

MEDEDELING VAN HET LANDBOUWPROEFSTATION
EN BODEMKUNDIG INSTITUUT T.N.O. - GRONINGEN

Rapport V - 1953

BEPALING VAN DE GEHALTEN AAN UITWISSELBAAR CALCIUM EN MAGNESIUM VAN DE GROND MET
EEN COMPLEXOMETRISCHE TITRATIEMETHODE

door

Jac. van der Spek, J. ten Have en E. Smit

ERVARINGEN MET DE VLAAMFOTOMETER VOLGENS KIPP

door

S. J. Jistra

-oOo-

MEDEDELING VAN HET
LANDBOUWPROEFSTATION EN BODEMKUNDIG INSTITUUT T.N.O. - GRONINGEN.

Bepaling van de gehalten aan uitwisselbaar calcium en magnesium van
de grond met een complexometrische titratiemethode

door

Jac. van der Spek, J. ten Have en E. Smit

Een zeer veel toegepaste methode om de gehalten aan uitwisselbaar calcium en magnesium van de grond te bepalen is het uitloggen van de grond met een 1 n NaCl-oplossing (25 g grond tot 1 liter), waarna in het NaCl-extract de kalk en de magnesia bepaald worden. De kalk bepaalt men in het NaCl-extract op de gebruikelijke wijze met ammonium-oxalaat, terwijl de magnesia in het filtraat van de kalkbepaling volgens de methode Schmitz als magnesium-pyrofosfaat wordt bepaald.

Bevat het NaCl-extract ijzer of (en) aluminium, hetgeen bij zure gronden veelal het geval is, terwijl de hoeveelheid toeneemt naarmate de grond zuurder is, dan moeten deze bestanddelen vóór het neerslaan van de kalk verwijderd worden, aangezien het magnesia-gehalte anders te hoog zou uitvallen. Soms is de hoeveelheid ijzer-aluminium zo gering, dat deze bestanddelen na het neerslaan volgens de acetaat-methode zich niet dadelijk uit de vloeistof afscheiden, maar eerst na enige uren staan op een warm waterbad. Daarna is het dan nog gewenst de vloeistof een nacht te laten overstaan, alvorens het neerslag af te filteren.

Gbleken is (van der Spek, 1938; ten Have, 1948), dat de bepaling van het magnesium in het filtraat van de kalkbepaling met de ortho-oxychinoline-methode van Berg door de aanwezigheid van veel NaCl en ammoniumzouten niet is te gebruiken zonder verwijdering van deze zouten, waardoor deze methode te omslachtig wordt.

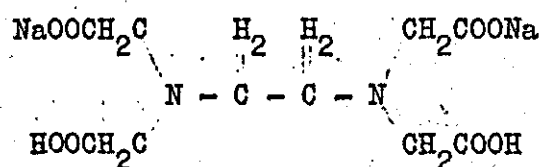
Wanneer het NaCl-extract weinig magnesium bevat, is de hoeveelheid volgens de methode Schmitz niet nauwkeurig te bepalen.

De verhandeling van Krijn over "Een titratiemethode voor metalen met behulp van complexonen" (1952) bracht ons op de idee eens na te gaan of de uitwisselbare kalk en magnesia in de NaCl-extracten ook met voldoende nauwkeurigheid met deze methode te bepalen zijn, aangezien deze

methode bij de hardheidsbepaling van water uitstekende resultaten geeft.

Principe van de gebruikte complexometrische titratiemethode.

Als titreervloeistof wordt gebruik gemaakt van een oplossing van een organische stof, die met een metaal een complexe verbinding geeft en waarvan de complexvorming aan bepaalde voorwaarden voldoet. Het dinatriumzout van aethyleendiaminetetra-azijnzuur (een aminopolycarbonzuur) met de volgende structuurformule



een tweebasische verbinding dus, die kortweg voorgesteld wordt door de formule $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol.gew. 372.1) bleek volgens Schwarzenbach o.a. hiervoor zeer geschikt te zijn^{x)}. Deze verbinding, het complexon III, geeft o.a. met calcium- en magnesium-ionen zeer bestendige kleurloze complexen. Als indicator wordt gebruikt een kleurstof, die voor het te bepalen metaal specifiek is, d.w.z. met het te bepalen metaal, indien het in overmaat aanwezig is, een specifieke kleur geeft, die duidelijk verschilt van de kleur der indicatorvloeistof. Voor magnesium werd in het eriochroomzwart T een dergelijke kleurstof gevonden. Tussen een pH 8-11 zou deze kleurstof bij afwezigheid van meerwaardige metaalionen blauw zijn. Wij hebben gevonden, dat dit alleen het geval is bij aanwezigheid van een weinig van een ammoniumzout. Wordt deze pH door soda tot stand gebracht, dan is de kleur violet. Door iets NH_4Cl wordt zij dan blauw, maar niet door enkele druppels geconcentreerde ammoniak. In het algemeen blijken natrium-ionen de violette kleur van het eriochroomzwart T roder te maken en ammonium-ionen blauwer. Met een overmaat magnesium-ionen is deze kleurstof tussen genoemde pH-waarden wijnrood. Het metaalion vormt met de indicator een complex. Voegt men nu de complexon-oplossing toe, dan gaat het metaalion hier-

x) Deze stof wordt als "Komplexon III" door de A.G.vorm.B.Siegfried, Zofingen, Zwitserland, in de handel gebracht.

mee echter een stabielere complex aan dan met de indicator. Het gevolg hiervan is, dat bij het titreren met de complexon-oplossing, de kleur, die de indicator met het metaalion geeft, verdwijnt en wanneer het metaalion geheel aan het complexon gebonden is, omslaat naar de oorspronkelijke kleur van de indicator (bij magnesium dus van wijnrood in helder blauw). Deze omslag is zeer scherp.

Bij de binding van het metaalion aan het complexon komen waterstofionen vrij. En aangezien de blauwe kleur van het eriochroomzwart T geldt voor een pH tussen 8 en 11 moet gedurende de titratie de pH-waarde tussen deze grenzen gehouden worden, waarom aan de te titreren vloeistof een bufferoplossing wordt toegevoegd. Voor deze bufferoplossing wordt het beste gebruikt 350 ml NH_4OH (25%) en 54 g NH_4Cl met gedestilleerd water aangevuld tot 1 liter, waarvan per 100 ml van de te titreren vloeistof 5 ml wordt toegevoegd. Deze ammoniak-salmiakbuffer heeft een pH 10.

