

# BEPALING VAN HET UITWISSELBARE MAGNESIUM, KALIUM EN NATRIUM IN DEN GROND VOLGENS NIEUW TOEGEPASTE ANALYSE-METHODEN

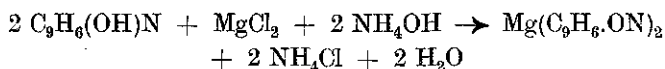
DOOR

DR. JAC. VAN DER SPEK en M. DEKKER

## 1. Magnesium-bepaling met ortho-oxychinoline

Voor de bepaling van de aan de kleihumussubstantie gebonden, z. g. uitwisselbare, kalk en magnesium wordt de grond met een normaal oplossing van NaCl uitgetrokken (1). Bij deze behandeling wisselen de aan de kleihumussubstantie gebonden kalk en magnesium tegen het natrium van het NaCl uit. In het NaCl-extract bepaalt men de kalk op de gebruikelijke wijze door afscheiding als calciumoxalaat. Het magnesium wordt in het filtraat van de kalkafscheiding als magnesium-pyrophosphaat volgens SCHMITZ (2) bepaald.

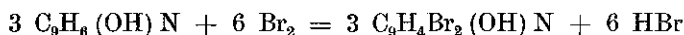
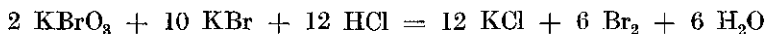
Wij hebben nu nagegaan of het magnesium ook te bepalen zou zijn met de ortho-oxychinoline-methode van BERG (3). Bij deze methode wordt het magnesium als magnesium-oxychinolaat neergeslagen volgens de vergelijking:



Het neerslag kan als zoodanig gewogen worden. Gedroogd bij 105° C bezit het twee moleculen kristalwater en gedroogd bij 130—140° C is het watervrij. Uit het gevonden gewicht is het gehalte aan magnesium te berekenen.

De hoeveelheid oxychinoline, die met het magnesium aequivalent is, kan evenwel ook langs titrimetrischen weg bepaald worden. Het oxychinoline wordt n. l. door vrij broom gebromeerd tot  $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2(\text{OH})\text{N}$ . Om deze reactie tot stand te brengen lost men het neerslag op in zoutzuur en voegt vervolgens een overmaat van een oplossing van  $\text{KBrO}_3$  van bekende sterkte, alsmede een overmaat van KBr en HCl, toe.

De volgende reacties hebben nu plaats:



De overmaat  $\text{KBrO}_3$  wordt met behulp van een jodometrische titratie terug getitreerd. 1 cc 0,1 N  $\text{KBrO}_3$ -oplossing komt overeen met 0,504 mg  $\text{MgO}$ .

Ten einde de nauwkeurigheid van de methode BERG met andere, voor de magnesium-bepaling gebruikelijke methoden te vergelijken, hebben wij het magnesium-gehalte van een oplossing van  $MgCl_2$  volgens verschillende methoden bepaald. Bij de methode BERG moet bij voorkeur 1—20 mg MgO in bewerking zijn. In 10 cc van de onderzochte  $MgCl_2$ -oplossing vonden wij als gemiddelde van twee goed kloppende bepalingen:

Berekend uit titratie met 0,1 N $AgNO_3$ -oplossing . . . . .	19,8 mg MgO
volgens de methode SCHMITZ . . . . .	20,0 mg MgO
volgens de methode SCHAFFGOTT (4) . . . . .	20,3 mg MgO
volgens de oxychinoline-methode:	
gravimetrisch (drogen bij 105° C) . . . . .	20,3 mg MgO
idem (drogen bij 130° C) . . . . .	20,1 mg MgO
titrimetrisch . . . . .	21,2 mg MgO

Volgens de eerste 5 methoden werd dus gemiddeld 20,1 mg MgO gevonden. De titrimetrische oxychinoline-methode gaf een waarde, die 5 % hoger ligt.

