nachträglich stark über einem grossen Brenner. Die Reduktion durch Leuchtgas vollzieht sich jedoch

¹⁾ 45, 315 (1906).

²⁾ Diese Zeitschrift 39, 481 (1900); Landw. Vers.-Stationen 57, 461 (1902); diese Zeitschrift 43, 14 (1904).

überaus schnell, wie man sich leicht überzeugen kann. Wenn man auf das durch eine Flamme nur mäßig erwärmte Kaliumplatinchlorid im offenen Tiegel einen schwachen Gasstrom richtet, so tritt augenblicklich ausgedehnte Schwärzung ein. Wenn Kling und Engels bei bestimmten Kalisalzen die Reduktion nicht immer vollständig haben verlaufen sehen, so kann der Grund nur in zu hoher Erhitzung liegen, die das Salz rasch zur Sinterung oder gar zum Schmelzen bringt. Dann kann das Gas nicht mehr zu dem überkrusteten Platinsalz gelangen, und seine Wirkung muss unvollständig bleiben. Ich habe aber ausdrücklich vorgeschrieben, den Tiegel nur ganz schwach zu erhitzen, »dass der angesetzte Platinschuh in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkle Rotglut zeigt«. Verwendet man Tiegel ohne Schuh, so kann man die Flamme noch weiter mäßigen. Eine unvollständige Reduktion hat man auch bei dieser schwachen Erwärmung nicht zu befürchten, da sie schon bei 200° schnell und glatt verläuft. Die Flammen, die eine der Abhandlung von Kling und Engels beigegebenen Abbildungen zeigt, sind viel zu gross. Bei einer so unzweckmäßigen Arbeitsweise verbrennt ein grosser Teil des zur Reduktion bestimmten Gases ungenutzt, und man hat dann allerdings nötig, die Reduktion durch stärkeres Glühen zu vervollständigen, wobei die Salzmasse zusammenschmilzt und dadurch in einen Zustand übergeht, der ihre spätere Lösung erschwert. Ich muss daher vor dieser Abweichung von meiner klaren und leicht erfüllbaren Vorschrift eindringlich warnen.

Dagegen ist die Behandlung mit erwärmter starker Salpetersäure auf dem Wasserbade sehr zweckmäßig. Wie ich schon früher mehrfach hervorgehoben habe¹⁾, ist die Verwendung kalter, stark verdünnter Säure nur als ein Notbehelf mit Rücksicht auf den Asbest angegeben worden, der die Einwirkung starker Säure nicht ohne Gewichtsverlust aushält. Seit der Verwendung der Tiegel mit Platinschwammfilter fällt diese Einschränkung weg.

Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass ich bei Tiegeln, deren Filtriergeschwindigkeit nachgelassen hat, jede mechanische Nachhilfe für riskant halte und deshalb das von Kling und Engels beschriebene Verfahren nicht empfehlen kann. Häufig läuft der Tiegel deshalb schlecht, weil sich etwas Kieselsäure oder andere durch Säuren

¹⁾ Diese Zeitschrift 39, 501 (1900); Landw. Vers.-Stat. 57, 468 (1902).

nicht entfernbare Stoffe eingelagert haben. Dann tut das Ausschmelzen mit Soda ausgezeichnete Dienste. Man gibt in den Tiegel einen kleinen Löffel voll Natriumkarbonat und erhitzt ohne Schuh so lange, bis das geschmolzene Salz durchdringt. Der Tiegel wird nun mit Wasser ausgekocht, ausgewaschen und schliesslich noch mit etwas Salpetersäure behandelt. Wie wir uns an den für die Phosphorsäurebestimmungen verwendeten Tiegeln überzeugt haben, die wöchentlich einmal ausgeschmolzen werden, halten diese das Verfahren dauernd ohne den geringsten Schaden aus.