Met calcium-ionen geeft het eriochroomzwart T een complexe verbinding, die in alkalisch milieu (pH 8-11) eveneens een wijnrode kleur bezit. Deze kleur onderscheidt zich nauwelijks van die van het magnesiumcomplex. Vermoedelijk is zij een weinig blauwer. De calciumverbinding van eriochroomzwart is evenwel wat minder stabiel (meer gedissocieerd) dan de magnesiumverbinding. Dit, en aangezien het complexon-III calcium-ionen sterker bindt dan magnesium-ionen, omdat de Ca-verbinding iets minder gedissocieerd is dan de Mg-verbinding, maakt, dat bij de titratie eerst het calcium uit de oplossing wordt weggenomen en daarna het magnesium. Voor de kleuromslag is het dus alsof magnesium wordt getitreerd.

Het aantal verbruikte ml titreervloeistof geeft de som van de kalk en de magnesia aan.

Is in de met complexon-III en eriochroomzwart T te titreren oplossing naast kalk geen of weinig magnesia aanwezig, dan is de kleuromslag naar blauw niet scherp. Door een weinig magnesiumcomplexon aan de oplossing toe te voegen wordt deze omslag scherper. Daar het complexon-III calcium-ionen sterker bindt dan magnesium-ionen noemt het toegevoegde complexon een hoeveelheid calcium-ionen op equivalent aan zijn hoeveelheid magnesium, zodat de oplossing rijker aan magnesium wordt.

Om het gehalte aan magnesium te bepalen slaat men de kalk op de gebruikelijke wijze met ammonium-oxalaat neer en filtreert het neer-

slag af. In het filtraat kan men met een complexon-III-oplossing titrimetrisch de magnesia bepalen (zie blz. 8/9). Het hierbij verbruikte aantal ml complexon-III-oplossing afgetrokken van dat voor de som van kalk en magnesia geeft het gehalte aan kalk. De op deze wijze gevonden hoeveelheid kalk moet gelijk zijn aan de afgefiltreerde en met KMnO_4 bepaalde hoeveelheid.

Ook is het mogelijk het kalkgehalte in het NaCl-percolaat direct met de complexon-III-oplossing door titratie te bepalen. Hiervoor wordt van de kleurstof murexide gebruik gemaakt. Murexide is het zure ammoniumzout van het purperzuur. Het lost in water met purperrode kleur op, die door overmaat kaliloog in blauwviolet wordt overgevoerd. Deze kleurstof vormt wel met calcium-ionen maar niet met magnesium-ionen een verbinding. De met calcium-ionen gevormde complexe verbinding bezit in sterk alkalisch milieu (pH 12) een meer of minder rode kleur en de kleurstof zelf, die dus vrij komt, wanneer de calcium-ionen door het complexon zijn gebonden, een blauwviolette.

Storende invloeden bij de complexometrische titratie.

Andere meerwaardige metaalionen dan calcium en magnesium vormen met het eriochroomzwart T eveneens complexe verbindingen, terwijl zij dit ook met het "Komplexon-III" kunnen doen.

Volgens onze bevindingen vormen de door ons onderzochte metaalionen Fe^{+++} , Fe^{++} , Al^{+++} , Cu^{++} en Mn^{++} met het eriochroomzwart T een stabielere verbinding dan Mg^{++} -ionen d.w.z. deze metaalverbindingen met het eriochroomzwart zijn minder gedissocieerd dan de verbinding van het magnesium met deze kleurstof. In het door de ammoniak-salmiak-bufler alkalische milieu van pH 10 zijn deze metaalverbindingen meer of minder rood gekleurd.

Wanneer zoveel van deze metaalionen in de vloeistof aanwezig zijn, dat alle toegevoegde kleurstof zich hiermede kan verbinden, zullen ten gevolge van de stabielere binding van deze ionen aanwezige Mg-ionen en ook Ca-ionen (die met het eriochroomzwart een minder stabiele verbinding aangaan dan de Mg-ionen) zich niet met de kleurstof kunnen verbinden. Nadat de Ca- en Mg-ionen bij de titratie aan het complexon zijn gebonden, komt er dan geen kleurstof vrij, zodat geen kleuromslag in de blauwe kleur van de kleurstof plaats vindt en het eindpunt van de titratie niet is te bepalen.

Vooraf de verbinding met Cu^{++} -ionen bleek zeer stabiel te zijn. Slechts weinig Cu^{++} -ionen zijn nodig om de kleurstof volledig te binden. Bij 10 druppels kleurstof (12 druppels is 1 ml) is 50 μ d.i. 0.050 mg Cu^{++} hiertoe al in staat. Is meer koper aanwezig dan de aangewende hoeveelheid kleurstof kan binden, dan kan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in het alkalische milieu neerslaan. Dit neerslag kan in de aanwezige ammoniak vooral bij verwarmen oplossen onder vorming van een complex kation, het ouprammonium, dat een blauwe kleur heeft.

Ook Fe^{+++} -ionen geven met het oriochroomzwart een vrij stabiele verbinding. In het alkalische milieu kan deze verbinding zelfs neerslaan. Naarmate meer Fe^{+++} -ionen door de kleurstof zijn gebonden, slaat de gevormde verbinding gemakkelijker neer. 0.5 mg Fe^{+++} is in staat 5 druppels kleurstof-oplossing geheel te binden. Neergeslagen ijzerhydroxyde verbindt zich evenwel niet met de kleurstof, zodat kleurstof toegevoegd, nadat het ijzer is neergeslagen, niet verdwijnt. Aan gezien de indicator-oplossing hydroxylamine bevat, kan dit iets van de Fe^{+++} -ionen reduceren tot Fe^{++} -ionen, tengevolge waarvan de vloeistof een grijsachtige tint verkrijgt (zie bij Fe^{++} -ionen).

Fe^{++} -ionen gedragen zich in vele opzichten als Fe^{+++} -ionen. Hun verbinding met het oriochroomzwart is iets minder stabiel dan die van deze laatste. Wanneer de vloeistof veel Fe^{++} -ionen bevat, bestaat de mogelijkheid, dat iets van deze ionen geoxydeerd worden tot Fe^{+++} -ionen. Er ontstaat ferri-hydroxyde, dat met het ferro-hydroxyde een grijsachtige tot zwarte verbinding vormt afhankelijk van de hoeveelheid Fe^{++} -ionen, die aanwezig is. Hierdoor verandert de kleur van de vloeistof. De kleuromslag bij het einde van de titratie is dan niet nauwkeurig waar te nemen. Ook kunnen, wanneer ferro-ionen aanwezig zijn, deze de kleurstof reduceren, tengevolge waarvan de kleur eveneens verandert.

