

ZUR MIKROKOLORIMETRISCHEN BESTIMMUNG DES KALIUMS IN PFLANZENASCHEN.

Von

JOSEF TISCHER.

Aus dem Institut für Pflanzenernährung an der landwirtsch. Abteil. der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd. Vorstand: Prof. Dr. K. BORESCH*.

(Eingelangt am 18. September 1936.)

Vor mehreren Jahren hat der Verfasser¹ über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Kalium berichtet, bei der das Kalium als Kaliumnatriumhexanitrito-Kobaltiat gefällt und das in diesem Niederschlag enthaltene Nitrit nach RIEGLER als Ammoniumsalz der 2-Hydroxynaphthalin-1-azonaphthalin-4-sulfosäure durch Farbvergleich mit einem bekannten Standard bestimmt wird. Unter Einhaltung bestimmter, dort angeführter Bedingungen erhält man einen Niederschlag der konstanten Zusammensetzung $K_2Na Co(NO_2)_6$, sodaß aus der gefundenen Nitritmenge auf Kalium umgerechnet werden kann. Im folgenden soll nun die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Bestimmung des Kaliums in Pflanzenaschen dargetan werden, indem der Einfluß der übrigen in Aschenlösungen enthaltenen Ionen auf die Kaliumfällung untersucht wird und von dieser Seite herrührende Störungen beseitigt werden. Zugleich wurde durch Prüfung der Haltbarkeit des Standards die aus seiner Veränderlichkeit sich ergebende Fehlerquelle ausgeschaltet und auch die Haltbarkeit der Azofarbstofflösung untersucht.

* Es gereicht mir zur Ehre, Herrn Prof. Dr. K. BORESCH für die Anregung zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

¹ J. TISCHER, Biochem. Ztschr. 238, 148 (1931).

Haltbarkeit der Standardlösungen. An Stelle des früher verwendeten Silbernitrits wurde zur Herstellung des Standards das billigere Natriumnitrit herangezogen. 0,85 g NaNO_2 (Merck p. a.) wurden in destilliertem Wasser gelöst und auf 2000 ccm aufgefüllt. Der Nitritgehalt dieser Stammlösung wurde in der Weise bestimmt, daß 20 ccm davon aus einer KPG-Rohr-Bürette tropfenweise innerhalb 5 Minuten zu einer mit 5 ccm Schwefelsäure (1:4) angesäuerten, genau gestellten n/100 KMnO_4 -Lösung zugesetzt wurden und der Permanganatüberschuß mit n/100 Natriumthiosulfat zurücktitriert wurde. Auf Grund dieser Bestimmung wurde der Nitritlösung noch soviel destilliertes Wasser zugesetzt, daß ihr durch mehrere Titrationen ermittelter Gehalt 0,4235 g NaNO_2 in 1000 ccm betrug. Um die Haltbarkeit dieser in halbgefüllter Flasche im Dunkeln und kühl aufbewahrten Stammlösung kennen zu lernen, wurde ihr Nitritgehalt von Zeit zu Zeit durch einige Parallelbestimmungen in der beschriebenen Weise ermittelt. In den ersten Wochen trat keine Differenz gegenüber dem zuerst gefundenen Mittelwerte auf, nach 12 Wochen hatte der N_2O_3 -Gehalt der Lösung um 0,4%, nach 2 Jahren um 4,1% abgenommen.

Weitaus rascher verändert sich der Gehalt der aus dieser Lösung durch Verdünnen auf etwa das 80fache hergestellten Standardlösung, die in 1 ccm 5,294 γ NaNO_2 , entsprechend 1 γ K enthielt. In zur Hälfte gefüllten Flaschen nahm der Nitritgehalt schon nach 24 Tagen um 2% ab. Wurde die Lösung aber in vollgefüllter Flasche im Dunkeln und kühl aufbewahrt, so war selbst nach 11 Wochen noch keine Gehaltsverminderung festzustellen. Der Nitritgehalt dieser Lösung wurde wöchentlich auf kolorimetrischem Wege mit jedesmal frisch hergestellten Standardlösungen kontrolliert.

Um Fehlern bei der kolorimetrischen Kaliumbestimmung vorzubeugen, ist es daher notwendig, die Nitritstandardlösung etwa alle drei Wochen durch entsprechende Verdünnung der Stammlösung frisch zu bereiten, bzw. einen Teil davon in vollgefüllter Flasche im Dunkeln und kühl zu verwahren. Nach etwa zwei Monaten ist eine neuerliche Stellung der Stammlösung erforderlich.

Haltbarkeit der Lösungen des mit dem RIEGLER'schen Reagens hergestellten Azofarbstoffes. Eine weitere Feh-

lerquelle bei der Bestimmung des Nitritgehaltes könnte durch ein Ausblassen der Lösung des Azofarbstoffes bedingt sein, der mit dem RIEGLER'schen Reagens in einem aliquoten Teil der wässerigen Lösung des Kaliumnatriumkobaltinitrits erzeugt wird. Da in meiner ersten Mitteilung (l. c.) keine näheren Angaben über das zeitliche Verhalten der Färbung gemacht wurden, soll darüber im folgenden kurz berichtet werden, zumal ALTEN, WEILAND und KURMIES² die Haltbarkeit dieses Farbstoffes in geringen Konzentrationen (bis zu rund 15 γ N_2O_3 in 100 ccm) für begrenzt hielten. Eine Reihe diesbezüglicher Versuche, bei denen die Färbungsintensität stündlich bis zu 24 Stunden mit immer frisch hergestellten Farbstofflösungen im Hellige-Kolorimeter verglichen wurde, ergab, daß die mit dem RIEGLER'schen Reagens hergestellten Farblösungen im Bereiche von etwa 6 bis 44 γ N_2O_3 selbst nach 24 Stunden nicht den geringsten Färbungsabfall aufwiesen. Die Versuche wurden sowohl mit reinen $NaNO_2$ -Lösungen als auch mit wässerigen Lösungen des Kaliniederschlages ausgeführt und zeigten in beiden Reihen dieselben Ergebnisse. Das RIEGLER'sche Reagens, das somit in allen für die Nitritbestimmung in Betracht kommenden Konzentrationen hinreichend beständige Farblösungen liefert, eignet sich daher vortrefflich zur N_2O_3 -Bestimmung in der wässerigen Lösung der in Rede stehenden Kaliumfällung.