Aangezien bij de bepaling van het uitwisselbare magnesium in den grond het magnesium in een oplossing van NaCl van minstens 2 normaal bepaald moet worden, hebben wij den invloed van het NaCl op het resultaat van de magnesium-bepaling volgens enkele methoden nagegaan. Voor dit doel hebben wij vier oplossingen gemaakt, die alle vier evenveel MgO bevatten en een NaCl-concentratie van resp. 0, 1, 2 en 4 normaal bezaten. In deze oplossingen is het MgO-gehalte bepaald volgens de methoden SCHMITZ, SCHAFFGOTT en de titrimetrische oxychinoline-methode. In bovenstaande vier oplossingen werden per liter de onderstaande gehalten aan MgO in milligrammen gevonden.

Methode	zonder NaCl	1 n NaCl	2 n NaCl	4 n NaCl
Oxychinoline .....	216	215	215	217
SCHMITZ .....	199	198	198	200
SCHAFFGOTT .....	200	203	niet uitvoerbaar	niet uitvoerbaar

Bij de oxychinoline-methode en de methode SCHMITZ is het NaCl dus niet van invloed op het resultaat. Volgens de oxychinoline-methode worden evenwel in alle 4 gevallen gehalten gevonden, die ongeveer 8 % hoger zijn, dan die volgens de methode SCHMITZ. De methoden SCHMITZ en SCHAFFGOTT geven zonder NaCl precies dezelfde waarden. Bij een NaCl-concentratie van

2 normaal en hooger heeft bij de methode SCHAFFGOTT (die in een alcoholisch milieu wordt uitgevoerd) een uitkristallisatie van zouten plaats. Vandaar dat deze laatste methode, bij de bepaling van het gehalte aan uitwisselbare magnesium in den grond, door uittrekken met een NaCl-oplossing, niet gebruikt kan worden.

Het magnesium wordt bepaald, nadat de kalk in de oplossing met ammoniumoxalaat als calciumoxalaat is neergeslagen en afgefiltreerd. De vraag deed zich nu voor of het in de oplossing nog aanwezige ammoniumoxalaat na de kalkafscheiding van invloed zou zijn op de vorming van het magnesium-oxychinolaat.

Om dit na te gaan zijn de volgende vier oplossingen gemaakt.

- A. een oplossing van  $MgCl_2$ , ongeveer 0,01 normaal;
- B. als A, maar tevens 4 normaal aan NaCl;
- C. als B, doch bovendien met, per 250 cc oplossing, 20 cc van een verzadigde ammoniumoxalaatoplossing;
- D. als A, maar met dezelfde hoeveelheid ammoniumoxalaat als bij C.

Volgens het voorschrift van de methode BERG zijn aan 50 cc van deze vier oplossingen, die ten opzichte van methyloranje neutraal moeten zijn of met  $NH_4OH$  neutraal gemaakt moeten worden, in de kookhitte 5 cc van de alcoholische ortho-oxychinoline-oplossing toegevoegd (5 g ortho-oxychinoline bij kamertemperatuur oplossen in 100 cc alcohol van 96 %). Vervolgens is  $NH_4OH$  van 10 % bij de oplossingen gedruppeld, totdat het neerslag van magnesium-oxychinolaat zich duidelijk afgezet had (een flinke overmaat is hierbij meestal gewenst).

Het gevormde neerslag was bij A, B en D zeer goed filtreerbaar, terwijl bij C geen helder filtraat was te krijgen.

Gevonden werden in 50 cc van de vier oplossingen:

- A. 10,6 en 10,6 = gem. 10,6 mg MgO;
- B. 10,6 en 10,8 = gem. 10,7 mg MgO;
- C. 9,8 en 10,6 = gem. 10,2 mg MgO;
- D. 10,7 en 10,8 = gem. 10,7 mg MgO.

NaCl en ammoniumoxalaat blijken afzonderlijk niet van invloed te zijn op de vorming van het neerslag, doch een combinatie van beiden, zooals in oplossing C, wel.

Tenslotte is nog in een NaCl-extract van een grondmonster, zooals dit gewoonlijk voor de bepaling van de uitwisselbare kalk en magnesium wordt

gebruikt, getracht het magnesium volgens de ortho-oxychinoline-methode te bepalen. Bij deze methode moeten volgens het voorschrift van BERG, bij aanwezigheid van veel ammonium-zouten, deze vooraf verwijderd worden. Aangezien deze bewerking, bij aanwezigheid van veel NaCl, niet eenvoudig is en de methode daardoor veel omslachtiger zou worden dan de gebruikelijke methode volgens SCHMITZ, hebben wij dit nagelaten.