Het oriochroomzwart kan vrijwat Al^{+++} -ionen binden. Deze verbinding vormt in het alkalische milieu niet gemakkelijk een neerslag. Eerst wanneer de kleurstof met Al^{+++} -ionen verzadigd is, slaat een rode lak neer.

Van de onderzochte metaalionen worden Mn^{++} -ionen het minst stabiel aan het oriochroomzwart gebonden. Dit heeft tot gevolg, dat zich in het alkalische milieu iets $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kan vormen. Door de witte troebeling, die hierdoor ontstaat, wordt de vloeistof iets opaliserend. Zijn

veel Mn^{++} -ionen aanwezig dan slaat de kleurstof met het wit geelachtige neerslag van $Mn(OH)_2$, dat gevormd wordt, mede neer.

In welke mate de toegevoegde kleurstof uit de vloeistof zal worden weggenomen, hangt dus af van de hoeveelheid van de onderzochte metaalionen, die in de vloeistof aanwezig zijn, en van de hoeveelheid kleurstofoplossing, die toegevoegd wordt.

De onderzochte metaalionen geven in het alkalische milieu van pH 10 met het complexon een minder stabiele verbinding dan de Mg-ionen, zodat de Mg-ionen eerder aan het complexon worden gebonden. Van deze metaalionen geven Mn^{++} -ionen met het complexon de stabielste verbinding, met het eriochroomzwart de minst stabiele. Zijn bij de titratie nog Mn^{++} -ionen in de vloeistof aanwezig dan zullen deze na de Mg-ionen mede aan het complexon worden gebonden, waardoor het Mg-gehalte te hoog gevonden wordt. De andere onderzochte metaalionen geven met het eriochroomzwart vermoedelijk een stabielere verbinding dan met het complexon, de een meer dan de ander, de ijzerionen de meest stabiele. Zij zullen dus niet of moeilijk van de kleurstof aan het complexon overgaan. Wel zullen eventueel aanwezige, in het alkalische milieu neergeslagen hydroxyden van deze metalen door het complexon worden opgelost, terwijl deze hydroxyden zich met de kleurstof niet verbinden.

Zoals reeds is medegedeeld, kan het NaCl-percolaat van zure gronden ijzer in de ferri-vorm en aluminium bevatten, terwijl bij gronden, die pas drooggeloge zijn, ook ijzer in de ferro-vorm in het NaCl-percolaat aanwezig kan zijn. Vooral bij gronden, die lange tijd onder zout water hebben gestaan, kan dit laatste het geval zijn. Bovendien kunnen in het NaCl-percolaat soms ook mangaan en koper voorkomen. Dat bij de complexometrische titratie van NaCl-percolaten van gronden door bovengenoemde metalen een storende invloed optreedt, is dus niet uitgesloten. Zo vond bij enkele gronden uit de Noord-Oost-polder een verandering van de kleur van het NaCl-percolaat bij het toevoegen van de eriochroomzwart-oplossing plaats. De kleur werd zwartachtig. Door meer indicator-vloeistof toe te voegen, waardoor vermoedelijk het storende metaal (of metalen) werd gebonden, kon het omslagpunt bij de titratie toch nog bevredigend worden bepaald. Deze gronden bleken nog ijzer in ferro-vorm te bevatten, de NaCl-extracten evenwel slechts een spoor.

Naarmate in de NaCl-percolaten meer van deze metalen ten opzichte van de aanwezige Ca- en Mg-ionen voorkomen, zal de storing bij de titratie groter zijn. Wanneer in deze percolaten genoemde metalen voorkomen, is de hoeveelheid hiervan in de meeste gevallen evenwel zeer gering. Zo werd in het extract van een zeekleigrond met een koper-vrije NaCl-oplossing maar 0.8 y Cu per g grond gevonden. Ca-ionen en Mg-ionen zijn in deze percolaten in zeer veel grotere hoeveelheden aanwezig. De storende invloed van genoemde metalen bij de titratie met complexon zal dan ook meestal eerst optreden, wanneer het calcium en het magnesium bijna geheel door het complexon zijn gebonden, dus tegen het eindpunt van de titratie, omdat de storende metalen zich dan in de meeste gevallen eerst in voldoende mate met de indicator-kleurstof kunnen verbinden, waardoor de kleur van de indicator verandert. Het omslagpunt van de titratie wordt hierdoor minder scherp. Toevoegen van meer indicatorvloeistof, zodat het storende metaal geheel door de indicator wordt gebonden, kan het omslagpunt beter zichtbaar maken, maar de titratie wordt hierdoor minder nauwkeurig.

Teneinde de storende invloed van oventueel aanwezige meerwaardige metaalionen op te heffen is het noodzakelijk deze metalen vóór het toevoegen van de kleurstofoplossing neer te slaan. Wij wozen er reeds op, dat de hoeveelheden van deze metalen in de NaCl-percolaten meestal zeer gering zijn. Alleen in percolaten van zeer zure gronden kan een aanmerkelijke hoeveelheid aluminium en ijzer voorkomen. Bij zeer geringe hoeveelheden van deze metalen zijn deze evenwel zeer moeilijk neer te slaan. Beter is het daarom het storende metaal vóór het toevoegen van de indicatorvloeistof (en van de bufferoplossing) te binden. Grotere hoeveelheden moeten evenwel van te voren neergeslagen en afgefiltreerd worden. Koperionen, die de titratie sterk storen, bleken door toevoegen van een weinig KCN-oplossing complex te worden gebonden, waardoor zij niet meer met het eriochroomzwart reageerden en het eindpunt van de titratie scherp was waar te nemen. Ook in andere gevallen, waarbij een storende werking optrad, bleek toevoegen van een weinig KCN-oplossing (5 ml 5-proc. KCN-oplossing) in staat de storende invloed op te heffen. De kleur van de oplossing werd dan tevens bestendiger. Het eindpunt van de titratie is dan scherp te bepalen.

In plaats van een KCN-oplossing bleek ook toevoegen van een weinig

natrium-diaethyldithiocarbamaat-oplossing (2 ml van een oplossing bevattende 0.2 g per 100 ml) in vele gevallen in staat de storende invloed op de titratie weg te nemen. Toevoegen van deze stof maakt de kleur van de oplossing ook bestendiger. Door het natriumdithiocarbamaat worden eventueel aanwezige zware metalen als koper, ijzer, zink, enz. complex gebonden, zodat zij de titratie niet storen.