Zum Vergleich wurden noch einige Versuche mit dem GRIESS'schen Reagens (Sulfanilsäure und α -Naphthylamin) angeschlossen. Bei gleicher Nitritmenge erhält man in essigsaurer Lösung etwa doppelt so starke Rotfärbungen als mit dem RIEGLER'schen Reagens (Naphthionsäure und β -Naphthol). Konzentriertere Lösungen des nach GRIESS hergestellten roten Azofarbstoffes sind wegen ihrer zu intensiven Färbung nicht kolorimetrierbar oder flocken sogar aus, verdünntere Lösungen lassen sich jedoch im Bereiche von etwa 5 bis 15 γ N_2O_3 gut kolorimetrieren. Allerdings ist der mit dem GRIESS'schen Reagens in essigsaurer Lösung erzeugte rote Azofarbstoff weniger beständig. Hingegen erhält man in alkalischer Lösung nach HERZNER³ Orangefärbungen, die zwar viel heller, jedoch sehr haltbar sind und sich daher für den Vergleich im Kolorimeter gut eignen. Der Unterschied zwischen diesen drei Verfahren liegt also hauptsächlich in der Farbtiefe der zu kolorimetrierenden Lösungen. Weil die

² Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenk. A **32**, 171 (1933); vgl. auch ebenda **34**, 108 (1934).

³ Biochem Ztschr. **237**, 129 (1931).

beiden zum Vergleich herangezogenen Verfahren gegenüber dem von mir verwendeten RIEGLER'schen Reagens keinerlei Vorteile boten, lag keine Veranlassung vor, von dieser bewährten Arbeitsweise abzugehen.

Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes. Die mit dem RIEGLER'schen Reagens erhaltenen Azofarbstofflösungen zeigen innerhalb weiter Grenzen völlige Proportionalität zwischen Konzentration und Schichtdicke, selbst dann, wenn sich die Farbtiefen der kolorimetrisch zu vergleichenden Lösungen wie 1:2 verhalten. Es ist demnach nicht nötig, die Konzentration der Standardlösung und der zu untersuchenden Lösung möglichst anzugleichen. Man kann die roten Lösungen sogar verdünnen, ohne daß dadurch die Proportionalität zwischen Farbtiefe und Schichthöhe beeinflusst wird. Diesbezügliche Versuche wurden im Verdünnungsbereiche 1:1, 2:3 und 1:4 ausgeführt.

Feststellung allfälliger, die kolorimetrische Kaliumbestimmung beeinträchtigenden Störungen durch andere Aschenstoffe und ihre Beseitigung.

Zur Auffindung etwaiger durch Lösungsgenossen bedingten Fehler dienten systematische Versuche, in denen eine bekannte Kaliummenge (Kaliumsalzlösung) bei Gegenwart steigender Mengen der in Pflanzenaschen vorkommenden Elemente bestimmt wurde. Außerdem wurde der Einfluß derjenigen Anionen auf die Kaliumbestimmung untersucht, die beim Aufnehmen der Aschen mit verdünnten Mineralsäuren in größerer Menge in die Aschenlösung gelangen. Einzelne Angaben dieser Art wurden schon von anderen Autoren für die verschiedentlich modifizierte Kobaltinitritmethode gemacht. Sie sollen im folgenden kurz erwähnt werden.

Kaliumbestimmung in Gegenwart von Natriumchlorid, Natriumnitrat und Natriumsulfat. Der Kaligehalt der Pflanzenaschen übertrifft in den meisten Fällen den aller anderen Aschenstoffe. Ihr Natriumgehalt beträgt zumeist nur einen Bruchteil des vorhandenen Kaliums und übersteigt ihn nur in seltenen Fällen⁴. Dies ist aus den Tabellen über

⁴ Das Gewichtsverhältnis von K:Na beträgt z. B. in Möhrenblättern 1:2,5, im Erbsenstroh und in Platanenblättern bis zu 1:2,7, in der Cupula der Edelkastanie 1:5 und in den Fruchtbechern der Rotbuche sogar 1:16. In manchen