In 200 cc van het NaCl-extract is voor de bepaling van de kalk deze eerst neergeslagen en afgefiltreerd. Het filtraat is tot 50 cc ingedampt. De NaCl-concentratie is dan 4 normaal en de vloeistof bevat tevens  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en ammoniumoxalaat. Bij het neerslaan van het magnesium als magnesium-oxychinolaat trad hetzelfde verschijnsel op als bij bovenstaande oplossing C, maar in nog sterkere mate. Het neerslag ontstond reeds vóór de toevoeging van de ammonia, was ten deele erg vlokkig, doch voor een ander deel erg fijn, en kon door een wattenpropje niet helder afgefiltreerd worden. De analyse-resultaten weken zeer veel van die, met de methode SCHMITZ verkregen, af. Ook bij een zoutzuur-extract van een grondmonster werden dezelfde slechte resultaten bereikt.

Zonder verwijdering van de ammonium-zouten na de kalk-afscheiding en bij een zoutzuur-extract tevens na de acetaatscheiding, is de ortho-oxychinoline-methode voor de bepaling van het magnesium niet te gebruiken. Hierdoor wordt deze methode omslachtiger, dan de in gebruik zijnde methode van SCHMITZ, weshalve het onderzoek niet verder is voortgezet.

## 2. Kaliumbepaling met natriumkobaltnitriet

Het kalium wordt volgens deze methode als  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  neergeslagen. Dit neerslag zou niet constant zijn, vooral niet wat zijn watergehalte betreft (5), zoodat het niet voor een gravimetrische bepaling kan dienen. Het neerslag wordt daarom door koken met een overmaat van een  $\text{KMnO}_4$ -oplossing geoxydeerd tot  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ , waarna de overmaat  $\text{KMnO}_4$ -oplossing gereduceerd wordt door toevoeging van een overmaat oxaalzuur-oplossing van bekende sterkte. De overmaat oxaalzuur-oplossing wordt ten slotte met een gestelde kaliumpermanganaat-oplossing teruggetitreerd.

Het natriumkobaltnitrietreagens is niet lang houdbaar, maar kan gemakkelijk gemaakt worden uit de door v. WRANGEL en BEUTELSPACHER (5) opgegeven oplossingen.

Bij iedere serie bepalingen moet steeds een blanco bepaling met een bekende hoeveelheid KCl verricht worden.

Bij de oxydatie van het kaliumnatriumkobaltnitriet met kaliumpermanganaat wordt het driewaardige kobaltion  $\text{Co}^{+++}$  tot het tweewaardige  $\text{Co}^{++}$

gereduceerd, terwijl het salpeterigzuur tot salpeterzuur geoxydeerd wordt. Bij deze reductie van  $\text{Co}^{+++}$  tot  $\text{Co}^{++}$  komt in het complex-deel  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  een negatieve lading vrij, waaraan een positief geladen ion, zeer waarschijnlijk een K-ion, een plaats kan vinden. Door deze opname van een positief ion in het molecuul komt op twee moleculen  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  één atoom O vrij en deze zuurstof kan één van de twaalf  $\text{NO}_2$ -groepen, die deze twee moleculen bevatten, tot  $\text{NO}_3$  oxydeeren.  $\frac{1}{12}$  van de hoeveelheid zuurstof, noodig voor de oxydatie van de  $\text{NO}_2$ -groepen tot nitraat, blijkt dus tengevolge van de reductie van het driewaardige kobalt vrij te komen; de rest van deze zuurstof levert de kaliumpermanganaat. Vandaar dat 1 cc 0,1 n  $\text{KMnO}_4$ -oplossing niet overeenkomt met 0,785 mg  $\text{K}_2\text{O}$ , maar met 0,856 mg  $\text{K}_2\text{O}$  (6).