Bij gronden, die veel organische stof bevatten, is het NaCl-percolaat van licht tot min of meer donkerbruin gekleurd ten gevolge van aanwezige humaten. Ook bij deze extracten treedt in vele gevallen een storende werking bij de titratie op. Deze storende invloed kan niet door oxydatie van de organische stof worden weggenomen. Bovendien treden dan ten gevolge van de voor de oxydatie gebruikte stoffen (H_2O_2 , $KMnO_4$ in zuur milieu, Br in alkalisch milieu) complicaties op. De mogelijkheid bestaat, dat soms humaten van zware metalen o.a. ijzerhumaat in het NaCl-percolaat aanwezig zijn. Door toevoegen van een weinig KCN-oplossing (in een enkel geval door iets meer dan voorgeschreven nl. 5 ml 10-proc. in plaats van 5-proc. KCN) kon de storende werking volkomen worden weggenomen. Door toevoegen van natriumdithiocarbamaat-oplossing was dit, vooral bij donker gekleurde percolaten, niet mogelijk. Tegen het einde van de titratie trekt de kleur van de vloeistof door de indicator daaraan gegeven dan iets weg, zodat toevoegen van nog enige druppels indicator nodig is. Dit maakt de titratie onnauwkeurig. Vooral bij door humaten sterk gekleurde percolaten kan toevoegen van Mg-complexen of een bepaalde hoeveelheid van een gestelde $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ -oplossing de beginkleur veel roder maken en de omslag naar blauw iets scherper.

Het NaCl-percolaat bevat ten opzichte van de hoeveelheid kalk weinig magnesium. Een directe bepaling van het magnesium in dit percolaat is daarom zeer gewenst en te verkiezen boven een indirecte bepalingmethode. Aanvankelijk was het magnesium in het filtraat van de oplossing, waarin de kalk met ammonium-oxalaat was neergeslagen, door een complexometrische titratie niet te bepalen. Bij toevoegen van de indicator aan het met de ammoniak-salmiak-buffer gebufferde filtraat van de kalkafscheiding werd de kleur blauw-violet, in sommige gevallen zelfs blauw. Het scheen, alsof er geen magnesium meer in de oplossing aanwezig was. Titratie van het magnesium met de complexon-oplossing was

niet mogelijk. Bij oplossingen in water van zuivere calcium- en magnesiumzouten, waarin de kalk met een zeer geringe overmaat ammoniumoxalaat kan worden neergeslagen, was in het filtraat van de kalkafscheiding het magnesium wel volgens de complexometrische titratie te bepalen. Bij een NaCl-percolaat van de grond moet evenwel een zeer grote overmaat ammoniumoxalaat worden toegevoegd om de kalk volledig neer te slaan. De storende invloed bij de complexometrische titratie van het magnesium in het NaCl-percolaat scheen dan ook aan het oxalaat toegeschreven te moeten worden. Vooral daar volgens Abegg (1905) in magnesiumoxalaatoplossingen zich "selbstkomplexe (polymerisierte) Moleküle" vormen. Het magnesium zou dus bij het NaCl-percolaat in de filtraten van de kalkafscheiding niet als ion aanwezig zijn, waardoor het niet met het eriochroomzwart kan reageren.

Getracht is het oxalaat uit het filtraat te verwijderen. Door indampen van de vloeistof en zacht gloeien is dit bij de NaCl-percolaten niet mogelijk, omdat deze vanwege de grote hoeveelheid NaCl niet droog te dampen zijn, hetgeen spatten bij het gloeien veroorzaakt. Destructie met broomwater geeft geen volledige ontleding van het oxalaat. Bovendien blijft in de vloeistof wat bromide aanwezig, dat op het eriochroomzwart inwerkt. Met KMnO_4 in zuur milieu is het oxalaat wel te ontleden, maar er ontstaan mangano-ionen in de oplossing, die door het complexon eveneens gebonden en dus meegetitreerd worden. Dit mangaan moet dus eerst verwijderd worden door het in MnO_2 over te voeren, dat in het alkalische milieu neerslaat.

Verwijderen van het oxalaat om de complexometrische bepaling van het magnesium mogelijk te maken bleek dus niet eenvoudig te zijn.

Eindelijk zijn wij er in geslaagd voor deze bepaling een bevredigende oplossing te vinden door aan het filtraat van de kalkafscheiding in plaats van de ammoniak-salmiak-buffer een soda-buffer toe te voegen. Sijderius (1952) had reeds gevonden, dat de titratie van de totale hardheid van water met een soda-oplossing als buffer dezelfde resultaten gaf als met de ammoniak-salmiak-buffer.

Bij toevoegen van 25 ml van een soda-oplossing, die 80 g watervrij Na_2CO_3 per liter bevat, aan het filtraat (200 ml) van de kalkafscheiding werd met het eriochroomzwart een mooie rode kleur verkregen, die bij de titratie met de complexon-oplossing zeer scherp in blauw omsloeg. De pH van de vloeistof is bij deze hoeveelheid soda-buffer ongeveer 9.7.

Toevoegen van een weinig KCN-oplossing aan het filtraat is ook hier noodzakelijk om oventuele storende invloeden van aanwezige meerwaardige metaalionen en (of) humaten op te heffen. In vele gevallen kan ook een weinig carbaminaat-oplossing hiervoor genomen worden.

Uitvoering van de methode.

25 g luchtdroge grond mengt men met 150 g met zoutzuur gezuiverd glaszand of zilverzand en brengt dit in een percolatiebuis (lengte ongeveer 50 cm; inw. doorsnede 28 mm). Het puntvormig uitgetrokken ondoreinde van deze buis sluit men van binnen af door er een propje nat filterpapier (S. en S. 589, zwart band, 11 cm diameter) vrij vast in te drukken. Op dit propje brengt men een schepje van het zand, daarop het grond-zand-mengsel en hierop nog een schepje zand. Gepercoloord wordt met één liter 0.5 n NaCl-oplossing.