den Mineralstoffgehalt der Pflanzen von K. BORESCH⁵ ersichtlich. Daß das Natrium der Asche die Kaliumbestimmung nicht behindern kann, ergibt sich schon daraus, daß mit dem bloßen Fällungsmittel $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ erhebliche Natriummengen zugesetzt werden. Mit 1 ccm einer 10%igen Lösung des Fällungsreagens, das für die Fällung von 100 γ K empfohlen wurde¹, gelangen über 17 mg Na in das Reaktionsgemisch. Da aber bei der Prüfung auf Störeinflüsse durch den Zusatz verschiedener Salzlösungen das Fällungsvolumen eine Vergrößerung auf 1,05 bis 2 ccm erfuhr, wurde in diesen Versuchen die Konzentration des zugesetzten Fällungsmittels erhöht; 50 bzw. 100 γ K wurden mit 1 ccm einer 15%igen Lösung des Fällungsmittels, also in Gegenwart von mehr als 25,6 mg Na gefällt. Die Fällung wurde in 10 cm langen Röhrchen aus Schottglas von 15 mm Durchmesser vorgenommen. Die Filtration und Aufarbeitung geschah in der früher¹ beschriebenen Weise am folgenden Tage. Aus Tab. 1 geht denn auch hervor, daß eine weitere Erhöhung der Menge des zugesetzten Na (bis auf das 500fache des K) die Kaliumbestimmung nicht im geringsten beeinträchtigt. Manche Autoren^{2, 6, 7, 8} setzen der zu untersuchenden Lösung vor der Fällung des Kaliums Natriumchlorid bis zur Sättigung zu. Durch solch große Mengen wird aber die Zusammensetzung des Niederschlages geändert. Nach den Ausführungen von JANDER und FABER⁷ besitzt der in gesättigter Kochsalzlösung ausfallende Niederschlag die Zusammensetzung $[\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot [\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{aq}$. Ich erhielt bei der Fällung von 100 γ K in natriumchloridgesättigter Lösung Plusfehler von 5,9 bis 6,4%, bei der Fällung von 50 γ K solche von 10,6 bis 11,1%. Diese Beobachtung deckt sich mit den Feststellungen von BENEDETTI-PICHLER⁹, daß umso mehr Na mit in den Niederschlag übergeht, je geringer die relative K-Menge ist.

Meeresalgen beträgt das Verhältnis 1:5 und darüber, in Bakterien etwa 1:3 (berechnet nach⁵).

⁵ K. BORESCH, Gehalt der Pflanzen an Mineralstoffen, Tab. Biol. Per. Bd. X, 315 ff. u. Bd. XI, 136 ff. (1935).

⁶ H. CHRISTENSEN u. N. FEILBERG, Landw. Vers. Stat. **97**, 27 (1921).

⁷ G. JANDER u. H. FABER, Ztschr. anorgan. Chem. **173**, 225 (1928).

⁸ G. MILNE, Journ. of Agricult. Science **19**, 541 (1929).

⁹ Ztschr. analyt. Chem. **64**, 429 (1924).

Tabelle 1. Kolorimetrische K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen NaCl, NaNO₃ und Na₂SO₄.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm Kalisalzlösung, enthaltend γ K	Zugesetzte Menge Na in mg	Die analysierte Lösung enthielt			γ K gefunden	Analysefehler in % der untersuchten Menge
			mg Cl'	mg NO ₃ '	mg SO ₄ '		
1	50	—	0,045			50,0	0,0
2	50	0,324	0,545			50,4	+ 0,8
3	50	0,649	1,045			50,0	0,0
4	50	3,243	5,045			49,8	- 0,4
5	50	6,486	10,045			50,0	0,0
6	50	12,972	20,045			50,5	+ 1,0
7	50	19,457	30,045			50,3	+ 0,6
8	50	25,943	40,045			50,5	+ 1,0
9	100	—	0,091			100,0	0,0
10	100	0,324	0,591			99,6	- 0,4
11	100	0,649	1,091			100,0	0,0
12	100	3,243	5,091			100,0	0,0
13	100	6,486	10,091			99,6	- 0,4
14	100	12,972	20,091			100,2	+ 0,2
15	100	19,457	30,091			99,8	- 0,2
16	100	25,943	40,091			100,0	0,0
17	50	—		0,079		50,0	0,0
18	50	0,371		1,079		50,2	+ 0,4
19	50	1,854		5,079		50,1	+ 0,2
20	50	3,709		10,079		50,3	+ 0,6
21	50	5,563		15,079		50,0	0,0
22	50	7,417		20,079		50,1	+ 0,2
23	100	—		0,159		99,6	- 0,4
24	100	0,371		1,159		100,4	+ 0,4
25	100	1,854		5,159		101,2	+ 1,2
26	100	3,709		10,159		100,0	0,0
27	100	5,563		15,159		106,4	+ 6,4
28	100	7,417		20,159		111,6	+ 11,6
29	50	—			0,061	50,0	0,0
30	50	0,5			1,106	50,0	0,0
31	50	1,0			2,150	50,0	0,0
32	50	5,0			10,503	49,0	- 2,0
33	50	10,0			20,944	50,4	+ 0,8
34	100	—			0,123	100,0	0,0
35	100	0,050			0,227	100,0	0,0
36	100	0,10			0,332	99,6	- 0,4
37	100	0,50			1,167	100,4	+ 0,4
38	100	1,00			2,211	100,0	0,0
39	100	5,00			10,564	100,0	0,0
40	100	10,00			21,006	99,2	- 0,8

Der Zusatz der Natriumsalze NaCl , NaNO_3 und Na_2SO_4 zu Lösungen von KCl , KNO_3 und K_2SO_4 bekannten K-Gehaltes (50 bzw. 100 γ) bezweckte vor allem, auch darüber Sicherheit zu gewinnen, daß Chlor-, Nitrat- und Sulfationen selbst in sehr bedeutenden Mengen das Ergebnis der K-Bestimmung nicht beeinflussen. Lediglich bei den höchsten Nitratzusätzen steigt der Fehler an. Dies hängt damit zusammen, daß sich die Auswaschung der gelben Kalifällung bis zur Nitritfreiheit des Waschalkohols umso langwieriger gestaltet, je mehr Nitrationen zugegen sind und je mehr Kalium gefällt wurde. Solche Mengen von Begleitstoffen, wie sie den in Tab. 1 angeführten Zusätzen entsprechen, kommen zwar in Pflanzenaschen nicht vor; hingegen erhöht sich in den mit HCl oder HNO_3 aufgenommenen und mit Soda neutralisierten Aschenlösungen der Gehalt an den genannten Ionen bedeutend.