Een bepaling van het kaliumgehalte van een KCl-oplossing met het natriumkobaltnitrietreagens volgens een voorschrift van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen en andere methoden gaf de volgende resultaten:

5 cc van de KCl-oplossing bevatte mg  $\text{K}_2\text{O}$ :

Berekend uit titratie met 0,1 n $\text{AgNO}_3$ -oplossing . . . . .	11,7
Berekend uit droogrest na zacht gloeien . . . . .	11,8
Kobaltnitriet-methode . . . . .	13,7

Het verschil van  $13,7 - 11,7 = 2,0$  mg  $\text{K}_2\text{O}$  is in dit geval de blinde van de kobaltnitriet-methode.

Wij hebben nu nagegaan of de kobaltnitriet-methode ook gebruikt kan worden voor de bepaling van het gehalte aan uitwisselbare kalium in den grond.

Voor de bepaling van het uitwisselbare kalium, en ook van het uitwisselbare natrium, kan de grond niet uitgetrokken worden met een oplossing van NaCl. Voor deze bepalingen trekt men 25 g grond uit met een normaal, of ook wel met een 0,5 normaal, oplossing van  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , tot een literkolf gevuld is. Bij deze behandeling wisselen de aan de kleihumussubstantie gebonden kalk, magnesium, kalium en natrium uit tegen het ammonium van het  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . In het  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extract zijn dus, naast kalium en natrium, ook calcium en magnesium aanwezig.

Bij de toepassing van de kobaltnitriet-methode mag volgens GEDROIZ (7) de te onderzoeken vloeistof alleen kalium- en natriumzouten bevatten. Alle andere kationen moet men dus vooraf verwijderen.

Het geheele  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extract wordt met geconcentreerd  $\text{HNO}_3$  gedestruëerd en ingedampt, waarna in het residu een  $\text{SiO}_2$ -afscheiding wordt uitgevoerd. Het filtraat van de  $\text{SiO}_2$ -afscheiding behandelt men gedurende één uur in een maatkolfje (125 of 250 cc inhoud) in een kokend waterbad met een overmaat kalkmelk. Na afkoelen vult men het kolfje tot de streep aan en filtreert de

vloeistof af. Van het filtraat neemt men tweemaal 50 cc of tweemaal 100 cc, overeenkomende met 10 g grond, en brengt deze hoeveelheden aan de kook, waarna men een overmaat 10 proc. ammoniakale ammoniumcarbonaatoplossing toevoegt en eenigen tijd flink laat doorkoken. De vloeistof filtreert men warm af door een hard filter en wast het neerslag met zwak ammoniakaal, warm water uit. IJzer, aluminium, kalk, magnesium en phosphorzuur, voorzoover aanwezig, zijn dan verwijderd. Het filtraat dampst men op een waterbad gedeeltelijk in. Indien hierbij een troebeling ontstaat, moet deze afgefiltreerd worden. Het restant van het filtraat wordt tenslotte in een platinaschaal ingedampst en gedroogd, waarna men de geringe hoeveelheden  $\text{NH}_4$ -zouten afrookt. Het residu bevochtigt men met wat zoutzuur en water, dampst het tot droog toe in en neemt het vervolgens in warm water op. De vloeistof wordt door een hard filter afgefiltreerd en opgevangen in een porceleinen schaal. Indien geen natrium bepaald behoeft te worden, kunnen beide porties bestemd worden voor de kaliumbepaling. Wordt daarentegen wel natrium gevraagd, dan moeten er twee  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extracten gemaakt worden, die beide dezelfde voorbehandeling ondergaan en waarvan uit elk extract één portie voor de kaliumbepaling en één portie voor de natriumbepaling bestemd wordt. Wanneer het grondextract weinig ijzer-aluminium-kalk-magnesium bevat, zoals bij het  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extract het geval is, dan kan de splitsing van de vloeistof in twee porties het beste geschieden na het afrooken van de ammonia-zouten en opnemen van het residu in met  $\text{HCl}$  aangezuurd water. In dit geval behoeft men na de behandeling met kalkmelk het kolfje niet tot de streep aan te vullen. Men filtreert de vloeistof af en wast het neerslag op het filter, evenals het kolfje zelf, met warm water goed uit. De vloeistof, die men na het afrooken van de ammonia-zouten krijgt, wordt dan niet in een porceleinen schaal, maar in een maatkolfje van 125 cc inhoud afgefiltreerd. Na aanvullen van het kolfje wordt tweemaal 50 cc van het filtraat in een porceleinen schaal gebracht. Bij de  $\text{HCl}$ -extracten moet de splitsing na de behandeling met kalkmelk geschieden.