Gebleken is, dat het percoleren langzaam moet plaats vinden, aangezien anders niet alle uitwisselbare calcium- en magnesium-ionen worden uitgewisseld. Bij te snelle percolatie vindt men voor genoemde uitwisselbare basen waarden, die lager zijn dan die verkregen volgens de oude methode van Hissink (1920). Ten einde de percolatiesnelheid te kunnen regelen en deze bij alle percolaties nagenoeg dezelfde te doen zijn is het gewenst het puntvormige uiteinde van de buis te voorzien van een stukje gummislang met een klemkraantje. Foto 1 geeft een beeld van de door ons met succes gebruikte opstelling. Het percolaat wordt opgevangen in een kolf van één liter en tot één liter aangevuld.

Van dit percolaat slaat men in 200 ml de kalk neer op de volgende wijze. De vloeistof in een Philips bekerglas van 500 ml verwarmt men tot koken en voegt aan deze kokende vloeistof 5 ml van een 10-proc. NH_4Cl -oplossing en een paar druppels 25-proc. NH_4OH -oplossing toe en vervolgens 5 ml van een hete verzadigde ammonium-oxalaat-oplossing. Men laat deze vloeistof enige tijd op een klein vlammetje staan en daarna minstens een uur op een kokend waterbad. De kalk slaat dan mooi grof kristallijn neer.

Op bovenstaande wijze werkende is het bij NaCl-percolaten, die humaten bevatten, in het algemeen niet nodig vóór het neerslaan van de kalk de organische stof met enkele druppels waterstofperoxyde te oxyderen. Alleen kunnen bij niet oxyderen in enkele gevallen bij de kalkbepaling met KMnO_4 dan iets te hoge waarden worden gevonden. Voor de bepaling van het magnesium in het filtraat van de kalkafscheiding met

de complexometrische titratie-methode mag vooraf niet met waterstof-peroxyde geoxydeerd worden.

200 ml van het percolaat verwarmt men tot ongeveer 40° à 50° C. en voegt hieraan toe eerst 5 ml van de 5-proc. KCN-oplossing, daarna 10 ml van de ammoniak-salmiak-buffer en vervolgens 12 druppels van de indicator-oplossing. De vloeistof krijgt een rode of iets paarse kleur. Daarna laat men direct de complexon-III-oplossing toevoelen, totdat de kleur in zuiver blauw omslaat, d.w.z. er mag geen rode tint meer in de blauwe kleur te zien zijn. Tweemaal het aantal verbruikte ml complexon-oplossing geeft de som van CaO en MgO in milligram-aquivalenten per 100 g luchtdroge grond. Wanneer de vloeistof koud is, heeft de complex-binding niet spontaan plaats, zodat de kleurverandering langzaam plaats vindt, waardoor de kleuromslag minder scherp is. Bij percolaten, die door humaten gekleurd zijn, is het beter 100 ml te nemen en deze met 100 ml gedestilleerd water te verdunnen. De kleuromslag is dan beter waar te nemen.

Ofschoon in plaats van de KCN-oplossing meestal ook 2 ml van een 0.2-proc. natriumdiaethyldithiocarbamaat-oplossing genomen kan worden, geven wij de voorkeur aan de KCN-oplossing, aangezien deze in alle gevallen gebruikt kan worden.

Ofschoon bij zeer vele NaCl-percolaten een scherpe kleuromslag bij de complexometrische titratie zonder toevoegen van KCN- (of carbamaat-)oplossing verkregen wordt, is het toch gewenst KCN toe te voegen, aangezien nooit van te voren is vast te stellen of het NaCl-extract stoffen bevat, die de titratie storen.

Het werken met sterke ammoniak in het lokaal is soms minder gewenst. Aan deze bezwaren is o.a. tegemoet te komen door gebruik te maken van een automatische pipet volgens Hugerhoff, waarmee men door eenvoudig omdraaien van de kraan de benodigde hoeveelheid (5 ml) bufferoplossing nauwkeurig afmeet en in de oplossing kan laten vloeien. Foto 2 geeft deze pipet weer, die ook voor het toevoegen van de KCN-oplossing kan worden gebruikt, waardoor werken met deze vergiftige stof veel minder gevaarlijk is.

De indicator-vloeistof bereidt men het beste door 0.5 g oriochroom-zwart T met 4.5 g zoutzure hydroxylamine onder zacht verwarmen in 100 ml aethyl-alcohol van 96% op te lossen (Sijderius, 1952). Zij is dan minstens een paar maanden houdbaar. Dit is niet het geval, wanneer alleen

aethylalcohol genomen wordt. Ook wordt wel voorgeschreven de kleurstof in water op te lossen onder toevoeging van enige druppels 10-proc. ammonia of bufferoplossing. De indicator-vloeistof is dan slechts enkele dagen houdbaar en moet dan geregeld vers bereid worden. Dit is ook het geval, wanneer men in plaats van aethyl- methylalcohol gebruikt, zoals Cheng (1951) voorschrijft.

Als titreeroplossing gebruiken wij 0.1 n (0.05 molair) complexon-III-oplossing, bevattende 18.605 g per liter (bijna 19 g afwegen). De titer van deze oplossing is met zuiver calciumcarbonaat p.a. onder toevoegen van een weinig magnesium-complexon of met $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p.a. te controleren. Complexon is dikwijls iets vochtig. 1 ml van deze complexon-oplossing komt overeen met 2.824 mg CaO en 2.016 mg MgO.

De in 200 ml percolaat neergeslagen kalk filtreert men af over een filtreerkroesje 63aG4 (Jena), hetgeen met een afzuigpot volgens Witt zeer snel kan geschieden en wast het bekersglas en het neerslag minstens 6 maal met warm gedestilleerd water goed uit. Het kroesje brengt men terug in het bekersglas, waarin de kalk is neergeslagen. De kalk wordt in 80 ml 2 n H_2SO_4 opgelost en heet getitreerd met 0.1 n KMnO_4 -oplossing.

Het filtraat van de kalkafscheiding vangt men op in een Philips-bekersglas van 500 ml en brengt de vloeistof met gedestilleerd water op ongeveer 200 ml. Aan de iets warme vloeistof voegt men toe 5 ml van de 5-proc. KCN-oplossing, 25 ml van de soda-buffer (80 g watervrij Na_2CO_3 in 660 ml) en 12 druppels van de indicator-oplossing. De vloeistof krijgt een rode kleur. Daarna laat men direct de complexon-III-oplossing toevloeien, totdat de kleur in zuiver blauw omslaat. Tweemaal het aantal verbruikte ml complexon-oplossing geeft de hoeveelheid MgO in milligram-aquivalenten per 100 g luchtdroge grond.

Ook hier geven wij de voorkeur aan de KCN-oplossing, ofschoon in vele gevallen ook de carbinataat-oplossing gebruikt kan worden.