Rubidium und Cäsium, die als Bestandteile pflanzlicher Aschen aber bedeutungslos sind, dürfen bei Kaliumbestimmungen der hier behandelten Art nicht in der Lösung zugegen sein. Betreffs Ammonium s. p. 431.

Kaliumbestimmung in Gegenwart von Ca^{++} und Mg^{++} . Einige K-Bestimmungen mittels einer abgeänderten Kobaltnitritmethode in Gegenwart von Ca^{++} und Mg^{++} wurden schon von JANDER und FABER⁷, MILNE⁸, ALTEN und Mitarbeiter², RIEHM¹⁰ und von NĚMEC und LANÍK¹¹ mitgeteilt. Störungen haben die genannten Autoren nicht beobachtet. Tab. 2 gibt die von mir erhaltenen Analysenergebnisse wieder, die diese Angaben im allgemeinen bestätigen. Das Magnesium wurde als MgSO_4 , das Kalzium als CaCl_2 zu K_2SO_4 - bzw. KCl -Lösungen bekannten Gehaltes zugesetzt. Durch die Gegenwart größerer Mg-Mengen wird wieder das Auswaschen des Niederschlages verzögert. Schon wenn die Mg-Menge 10mal so groß ist als die des zu bestimmenden K, gestaltet sich die Auswaschung langwieriger. In Pflanzenaschen tritt aber der Mg-Gehalt in den allermeisten Fällen weit hinter den des K zurück. Noch länger dauert die Auswaschung des Niederschlages bei Gegenwart größerer Mengen Ca. Es wurden zwar bei der Be-

¹⁰ Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenk. A 39, 28 (1935).

¹¹ Ebenda 37, 257 (1935).

stimmung von 50 γ K in Anwesenheit der 100fachen Menge Ca noch brauchbare Werte erzielt (Tab. 2), aber die Auswaschung des Niederschlages bis zur Nitritfreiheit war hier wie auch beim Mg langwierig. Diese Erscheinung dürfte vielleicht mit einer Verdichtung des Niederschlages durch die zweiwertigen Kationen zu erklären sein. Bei der Fällung von 50 γ K wurden schon in Gegenwart von 7,5 und 10 mg Ca fehlerhafte Ergebnisse erzielt. Doch sind derart im Verhältnis zum K-Gehalt große Ca-Mengen in Pflanzenaschen bisher nicht aufgefunden worden. Nur in der Asche einiger weniger Pflanzen ist mehr Ca als K vorhanden.

Der M a n g a n g e h a l t der Pflanzenaschen ist zu gering, um Störungen bei der K-Bestimmung herbeizuführen. Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, können bei der Bestimmung von 50 bzw. 100 γ K noch 0,75 mg Mn als $MnSO_4$ zugegen sein, ohne daß K-Werte gefunden werden, die die Fehlergrenze übersteigen. Erst bei Ge-

Tabelle 2. Kolorimetrische K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen $MgSO_4$ und $CaCl_2$.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm Kalisalzlösung, enthaltend γ K	Zugesetzte Menge		Die analysierte Lösung enthielt		γ K gefunden	Analysenfehler in % der untersuchten Menge
		Mg $\cdot\cdot$ Ca $\cdot\cdot$ in mg		mg SO_4	mg Cl		
1	50	0,2		0,851		51,0	+ 2,0
2	50	0,5		2,036		50,0	0,0
3	50	1,0		4,011		51,55	+ 3,1
4	100	0,2		0,913		100,0	0,0
5	100	0,5		2,098		99,4	- 0,6
6	100	1,0		4,073		100,2	+ 0,2
7	100	5,0		19,872		100,0	0,0
8	100	10,0		39,621		98,4	- 1,6
9	50		0,1		0,222	51,0	+ 2,0
10	50		0,25		0,488	50,8	+ 1,6
11	50		0,5		0,930	51,0	+ 2,0
12	50		1,0		1,815	50,3	+ 0,6
13	50		5,0		8,894	49,5	- 1,0
14	100		0,1		0,268	99,6	- 0,4
15	100		0,25		0,533	100,0	0,0
16	100		0,5		0,976	100,4	+ 0,4
17	100		1,0		1,861	100,4	+ 0,4
18	100		5,0		8,940	100,0	0,0
19	100		7,5		13,364	99,4	- 0,6

genwart von 1 mg Mn ergab die K-Bestimmung um 8% zu geringe Werte. Die Auswaschung des Niederschlages wird durch die Gegenwart von Manganosalzen nicht beeinträchtigt.