De voorbewerking is dus nogal omslachtig, maar deze voorbewerking moet men bij alle andere methoden om het kalium te bepalen eveneens uitvoeren.

Volgens een voorschrift van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen zuurt men het in een wit porceleinen schaalje opgevangen filtraat met een paar druppels 10 %-azijnzuur aan, en dampst tot ongeveer 5 cc in. Daarna voegt men aan de nog warme vloeistof 1 cc ijsazijn en 10 cc natriumkobaltnitriet-reagens toe en dampst vervolgens tot dik vloeibaar in onder af en toe omroeren ter vermindering van korstvorming aan den wand van het schaalje. Het indamp-residu wrijft men met 50 cc 10 %-azijnzuur aan en laat het gevormde neerslag een nacht over staan. Het neerslag filtreert men vervolgens af door een GOOCH-kroes met papieren filtertje (Schl. en Sch. 602 of Delta 311)

en wast het uit met 10 %-azijnzuur en tenslotte met  $\pm$  10 cc gedestilleerd water. Het neerslag met filtertje en al brengt men in een PHILIPS-bekerglas van 500 cc, spoelt de GOOCH-kroes met  $\pm$  25 cc warm water na en voegt 50 cc 0,05 n  $\text{KMnO}_4$ -oplossing en 15 cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  van 10 % toe.

Nu brengt men de vloeistof, onder af en toe omzwenken van het bekerglas, voorzichtig aan de kook en laat daarna het bekerglas 10 min. met een horlogeglas bedekt en van de vlam verwijderd, staan. Vervolgens voegt men 50 cc 0,05 n oxaalzuur-oplossing toe en kookt de vloeistof op tot het gevormde bruinsteen opgelost is. De overmaat oxaalzuur-oplossing wordt ten slotte met een 0,05 n  $\text{KMnO}_4$ -oplossing teruggetitreerd.

De blanco-bepaling voeren we steeds uit met 5 cc van een KCl-oplossing, bevattende ongeveer evenveel  $\text{K}_2\text{O}$  als bij de analyses verwacht kan worden. Meestal wordt een reeks bepalingen door een tweetal blanco's, met verschillend KCl-gehalte, vergezeld. Het bij de blanco-bepaling gevonden aantal mg  $\text{K}_2\text{O}$ , verminderd met het aantal mg  $\text{K}_2\text{O}$ , dat bij deze bepaling voorgelegd is, vormt de blinde, waarmede het aantal mg  $\text{K}_2\text{O}$ , dat in de andere bepalingen van dezelfde serie gevonden wordt, verminderd moet worden. Er is altijd 10 g luchtdroge grond in bewerking. Het aantal mg  $\text{K}_2\text{O} \times 0,01$ , geeft dus het percentage  $\text{K}_2\text{O}$  van den luchtdrogen grond.

Bij een onderzoek van 32 Nederlandsche grondmonsters van verschillende herkomst vonden wij met de platina-chloride-methode waarden, die in het algemeen met de volgens de natriumkobaltnitriet-methode gevonden waarden zeer goed overeenstemden. De gevonden  $\text{K}_2\text{O}$ -gehalten variëerden van 0,01 tot 0,05 % op luchtdrogen grond berekend.

De natriumkobaltnitriet-methode is dus voor de bepaling van het uitwisselbare kalium in den grond zeer goed te gebruiken, vooral bij serie onderzoek. Bovendien is deze methode iets minder bewerkelijk en misschien iets goedkoper dan de tot nu toe toegepaste platin-chloride-methode.