Door de som van de hoeveelheden CaO en MgO bij de directe bepalingen gevonden te vergelijken met de som van CaO en MgO volgens de complexometrische methode verkregen, heeft men een goede controle op de bepalingen.

Het is gewenst geregeld een blanco-proef mede te nemen.

Zoals reeds is opgemerkt, kan het kalkgehalte in het NaCl-perco-

laat ook direct met de complexon-III-oplossing door titratie bepaald worden door als indicator de kleurstof murexide te gebruiken (blz.4). Het murexide wordt als indicator bij de complexometrische titratie gewoonlijk in de vorm van een verzadigde oplossing in water gebruikt. Deze oplossing is evenwel niet houdbaar en moet telkens vers bereid worden. Daarom kan men beter gebruik maken van een mengsel van 200 mg murexide en 100 g NaCl, dat in een mortier tot een fijn poeder is gewreven (Sijderius, 1952).

Aan 100 ml van het NaCl-percolaat, waaraan zoveel sterke natronloog is toegevoegd, dat de pH minstens 12 is (1 ml 4 n natriumhydroxyde is voldoende), voegt men ongeveer 50 mg van het indicatormengsel toe. De kleur van de titrerende vloeistof wordt dan zalmkleurig rood. Zonder deze te verwarmen laat men direct de complexon-oplossing toevoelen, tot dat de kleur in blauw-violet omslaat en verder toevoegen geen verandering van de kleur meer geeft. Dit omslagpunt is na enige oefening vrij scherp te bepalen. Ook bij gebruik van murexide heeft men last van storende invloeden.

Samenvatting.

Bij de bepaling van het uitwisselbaar calcium en magnesium van de grond levert die van het magnesium in vele gevallen moeilijkheden op. Het is ons gelukt het magnesium met een complexometrische titratiemethode direct in het filtraat van de kalkafscheiding te bepalen. Hierbij moet in plaats van de meestal gebruikte ammoniak-salmiak-buffer een soda-buffer genomen worden. Tevens kan met deze titratiemethode de som van het uitwisselbaar calcium en magnesium worden bepaald. Door ook de afgescheiden kalk na oplossen in zwavelzuur met een KMnO_4 -oplossing te bepalen heeft men een controle op het gevonden magnesium-gehalte.

Het principe van de complexometrische titratie-methode en de uitvoering van deze methode worden besproken, alsmede invloeden, die de titratie storen. Aangegeven wordt, op welke wijze deze storende invloeden kunnen worden opgeheven. Door deze complexometrische titratie-methode is de bepaling van het uitwisselbaar calcium en magnesium van de grond zeer vereenvoudigd en versneld.

Aanhangsel.

Gronden met koolzure kalk.

Bij gronden, die koolzure kalk bevatten, lost bij de percolatie met een NaCl-oplossing ook iets van deze kalk op, zodat het gehalte aan uitwisselbare kalk geringer is dan het gehalte aan kalk, dat in het percolaat gevonden wordt. Door Hissink (1920) is aangenomen, dat bij extractie van twee liters in de tweede liter evenveel kalk van de koolzure kalk in oplossing gaat als in de eerste liter, maar geen uitwisselbare kalk meer. Aftrekken van het gehalte aan kalk in de tweede liter aanwozig van dat in de eerste liter zou het gehalte aan uitwisselbare kalk geven. Door het Bodemkundig Laboratorium van de Noordoostpolder te Kampen wordt de alkaliteit van het eerste liter-percolaat bepaald. Aangenomen wordt, dat deze alkaliteit afkomstig is van de koolzure kalk, die in het NaCl-percolaat is opgelost. Is deze aanname juist, dan moet het gehalte aan koolzure kalk in de met NaCl geëxtraheerde grond plus het gehalte aan koolzure kalk in het eerste literextract uit de alkaliteit berekend gelijk zijn aan het koolzure kalkgehalte van de oorspronkelijke grond.

Om dit na te gaan is van de oorspronkelijke grond van enkele grondmonsters het CaCO_3 -gehalte bepaald door het CO_2 -gehalte te bepalen met de methode Schollenberger (1930). Deze methode, waarbij de bij lage druk (2 cm kwikdruk) uitgedreven koolzuur wordt opgevangen in barietwater en de overmaat hiervan wordt teruggetitreerd, is nauwkeuriger dan de gewoonlijk gevolgde volumetrische koolzuurbepaling volgens Scheibler (zie Fresenius).

Van een paar grondmonsters met verschillende gehalten aan koolzure kalk werd het koolzure kalkgehalte bepaald van de oorspronkelijke luchtdroge monsters zowel als van de met NaCl op een filter gepercoleerde monsters. Deze laatste werden niet van te voren gedroogd. In de percolaten werd de alkaliteit bepaald door titratie met 0,1 n zwavelzuur met methylooranje als indicator. Bij omrekening van de alkaliteit op CaCO_3 bleek altijd iets minder te worden gevonden dan bij berekening van het verlies aan CaCO_3 uit het verschil tussen de CaCO_3 -gehalten van de oorspronkelijke en de met NaCl gepercoleerde grond. De alkaliteit gooft iets te lage verliezen aan CaCO_3 aan, waardoor de gehal-

ten aan uitwisselbare kalk iets te hoog uitvallen. Bij een ruimere verhouding tussen grond en NaCl-oplossing wordt de fout groter. Bij een percolatie van 25 g grond met één liter 0.5 n NaCl, zoals door ons bij de bepaling van de uitwisselbare kalk wordt gebruikt, is de fout van weinig betekenis. Bij deze verhouding is het dus wel toelaatbaar de in het NaCl-percolaat opgeloste CaCO_3 , berekend uit de alkaliteit, in rekening te brengen.

Naarmate de grond meer CaCO_3 bevat, is de alkaliteit in het percolaat groter. Dit is het geval tot ongeveer 3% CaCO_3 . Bij hogere gehalten neemt de alkaliteit praktisch niet meer toe. Bij 3% CaCO_3 bedraagt de alkaliteit ongeveer 0.75 milligram aequivalenten per liter, d.i. 84 mg CaO per 100 g grond. De hoeveelheid CaCO_3 , die in het percolaat oplost, zal zeer zeker afhankelijk zijn van de fijnheid van het CaCO_3 , dus bij eenzelfde CaCO_3 -gehalte iets kunnen variëren.