Tabelle 3. Kolorimetrische K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen $MnSO_4$ und $AlCl_3$.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm Kalisalzlösung, enthaltend γ K	Zugesetzte Menge		Die analysierte Lösung enthielt		γ K gefunden	Analysefehler in % der untersuchten Menge
		Mn ^{..}	Al ^{...}	mg SO_4	mg Cl'		
1	50	0,05		0,149		50,1	+ 0,2
2	50	0,1		0,236		50,7	+ 1,4
3	50	0,2		0,411		49,8	- 0,4
4	50	0,5		0,936		49,8	- 0,4
5	50	0,75		1,373		49,0	- 2,0
6	100	0,05		0,210		99,8	- 0,2
7	100	0,1		0,298		100,2	+ 0,2
8	100	0,2		0,473		100,0	0,0
9	100	0,5		0,997		99,8	- 0,2
10	100	0,75		1,434		99,2	- 0,8
11	50		0,025		0,144	50,1	+ 0,2
12	50		0,05		0,242	50,0	0,0
13	50		0,1		0,439	50,2	+ 0,4
14	100		0,05		0,288	99,6	- 0,4
15	100		0,1		0,485	99,8	- 0,2
16	100		0,2		0,880	99,4	- 0,6

Der Aluminiumgehalt der Aschen kann ebenfalls zu keinerlei Fehlbestimmungen Anlaß geben, weil die in Pflanzen vorhandenen Al-Mengen in der Regel außerordentlich klein sind. Wie Tab. 3 zeigt, kann das Al gegenüber dem K selbst in der doppelten Menge vorhanden sein, ohne daß Fehler auftreten. Al-Mengen von 0,5 bis 0,75 mg bedingten dagegen zu geringe K-Werte (-6 bis -7%). Bei diesen Bestimmungen wurde das Aluminium als $AlCl_3$ zu Kaliumchloridlösungen zugesetzt.

Der Einfluß des Eisens auf die kolorimetrische K-Bestimmung erforderte eine eingehendere Untersuchung, da dieses in jeder Pflanzenasche vorhandene Element Störungen hervorrufen kann. Das Gewichtsverhältnis Fe:K beträgt in Pflanzenaschen in den meisten Fällen weniger als 6:100.

Durch Erde verunreinigte Pflanzen können allerdings wesentlich eisenreichere Aschen liefern, wie Flechten, Moose u. a. Wie qualitative Vorversuche zeigten, kann das Eisen insofern Störungen der K-Bestimmung hervorrufen, als neben dem K-Niederschlag in neutraler Lösung auch eine Eisenfällung entsteht. Diese tritt nicht sofort ein, auch nicht bei Gegenwart größerer Mengen von z. B. 1 mg Fe, sondern sehr allmählich. Kleinere Fe-Mengen haben zwar keinen Einfluß auf das Ergebnis der K-Bestimmung, erschweren aber die Auswaschung. Blieb der Eisengehalt bei der Fällung von 100 γ K unter 50% des K-Gehaltes, wurden noch richtige Resultate erzielt. Erreichte er aber den des K, so gestaltete sich die Auswaschung des Niederschlages praktisch viel zu langwierig, obgleich die Ergebnisse noch brauchbar waren. In Gegenwart noch größerer Eisenmengen traten Plusfehler auf. Nach dem Auflösen des K-Niederschlages in warmem Wasser bemerkte man bei diesen Versuchen auf dem porösen Boden des Filtertiegels einen hellbraunen, eisenhaltigen Niederschlag, der eben die Filtration und damit die Auswaschung außerordentlich erschwerte. Nimmt man dagegen die Kaliumfällung in essigsaurer Lösung vor, so läßt sich diese Schwierigkeit leicht überwinden. Einige Versuche zeigten, daß die K-Fällung aber nur in Gegenwart begrenzter Mengen Essigsäure quantitativ verläuft. Betrug der Essig-

Tabelle 4. Kolorimetrische K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen FeCl_3 in schwach essigsaurer Lösung (0,76 n).

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm KCl-Lösung enthaltend γ K	Zugesetzte Menge Fe^{+++} in mg (FeCl_3)	γ K gefunden	Analysenfehler in % der untersuchten Menge
1	50	0,1	50,2	+ 0,4
2	50	0,2	50,0	0,0
3	50	0,5	50,4	+ 0,8
4	50	0,75	50,0	0,0
5	50	1,0	50,4	+ 0,8
6	100	0,1	100,0	0,0
7	100	0,2	100,0	0,0
8	100	0,5	100,8	+ 0,8
9	100	0,75	100,0	0,0
10	100	1,0	99,4	- 0,6

säurezusatz 0,048 g, sodaß eine 0,76 n-Essigsäure resultierte, war die Fällung von 100 γ K quantitativ, in 1,45 n-Essigsäure dagegen war sie nicht mehr vollständig (Minusfehler von 2%). Deshalb wurde der Zusatz an Essigsäure so gewählt, daß 1 ccm der zu untersuchenden Lösung 50 mg CH_3COOH enthielt. Die Filtration und Auswaschung des Niederschlages verlief bei Gegenwart dieser Essigsäuremenge normal und die Eisenstörung wurde dadurch, wie Tabelle 4 zeigt, vollkommen beseitigt.

Um den Einfluß der Kieselsäure kennen zu lernen, wurden K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen einer frisch bereiteten, chlorfreien SiO_2 -Lösung vorgenommen. Der SiO_2 -Gehalt der Ausgangslösung wurde gravimetrisch durch Abscheidung und Abrauchen ermittelt. Aus Tab. 5 geht hervor, daß selbst die 7- bis 8fache Menge SiO_2 zu keinerlei Fehlbestimmungen Anlaß gibt, sodaß auch in der Asche der kieselsäurereichsten Pflanzen eine Störung der K-Bestimmung nicht zu befürchten ist. Wegen der geringen Löslichkeit der Kieselsäure in destilliertem Wasser wurden die Lösungen in der Weise hergestellt, daß 5 bzw. 10 ccm KCl-Lösung, enthaltend 0,01 g K, mit der SiO_2 -Lösung bekannten Gehaltes zu 100 ccm aufgefüllt wurden. 1 ccm dieser Lösung enthielt dann 100 γ K und 153 γ SiO_2 bzw. 50 γ K und 161 γ SiO_2 . In analoger Weise wurden auch die anderen für die Versuche 2 bis 8 verwendeten Lösungen hergestellt.