Für die Kalibestimmung bei Gegenwart von Phosphaten und Ammonsalzen, also in gemischten Düngemitteln, empfehle ich die durch Kochen mit Wasser hergestellte Lösung nicht mit Ammoniak und Ammonkarbonat, sondern mit dünner Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion zu versetzen und den Überschuss an Kalziumhydroxyd durch Zugabe von Oxalsäure wieder auszufällen. Die Verwendung der Kalkmilch hat vor der des Ammonkarbonats verschiedene Vorteile, von denen ich die folgenden hervorhebe: Die Kalkmilch greift das Glasgefäss, in dem sie aufbewahrt wird, nicht stark an. Fürchtet man aber, dass nach einigem Stehen Alkalien aus dem Glase gelöst sein könnten, so hat man nur nötig, die über dem Hydroxydbrei stehende Lösung mehrmals zu erneuern. Diese leichte Reinigung ist bei dem Ammonkarbonat nicht möglich. Da man den Ammonsalzgehalt der Flüssigkeit beim Arbeiten mit Kalkmilch nicht erhöht, fällt die Phosphorsäure viel vollständiger aus als bei der Verwendung von Ammonkarbonat, und die nach dem Eindampfen verbleibende, weit geringere Salzmasse trocknet meist schon auf dem Wasserbade so gut aus, dass man das nachfolgende Erhitzen zum Verjagen der hier sehr kleinen Ammonsalmenge viel sorgloser vornehmen kann, ohne Verluste durch Verknistern befürchten zu müssen. Dass die Verwendung von Kalziumhydroxyd genaue Resultate verbürgt, habe ich in meiner Abhandlung über die Bestimmung der Alkalien eingehend nachgewiesen und zugleich gezeigt, dass in Lösungen, die reich an Eisenphosphat sind, durch die Ammonkarbonatfällung auch etwas Kali mit niedergeschlagen wird.¹⁾

Das Verfahren der Kalibestimmung in Mischdüngern, das ich für das empfehlenswerteste halte, ist also das folgende:

¹⁾ Diese Zeitschrift **43**, 19 (1904).

10 g Substanz werden in einem Maßkolben von 500 cc mit etwa 300 cc Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann mit einem Tropfen Phenolphthalein und so viel dünner Kalkmilch versetzt, bis eben deutliche Rotfärbung eintritt. Nach einigen Minuten wird so viel Oxalsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit entfärbt wird und die rote Farbe auch beim Umschwenken nicht wiederkehrt. Man nimmt zweckmäßig etwa normale Säure (63 g auf 1 l). Nach dem Abkühlen, Auffüllen und Mischen wird filtriert. Vom Filtrat werden 25 cc, entsprechend 0,5 g, in einer Platinschale eingedampft und schwach, bis fast zum Glühen, weiter erhitzt zur Entfernung der Ammonsalze. Der Schaleninhalt wird mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, auf dem Wasserbade digeriert, gegebenen Falles auch etwas zerrieben, bis ausser einigen leichten Gips- und Kieselsäureflocken alles gelöst ist. Der Salzsäurezusatz ist wesentlich, da sonst die Bestimmung zu niedrig ausfällt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale filtriert, mit Platinchlorid eingedampft und weiter genau so behandelt, wie ich es für die Kalibestimmung in den Kalisalzen angegeben habe. Wenn man nach der Reduktion des Platins den Tiegel mit heisser, etwa 10-prozentiger Salpetersäure behandelt, wird die geringe Menge Gips mit aller Sicherheit aufgelöst, so dass man schon beim ersten Wägen über die Reinheit des Platins beruhigt sein kann.

Wenn man statt der oben angegebenen 10 g nur 9,622 g Substanz abwägt, sonst aber ganz nach der vorstehenden Vorschrift verfährt, so erspart man sich bei der Ermittlung des Ergebnisses jede Berechnung, denn dann ist die Anzahl der gewogenen Zentigramme Platin gleich dem prozentischen Kaligehalt der Substanz.