Het is ons gebleken, dat NaCl-percolaten van gronden, die volgens de Scheiber-methode geen CaCO_3 bevatten (minder dan 0.05% wordt gewoonlijk als nul opgegeven) en een pH-waarde beneden 7 bezitten, toch nog een te titreren alkaliteit hebben. Vooral wanneer deze percolaten door humaten meer of minder bruin gekleurd zijn, kan een vrij aanzienlijke alkaliteit worden gevonden. In deze gevallen kan de pH-waarde van de grond soms wel ongeveer 5.6 bedragen. Bij deze lage pH-waarden moet de alkaliteit vrij zeker aan de aanwezigheid van humaten en silikaten in de percolaten worden toegeschreven. Daarom geven wij er de voorkeur aan bij gronden met een pH-waarde beneden 6.5 de in de NaCl-percolaten gevonden hoeveelheid alkaliteit niet in rekening te brengen.

De alkaliteit wordt door ons op de volgende wijze bepaald. Aan 200 ml van het NaCl-percolaat worden 5 druppels van een mengindicator (gelijke delen methylrood en broomkresolgroen, die elk 1 g per liter aethylalcohol 96% bevatten) toegevoegd. Uit een buret laat men vervolgens 1 ml 0.1 n H_2SO_4 toevloeden. Is de vloeistof nog groen, dan moet meer zwavelzuur worden toegevoegd tot de kleur van de oplossing flink rood is. Men verwarmt vervolgens tot koken en kookt dan nog 1 minuut door om alle CO_2 uit de oplossing te verwijderen. Na afkoelen titreert men de overmaat zuur terug met 0.1 n NaOH-oplossing. De omslag van rood naar groen is zeer scherp. Deze omslag is scherper, dan wanneer in het NaCl-extract de alkaliteit direct, zonder opkoken, met 0.1 n

H_2SO_4 of HCl met de mengindicator bepaald wordt (omslag groen naar rood). Eerst genoemde methode is dus te verkiezen.

Op de in de voorafgaande bladzijden beschreven methode zijn door ons van zeer vele gronden de gehalten aan uitwisselbaar calcium en magnesium bepaald. Het magnesium dus direct in het filtraat van de kalkafscheiding. De verkregen gehalten aan magnesia klopten bij die gronden, bij welko het magnesium in de NaCl -percolaten ook op bevredigende wijze met de methode Schmitz bepaald kon worden, zeer goed met de gehalten met de laatst genoemde methode gevonden.

In het NaCl -percolaat kan ook het gehalte aan uitwisselbaar kalium met de vlamfotometer bepaald worden. Voor de bepaling van het gehalte aan uitwisselbaar natrium is echter een percolatie met een 0.5 n ammoniumchloride oplossing nodig. In dit percolaat kan men het uitwisselbaar natrium het snelst met de vlamfotometer bepalen. Hierbij moet evenwel vooraf de kalk grotendeels uit het percolaat verwijderd worden, aangezien anders te hoge waarden voor het uitwisselbaar natrium worden gevonden. Het verwijderen van de kalk geschiedt door een weinig vast ammoniumoxalaat aan een klein gedeelte van het percolaat toe te voegen. Bij het door ons gebruikte apparaat, waarin zich vóór de filters een verstelbaar diaphragma bevindt, moet de opening van dit diaphragma naar gelang van de concentraties aan natrium meer of minder gesloten worden. Het is daarom aan te bevelen geen hoge en lage concentraties door elkaar te meten.

Het NH_4Cl -percolaat is jammer genoeg niet te gebruiken om de gehalten aan uitwisselbaar calcium en magnesium met de complexometrische titratiemethode te bepalen. Na toevoegen van de ammoniak-salmiak-buffer aan dit percolaat wordt bij toevoegen van de indicatoroplossing de vloeistof paars en in vele gevallen zelfs direct blauw. Titratie met de complexon-oplossing geeft bij de paars gekleurde vloeistoffen met enkele druppels reeds een omslag naar blauw.

Wordt in plaats van de ammoniak-salmiak-buffer de soda-buffer gebruikt, dan wordt wel een rode kleur van het percolaat verkregen, maar bij titratie met de complexon-oplossing heeft geen omslag naar blauw plaats. Het ammonium-chloride moet dus eerst door gloeien verwijderd worden. Dit maakt de bepaling zeer omslachtig.

Bovendien lost bij koolzure kalkhoudende gronden bij de percola-

tie met ammoniumchloride veel meer koolzure kalk op dan bij percolatie met natriumchloride. De bepaling van deze CaCO_3 door middel van de alkaliteit is in de NH_4Cl -percolaten minder bevredigend.

Het uitwisselbaar kalium wordt gewoonlijk vlamfotometrisch in een NH_4Cl -percolaat bepaald. Deze gehalten komen vrijwel overeen met die, gevonden in een NaCl -percolaat; in sommige gevallen zijn zij iets hoger.

Litteratuur:

Abegg's Handbuch der Anorganischen Chemie II, 2 (1905) 75.

Cheng, K.L. en R.H. Bray: Determination of calcium and magnesium in soil and plant material, Soil Science 72 (1951) 449-458.

Fresenius, C.R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. S 452.

Have, J. ten: De bepaling van magnesium met O-oxychinoline in zoutzure grondextracten en in plantaardig materiaal, Chem. Weekblad 44 (1948) 721-725.

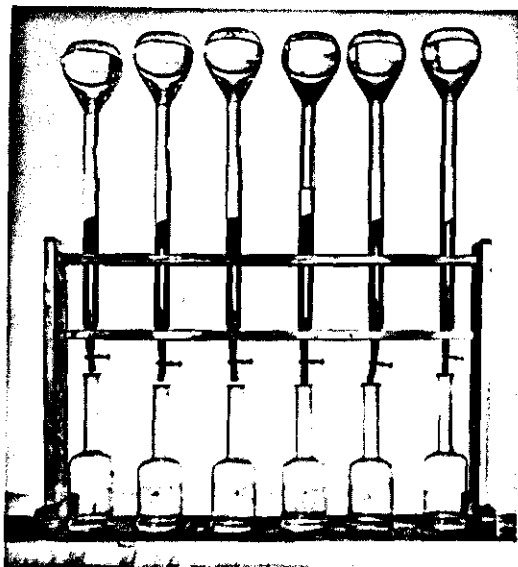
Hissink, D.J.: Bijdragen tot de kennis van de adsorptieverschijnselen in den bodem, Versl. Landb.Onderz. 24 (1920) 144-248.