Tabelle 5. Kolorimetrische K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen SiO_2 .

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm KCl-Lösung enthaltend γ K	Zugesetzte Menge SiO_2 in γ	γ K gefunden	Analysenfehler in % der untersuchten Menge
1	50	161	49,4	- 1,2
2	50	204	49,8	- 0,4
3	50	308	50,3	+ 0,6
4	50	389	50,0	0,0
5	100	153	100,4	+ 0,4
6	100	196	99,8	- 0,2
7	100	292	100,0	0,0
8	100	373	99,0	- 1,0

Störeinfluß des Phosphations. Einer ausführlicheren Untersuchung bedurfte auch die Prüfung des Einflusses der Phosphorsäure auf die K-Bestimmung. Einige orientierende Versuche zeigten, daß Phosphate die Kaliumfällung verzögern. Je geringer die zu fällende K-Menge war, desto weniger K wurde prozentuell bei gleicher Fällungsdauer niedergeschlagen. Das ist auch aus den Versuchen 1 bis 8 der Tab. 6 ersichtlich, wo die Fällungsdauer bei 12° C 12 bis 13 Stunden betrug. Diese Versuche wurden mit K_2SO_4 -Lösungen, enthaltend 50 bzw. 100 γ K, ausgeführt, die steigende Zusätze von Na_2HPO_4 nach SÖRENSEN erhalten hatten. Während die Ergebnisse der mit 50 γ K durchgeführten Bestimmungen um 4 bis 5% zu niedrig ausfielen (Nr. 1 bis 4 der Tab. 6), lieferten die Bestimmungen doppelt so hoher K-Mengen innerhalb der Fehlergrenze liegende Resultate. Schon BILMANN¹² erwähnt, daß beim qualitativen Nachweis des Kaliums mit Natriumkobaltinitrit die Gegenwart von Phosphaten vermieden werden möge. Auch HAMBURGER¹³ gibt an, daß bei seiner sedimentrischen K-Bestimmung größere Mengen Phosphorsäure entfernt werden müssen, während kleinere nicht stören. Das gleiche empfiehlt auch KRAMER¹⁴. Der P-Gehalt der Pflanzenaschen ist in der Regel weit geringer als ihr K-Gehalt. Das Gewichtsverhältnis P : K liegt bei den meisten Pflanzenaschen unter 0,4 : 1. Ausnahmen bilden Samenaschen, in denen bis zu 60% mehr P als K gefunden wurde. Der Störeinfluß des Phosphations läßt sich aber leicht durch Erhöhung der Konzentration des Fällungsmittels beseitigen. Die Versuche 9 bis 18 der Tab. 6 zeigen, daß durch die Erhöhung der Konzentration des $Na_3Co(NO_2)_6$ von 15 auf 20%, unter den gleichen Fällungsbedingungen wie bei den Versuchen 1 bis 8, richtige Ergebnisse erzielt werden. An der Richtigkeit der K-Bestimmungen in Gegenwart größerer Phosphorsäuremengen und bei Verwendung höherer Konzentrationen des Fällungsmittels ändert sich, wie eigene Versuche ergaben, nichts, wenn gleichzeitig auch noch Ca^{++} oder Mg^{++} zugegen sind (Nr. 29 bis 32 der Tab. 6). Im Gegenteil, es zeigte sich, daß die bei Gegenwart von Erdalkalien verzögerte Filtration und Auswa-

¹² Ztschr. analyt. Chem. **39**, 284 (1900).

¹³ Biochem. Ztschr. **71**, 415 (1915).

¹⁴ Journ. Biol. Chem. **48**, 223 (1921).

Tabelle 6. Kolorimetrische K-Bestimmungen bei Gegenwart steigender Mengen Na_2HPO_4 und anderer Salze.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm K_2SO_4 -Lösung enthaltend γ K	Als Na_2HPO_4 zugesetzte Menge P in γ	Zugesetzte Menge			γ K gefunden	Analysefehler in % der untersuchten Menge	Anmerkung
			Mg als MgSO_4	Ca als CaCl_2	NO_3 als NaNO_3			
1	50	25				47,5	- 5,0	Fällungsmittel 15 prozentig
2	50	50				48,0	- 4,0	
3	50	100				48,0	- 4,0	
4	50	300				47,5	- 5,0	
5	100	25				100,4	+ 0,4	
6	100	50				100,2	+ 0,2	
7	100	100				99,8	- 0,2	
8	100	300				99,6	- 0,4	
9	50	25				49,7	- 0,6	Fällungsmittel 20 prozentig
10	50	50				49,9	- 0,2	
11	50	100				50,3	+ 0,6	
12	50	300				50,0	0,0	
13	50	500				49,9	- 0,2	
14	50	800				50,0	0,0	
15	100	80				100,4	+ 0,4	
16	100	400				98,8	- 1,2	
17	100	900				100,4	+ 0,4	
18	100	1000				98,4	- 1,6	
19	50	500	1,0			50,1	+ 0,2	Fällungsmittel 20 prozentig
20	50	500	3,0			50,0	0,0	
21	100	900	1,0			99,8	- 0,2	
22	100	900	3,0			100,4	+ 0,4	
23	50	500		1,0		50,4	+ 0,8	
24	50	500		3,0		50,4	+ 0,8	
25	50	500		5,0		50,2	+ 0,4	
26	100	900		1,0		99,8	- 0,2	
27	100	900		3,0		100,2	+ 0,2	
28	100	900		5,0		99,6	- 0,4	
29	50	500			2,0	50,0	0,0	
30	50	500			6,0	50,2	+ 0,4	
31	100	900			2,0	100,2	+ 0,2	
32	100	900			6,0	100,6	+ 0,6	

schung (s. o.) in Anwesenheit von Phosphaten rascher vorstatten geht. In den Proben Nr. 27 bis 32 (Tab. 6) fiel Kalziumphosphat aus, das vor der Ausfällung des K durch Zusatz von 0,25 ccm

n/5 HCl gelöst wurde. Der Störeinfluß der Phosphationen kann somit in einfacher Weise durch Erhöhung der Konzentration des Fällungsmittels ausgeschaltet werden.