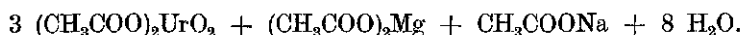
Ook voor de bepaling van de kali, oplosbaar in zoutzuur, kan de natriumkobaltnitriet-methode toegepast worden. Wij koken 10 g grond met 200 cc 5 %-ig HCl gedurende twee uur aan een terugvloeiakoeler en brengen grond en vloeistof daarna over in een maatkolf van 500 cc. Na afkoelen en aanvullen tot de streep wordt bovendien nog 4 cc water toegevoegd (voor het volume van den grond), waarna gemengd en gefiltreerd wordt. Van het filtraat worden verschillende hoeveelheden in bewerking genomen, afhankelijk van de samenstelling van den betreffenden grond, en wel als volgt:

- a. gronden met meer dan 30 % klei: 200 cc;
- b. " " minder " 30 % klei: 400 cc;
- c. humusgronden : 400 cc.

Deze hoeveelheden worden in porceleinen schalen met 50 cc geconc.  $\text{HNO}_3$  ingedampt, vervolgens tweemaal met koningswater en driemaal met sterk  $\text{HCl}$  behandeld, waarna de  $\text{SiO}_2$ -afscheiding uitgevoerd wordt. Het filtraat hiervan wordt op dezelfde wijze behandeld als hierboven bij de bepaling van de uitwisselbare kalium beschreven is, met dien verstande, dat na de behandeling met kalkmelk  $\frac{4}{5}$  deel van den kolfinhoud in bewerking blijft. Bij de minder humusrijke zandgronden zijn volgens deze methode soms zulke geringe hoeveelheden  $\text{K}_2\text{O}$  in bewerking, dat de niet te vermijden variaties van de blanco-bepalingen de analyse minder nauwkeurig maken. In dat geval verdient het aanbeveling, meer grond in bewerking te nemen, b.v. 20 gram, en het koken, ter vermindering van stooten van de massa in de kolf, zoo noodig in een glycerinebad, met een kookpunt van ongeveer  $110^\circ \text{C}$ , uit te voeren.

### 3. Directe natriumbepaling met magnesium-uranylacetaat

Deze methode is door VAN KAMPEN en WESTENBERG beschreven in de Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen 38, 21 (1932). Het natrium wordt als triple-acetaat van uranyl, magnesium en natrium van de volgende samenstelling, gepraecipiteerd:



Dit neerslag wordt bij  $105^\circ \text{C}$  gedroogd en als zoodanig gewogen, zoodat 100 mg neerslag overeenkomt met 2,02 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Voor de bereiding van het te gebruiken reagens en de te volgen werkwijze kan naar bovenstaande verhandeling verwezen worden.

In 5 cc van een  $\text{NaCl}$ -oplossing vonden wij:

Berekend uit titratie met 0,1 n $\text{AgNO}_3$ -oplossing . . . . .	7,6 mg $\text{Na}_2\text{O}$ .
Berekend uit de droogrest na zacht gloeien. . . . .	7,7 mg $\text{Na}_2\text{O}$ .
Als triple-acetaat neergeslagen . . . . .	7,55 mg $\text{Na}_2\text{O}$ .

Bij de uitvoering van deze analyse zou kalium, wanneer dit minimaal in een 10-voudige hoeveelheid van die van het natrium aanwezig is, storend werken, evenals de aanwezigheid van fosphaat. Deze bestanddeelen worden dus vooraf verwijderd.

Wat het phosphorzuur betreft, geschiedt dit bij de behandeling van het filtraat der  $\text{SiO}_2$ -afscheiding met kalkmelk, (zie blz. 617/618). Ofschoon volgens de voornoemde publicatie van VAN KAMPEN en WESTENBERG het  $\text{Ca}$ -ion voor deze bepaling niet storend zou werken, wordt de groote hoeveelheid kalk, die het filtraat na de behandeling met kalkmelk bevat, door ons, op dezelfde wijze als bij de kaliumbepaling, met ammoniumcarbonaat



verwijderd. De grond-extracten bevatten n. l. veelal slechts weinig natrium, zoodat wij steeds genoodzaakt zijn een groot deel van het filtraat in behandeling te nemen, waaruit, na indampen, de calciumzouten wel eens zouden kunnen uitkristalliseeren. Het na de behandeling met ammoniumcarbonaat verkregen filtraat wordt, op dezelfde wijze als bij de kaliumbepaling, ingedampt, afgerookt, enz. waarna het residu opgelost wordt in warm water. Uit deze oplossing dient dan nog het kalium verwijderd te worden. Dit geschiedt het beste door de vloeistof met overchloorzuur in te dampen, waarbij het voorschrift van VAN KAMPEN en WESTENBERG precies gevolgd kan worden.