Krijn, G.C.: Een titratiemethode voor metalen met behulp van complexonen, Chem. Weekbl. 48 (1952) 165-170.

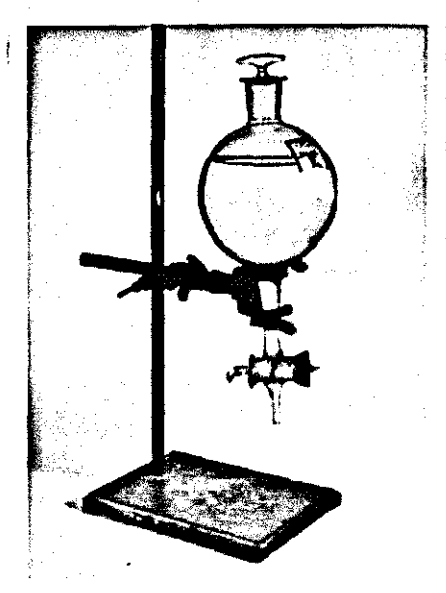
Schollenberger, C.J.: Determination of carbonates in soil, Soil Science 30 (1930) 307-324.

Spek, Jac. van der en M.Dekker: Bepaling van het uitwisselbare magnesium, kalium en natrium in den grond volgens nieuw toegepaste analyse-methoden, Versl. Landb.Onderz. 44 (1938) 613-622.

Sijderius, R.: De titrimetrische bepaling van de totale hardheid en de kalkhardheid van water met aethyloondiaminotetra-acetaat, Chem. Weekbl. 48 (1952) 378-382.



Figuur 1.



Figuur 2.

Ervaringen met de vlamfotometer volgens Kipp

door

S. IJlstra

Bij de bepaling van kalium en natrium in gewas- en grondmonsters wordt sinds enige maanden gebruik gemaakt van een vlamfotometer volgens Kipp. Het bleek echter, dat dit apparaat zonder meer niet geheel voor ons doel geschikt was. De ermee meetbare concentraties bleken te klein, terwijl de nauwkeurigheid der metingen te wensen overliet.

a. Om in een gebied van hogere concentraties te kunnen werken, is achter de vlam een lichtfilter geplaatst, gemaakt door korte belichting van een fotografische plaat (het negatief voor de kaliumbepaling is iets langer belicht dan dat voor de natriumbepaling).

b. Om de nauwkeurigheid der metingen te verbeteren, werd de invloed van de volgende onderdelen nagogaan:

1. de verstuiver
2. de seleencel
3. de Woulffse fles
4. de opening voor de filters.

1. De verstuiver

Bij de verstuiver volgens Kipp ontstaan in de nevel veel grote druppels, die o.a. in de Woulffse fles terechtkomen. Het gasvolume tussen verstuiver en vlam verandert daardoor voortdurend, hetgeen met schommelingen in de waarnemingen gepaard gaat.

Vervangt men deze verstuiver door een exemplaar volgens Boon ¹⁾, dan worden geen grote druppels gevormd en er ontstaan minder schommelingen in het meetresultaat.

2. De seleencel

In het oorspronkelijke apparaat bevindt zich een seleen-fotocel "Electrocell" (doorsnede 45 mm). Bij gebruik van deze cel is de reactie van de galvanometer snel, maar onrustig. Vervangt men de "Electrocell" door een cel "Magatron",

type "Pan", dan is de galvanometeruitslag langzamer, maar het eindpunt stabiel.

De invloed van verstuiwer en seleencel blijkt uit tabel 1. Hierin is weergegeven het resultaat van een aantal bepalingen in duplo van het K_2O -gehalte van 10 monsters (variërend tussen ongeveer 20 en 60 mg K_2O per liter oplossing) bij de verschillende combinaties van cel en verstuiwer. Zowel het gemiddelde verschil tussen de duplowaarden ($d_{\text{gem.}}$), als de spreiding daarin (s =standaardafwijking) blijkt bij de laatste combinatie (verstuiwer volgens Boon met Megatron-cel, type Pan) het gunstigst te zijn. Deze wordt dan ook thans tot volle tevredenheid gebruikt.

3. De Woulffse fles

De Woulffse fles blijkt bij gebruik van de verstuiwer volgens Kipp lastig, daar ze bij uitvoering van vele bepalingen in serie spoedig te veel water bevat. De metingen moeten dan worden onderbroken. Wanneer men de vlam aansteekt, duurt het telkens ± 10 minuten, voordat de gastoevoer regelmatig is. Dit geeft dus tijdverlies.

De Woulffse fles is daarom vervangen door een bolletje met drie zijbuisjes, die evenwijdig en in één plat vlak zijn geplaatst. Eén buisje dient voor de toevoer van de nevel naar het bolletje, twee voor de afvoer. De twee laatste zijn nodig in verband met de constructie van de vlamfotometer. Een vierde buisje is onder aan de bol bevestigd, loodrecht op het vlak der drie andere. Dit laatste is door middel van een vacuumslang met een glazen kraan verbonden, waardoor het water tijdens de metingen afgetapt kan worden, zonder de gastoevoer af te sluiten. Bij gebruik van de verstuiwer volgens Boon blijkt zich in het bolletje slechts weinig vloeistof te verzamelen.

4. De opening voor de filters

Deze bleek te groot; de projectie van de vlam viel geheel binnen de rand van de opening. Een storend effect van de randstralen, dat vroeger bij een zelf geconstrueerde vlamfotometer reeds was geconstateerd, kwam ook hier duidelijk tot uiting. Vóór de opening is daarom als diafragma een

plaatje hardboard geplaatst, met een ronde opening (doorsnede 25 mm). De invloed van dit plaatje, dat bij alle beschreven metingen is gebruikt, blijkt uit tabel 2.

Tabel 1

Verstuiver	Foto-element	$d_{\text{gem.}} \pm s$
Kipp	Electrocell	1.93 ± 1.55
Boon	"	0.61 ± 0.55
Kipp	Megatroncel "Pan"	1.56 ± 1.50
Boon	" "	0.56 ± 0.31

Tabel 2

mg K_2O/l	Uitslag van de galvanometer					
	zonder diafragma			met diafragma		
10	2.80	2.70	2.65	2.10	2.10	2.10
20	4.90	4.75	4.80	3.80	3.80	3.80
30	6.60	6.40	6.45	5.15	5.15	5.15

Augustus 1953

100-25-9-'53

1) Boon S.D., Vlamfotometrie, Diss. Amsterdam (1945).