Einfluß der Wasserstoffionen. S. 427 wurde mitgeteilt, daß die Fällung des Kaliums in schwach essigsaurer Lösung (0,76 n) noch quantitativ verläuft. Um zu ermitteln, bis zu welcher Höchstgrenze starke Mineralsäuren zugegen sein können, wurden einige K-Bestimmungen in Gegenwart steigender Mengen HCl, HNO₃ und H₂SO₄ durchgeführt (Tab. 7). Dabei ergab sich, daß die K-Fällung durch 1 ccm einer 15%igen Lösung von Na₃Co(NO₂)₆ nur dann quantitativ verläuft, wenn die Säurenormalität 0,01 nicht übersteigt. In stärker saurer Lösung fielen die K-Werte zu niedrig aus.

Ammoniumionen müssen vor Ausführung der K-Bestimmung durch Erhitzen der Lösung mit NaOH entfernt werden, weil sie mit Na₃Co(NO₂)₆ ebenfalls gelbe Fällungen geben. Darüber wurde schon in der früheren Mitteilung (l. c.) berichtet. Bei der trockenen Veraschung der Pflanzensubstanz werden die Ammoniumsalze ohnehin verjagt, es ist aber zweckmäßig, sich von

Tabelle 7. Einfluß steigender Mengen HCl, HNO₃ und H₂SO₄ auf die kolorimetrische Bestimmung des Kaliums.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm KCl-Lösung, enthaltend γ K	Zugesetzte Menge			Säure-Normalität	γ K gefunden	Analysefehler in % der untersuchten Menge
		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄			
1	100	0,078			0,002	100,4	+ 0,4
2	100	0,388			0,010	99,2	- 0,8
3	100	0,776			0,019	93,6	- 6,4
4	100	2,329			0,049	88,0	- 12,0
5	100		0,125		0,002	99,4	- 0,6
6	100		0,623		0,009	99,0	- 1,0
7	100		1,246		0,018	94,0	- 6,0
8	100		3,737		0,046	92,0	- 8,0
9	100			0,094	0,002	100,6	+ 0,6
10	100			0,471	0,009	100,0	0,0
11	100			0,941	0,017	96,0	- 4,0
12	100			2,824	0,044	94,0	- 6,0

ihrer völligen Abwesenheit durch die Prüfung mit NESSLER'schem Reagens nach Zusatz einiger Tropfen 50%iger Seignettesalzlösung zu überzeugen. Wegen der Notwendigkeit, die Ammonsalze zu entfernen, ist eine nasse Veraschung des Pflanzenmaterials nicht zu empfehlen, weil dabei unnötig viel Begleitstoffe in die Aschenlösung gelangen würden.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Kaliums in Pflanzenaschen. Zusammenfassend kann für die kolorimetrische Kalibestimmung folgender Arbeitsgang empfohlen werden: Von dem zu untersuchenden Pflanzenmaterial wird etwa 1 g Trockensubstanz vorsichtig in einer Schale aus Platin oder Quarz verascht, die Asche mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung zur Trockene eingedampft; der Rückstand wird mit heißem destilliertem Wasser aufgenommen, die unlöslichen Anteile abfiltriert und gründlich ausgewaschen. Bei einem zu erwartenden K-Gehalt von etwa 0,5 bis 1%, 1 bis 3% bzw. 3 bis 8% der Pflanzentrockensubstanz ist es zweckmäßig, die erhaltene Lösung auf 100, 200 bzw. 500 ccm aufzufüllen. Anhaltspunkte über den zu erwartenden K-Gehalt kann man aus den Tabellen über den Mineralstoffgehalt der Pflanzen von K. BORESCH⁵ erhalten, denen unmittelbar der K-Gehalt der Pflanzentrockensubstanz entnommen werden kann. Zu 1 ccm der aufgefüllten Lösung setzt man in einem Fällungsröhrchen 1 ccm einer 20%igen, schwach essigsäuren, filtrierten Lösung des nach der früher gegebenen Vorschrift¹ hergestellten Natriumkobaltinitrits zu (2 g Fällungsreagens in 10 ccm 5%iger Essigsäure) und läßt 5 Stunden im Kühlschrank bei 0° C oder in fließendem Wasser (10—12°) über Nacht stehen. Vor der Filtration wird der am Boden des Fällungsröhrchens sitzende Niederschlag aufgeschüttelt. Der Inhalt des Röhrchens wird in einem Guß in der dort beschriebenen Weise in einen Porzellanfiltrertiegel übergeführt und abgesaugt. Die Nachspülung des Fällungsröhrchens geschieht mit möglichst wenig destilliertem Wasser und die Spülflüssigkeit wird in den Filtertiegel übergeführt, bevor noch das Fällungsmittel abgetropft ist. Sodann wird das Fällungsröhrchen mit 96%igem Alkohol gründlich ausgespült und dieser Waschkohol zur Waschung des Niederschlages verwendet. Der Tiegelinhalt wird schließlich bis

zur Nitritfreiheit mit 96%igem Alkohol ausgewaschen, in warmem Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Teil davon, etwa 25 ccm, dienen für die kolorimetrische Nitritbestimmung mit dem RIEGLER'schen Reagens. Von der Standardlösung (s. oben) verwendet man zweckmäßig 10 ccm entsprechend 10 γ K. Bei der K-Bestimmung in geringeren Mengen Pflanzensubstanz, z. B. in einzelnen Blättern oder Samen, wird man die Asche in einem kleineren Volumen (10 bis 20 ccm) destilliertem Wasser lösen.