De oplossing van het residu uit de platinaschaal brengt men in een van binnen donker geglaazuurd schaaltje, voegt enkele druppels HCl en 3 cc overchloorzuur (s. g. = 1,12) toe en dampt de vloeistof op een waterbad in, totdat er witte nevels opstijgen. Het neerslag wast men door decanteeren met alcohol van 96 %, die per liter 10 cc van de bovengenoemde  $\text{HClO}_4$ -oplossing bevat, uit en brengt men op een glazen Jena-filterkroes (1 G 4), waarna het met 10 cc alcohol van 96 % wordt nagewassen. Aan het filtraat voegt men een gelijk volume water toe en een mespunt Na-vrij MgO met het oog op mogelijk explosiegevaar ( $\text{HClO}_4$  + alcohol) en dampt dit op een waterbad tot droog in. Het residu wordt met weinig warm water opgenomen, door een Deltafilter (311) gefiltreerd, en tot enkele cc's ingedampt. Na afkoelen voegt men 15 cc Mg-uranyl-acetaat-reagens toe.

Na gedurende een nacht gestaan te hebben filtreert men het neerslag over een gedroogden en gewogen glazen Jena-filterkroes (1 G 4) af en wast het neerslag eerst met de moederloog en daarna met ten hoogste 10 cc alcohol van 96 % uit. Vervolgens droogt men het neerslag een half uur bij  $105^\circ\text{C}$  en weegt het.

Bij de bepaling van de uitwisselbare natrium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extract) kan de splitsing in twee porties eveneens het beste geschieden na het afrooken van de ammonia-zouten. Het in warm water opgenomen residu uit de platina-schaal filtreert men dan in een maatkolfje van 125 cc inhoud af. Na aanvullen van het kolfje brengt men tweemaal 50 cc van de vloeistof in het schaaltje voor verwijdering van het kalium, als boven beschreven, en bepaling van het natrium.

Tot nu toe werd het gehalte aan uitwisselbare natrium in den grond steeds langs indirecten weg bepaald, door aftrekken van het bepaalde kalium-gehalte van de gevonden som voor kalium en natrium. Voor een serie van 19 monsters van verschillende Nederlandsche gronden vonden wij volgens de oude, indirecte methode gemiddeld 0,017 %  $\text{Na}_2\text{O}$  op luchtdrogen grond, tegen 0,010 %  $\text{Na}_2\text{O}$  volgens de Mg-uranylacetaat-methode. De cijfers van de laatste methode

liggen dus vrij wat lager dan die van de indirecte methode, maar de duplo-bepalingen er van kloppen veel beter. Het grootste verschil tusschen de oude en nieuwe methode bedroeg 0.024 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Het uitwisselbare natrium in den grond kan ons inziens beter volgens de Mg-uranyl-acetaat-methode dan volgens de indirecte methode bepaald worden.

#### L I T E R A T U U R

- (1) Bijdragen tot de kennis van de adsorptieverschijnselen in den bodem, door Dr. D. J. HISSINK, *Verlagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations*, N°. XXIV, 1920, blz.169.
- (2) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie von Dr. F. P. TREADWELL, Band II, blz. 58 (7e druk).
- (3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, Band 70 en 71, 23 (1927).  
Zie ook: Das O-Oxychinolin „Oxin”. *Die chemische Analyse*, 34. Band.
- (4) Als 2, blz. 60 (7e druk).
- (5) Methode zur Bestimmung geringer Kaliummengen in Bodenlösungen von MARGARETE v. WRANGELL und H. BEUTELSPACHER, *Zeitschrift für analytische Chemie*, Band 90, Heft 11 und 12.
- (6) Chemische Bodenanalyse von K. K. GEDROIZ, übersetzt von Dr. L. FREY, blz. 79. Ook „Eene kaliumbepaling volgens de cobaltnitrietmethode” door J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS, *Chem. Weekblad*, X, 1913, blz. 184.
- (7) Chemische Bodenanalyse, blz. 79.