Sollen in der gleichen Aschenlösung noch andere Elemente bestimmt werden, wird es meist nötig sein, die Kieselsäure abzuscheiden und den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern 2 n-HCl aufzunehmen. Ist in der Lösung auch die Bestimmung des Phosphorgehaltes vorzunehmen, wird die Asche nach den Angaben des Verf.¹⁵ zweckmäßiger mit 1 bis 2 ccm Salpetersäure vom sp. G. 1,2 aufgenommen. Vor Ausführung der K-Fällung müssen diese Lösungen neutralisiert werden. Das kann direkt im Fällungsröhrchen mit n/50 vollkommen kalifreier NaOH geschehen. Als Indikator dient dabei ein Tropfen einer 0,3%igen wässrigen Lösung von m-Nitrophenol.

Anwendungsgebiet. Während bei allen anderen analytischen Methoden der exakten Kaliumbestimmung sämtliche Kationen mit Ausnahme des Natriums und auch die störenden Anionen entfernt werden müssen (man bestimmt das K bekanntlich zumeist in einer Lösung der Chloride der Alkalien), ist es bei der kolorimetrischen Bestimmung in kleinsten Mengen mittels der Kobaltinitritmethode möglich, die Fällung des K in Lösungen von Pflanzenaschen bei Gegenwart sämtlicher Aschenelemente vorzunehmen. Das bedeutet insbesondere bei der Ausführung von Massenanalysen einen sehr großen Vorteil. In erster Linie ist die kolorimetrische Mikrobestimmung des Kaliums dort am Platze, wo wenig Pflanzensubstanz zur Verfügung steht; sie eignet sich daher zur Ermittlung des K-Gehaltes einzelner Pflanzenorgane. Aber auch in anderen Fällen, wie z. B. bei der Bestimmung des Kaliums in den Roggenkeimpflanzen des NEUBAUER-Versuches oder bei Serienuntersuchungen ermöglicht die kolorimetrische Be-

¹⁵ J. TISCHER, Ztschr. f. Pflanzenern., Düngung u. Bodenk. A 33, 192 (1934).

stimmung des K eine beträchtliche Ersparnis an Zeit und Reagenzien.

Nun folgen einige Belege für die gute Übereinstimmung der mit der beschriebenen kolorimetrischen Methode und mit der Perchlorat- bzw. Platinmethode nach NEUBAUER-FINKENER erhaltenen Werte (Tab. 8 und 9).

Tabelle 8.

Untersuchte Substanz	% K in der Trockensubstanz	
	kolorimetrisch	gewichtsanalytisch (Perchloratmethode)
Weizenstroh I	0,86	0,86
Weizenstroh II	0,80	0,81
Weizenkörner I	0,52	0,51
Weizenkörner II	0,44	0,43
Blaue Lupine, entschälter Samen	1,49	1,48

Tabelle 9. K-Bestimmungen in Roggenkeimpflanzen
(NEUBAUER-Versuch).

a mg	Kolorimetrisch		Gravimetrisch nach NEUBAUER-FINKENER mg
	b mg	Mittel mg	
15,07	15,08	15,07	14,94
22,22	22,55	22,39	22,44
23,88	23,67	23,77	23,69
24,25	24,25	24,25	24,13
24,46	24,71	24,59	24,89
26,97	26,79	26,88	26,77
27,17	27,11	27,14	27,32
27,40	27,30	27,35	27,39
30,56	30,25	30,40	30,25
43,67	43,88	43,78	43,80
44,94	44,64	44,79	44,81

Zusammenfassung. Die a. a. O.¹ beschriebene Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Kalium wurde auf die K-Bestimmung in Pflanzenaschen bei Gegenwart aller Aschenelemente ausgedehnt. Die durch einen höheren Eisengehalt der Pflanzen-

aschen bedingte Störung konnte durch Fällung in schwach essigsaurer Lösung (0,76 n) beseitigt werden. Die Erniedrigung der Kaliumwerte durch größere Mengen Phosphationen ließ sich durch Erhöhung der Konzentration des Fällungsmittels beheben.

Für die kolorimetrische Kaliumbestimmung in Pflanzenaschen kann der S. 432 mitgeteilte Arbeitsgang empfohlen werden. Die zum Farbvergleich dienende Natriumnitrit-Standardlösung, von der 1 cm 1 γ K entspricht, ist soweit haltbar, daß sie nur etwa alle drei Wochen durch Verdünnen einer ca. 0,04%igen NaNO_2 -Lösung zu erneuern ist. In voll gefüllter Flasche, dunkel und kühl aufbewahrt, bleibt sie länger als zwei Monate unverändert. Der kolorimetrische Vergleich der mit dem RIEGLER'schen Reagens angefärbten Lösungen kann ohne weitgehende Angleichung der Farbstärken ausgeführt werden. Selbst bei einem Verhältnis der Farbtiefen von 1:2 erhält man noch richtige Werte. Auch können die Farblösungen unbedenklich verdünnt werden.