

Kalkbepaling in grond

DOOR

D. J. HISSINK.

(Voorloopige mededeeling, mede namens J. G. MASCHHAUPT
en A. J. GODRON).

De gebruikelijke methode ter bepaling van de verschillende bestanddeelen in het zoutzuurextract van grond (80 gram grond met 200 ccm. zoutzuur van 5 % gedurende 2 uur koken aan een omgekeerden koeler) is als volgt:

Na oxydatie der organische stof met salpeterzuur en verjagen van het salpeterzuur met zoutzuur, wordt kiezelzuur afgescheiden en het ijzer en aluminium in het filtraat neergeslagen volgens de acetaatmethode. In het filtraat hiervan is de kalk te bepalen op de bekende wijze.¹⁾

Het feit, dat betrekkelijk weinig kalk (magnesium, kali, natron, phosphorzuur) voorkomt naast zeer veel organische stof, ijzer en aluminium (en kiezelzuur), maakt deze bepaling vrij tijdroovend en

¹⁾ De kalkbepaling werd bij de volgende proefnemingen uitgevoerd en volgens TREADWELL (II, 63) en door toevoeging van ammoniumoxalaat in de zure of ammoniakale vloeistof. Verschil was niet op te merken.

onaangenaam ¹⁾, terwijl bovendien het gevaar voor meeslepen van kalk, etc., bij het neerslaan van het ijzer, niet uitgesloten is. ²⁾

H. NEUBAUER beschrijft thans in de „L. Versuchsstationen” ³⁾ een meer eenvoudige methode. Voorloopig is deze methode hier nagegaan voor de kalkbepaling. Ze komt neer op het volgende:

50 ccm. (dat is 20 gram grond) worden in een platinaschaal droog gedampt op een waterbad en vervolgens op een paddestoelbrander bij nauwelijks zichtbare gloei-hitte verder verhit. NEUBAUER plaatst daartoe eerst de platinaschaal op een blikje van platina of nikkel en wanneer het zoutzuur bijna verjaagd is en de massa volkomen droog, wordt het blikje op de schaal gelegd. De korrelige massa wordt fijngewreven, nog een tijdje verhit, en nogmaals fijngewreven ⁴⁾. Na afkoeling wordt wat water toegevoegd, (de reactie mag in geen geval ook maar een spoor zuur zijn), vervolgens ammoniumchloride (2—5 gram) en op een waterbad verwarmd tot geen NH_3 meer ontwijkt. Men spoelt in een kolf van 125 ccm. ⁵⁾, voegt eenige druppels NH_3 toe, kookt een paar minuten, koelt af, vult aan, mengt, filtreert door een klein droog filter en gebruikt 100 ccm. voor de kalk- (en magnesium-) bepaling.

Het gevaar is natuurlijk groot, dat zich na het verwijderen van het zoutzuur kleine hoeveelheden calcium- en magnesiumsilikaat vormen. Volgens NEUBAUER worden deze bij niet zeer hoge temperatuur ontstane verbindingen (kaum an die Glühhitze) door NH_4Cl weder volkomen ontleed.

Behalve de twee hier beschreven methoden bezitten we nog:

3. De methode van DEVILLE (FRESENIUS, Quantitative Analyse, I, 560) door ons als volgt toegepast:

50 ccm. van het zoutzure extract worden in een platinaschaal bijna drooggedampt, na toevoeging van ammoniak geheel droog gedampt en daarna op een zandbad de ammoniumzouten vervluchtigd. Ver-

1) De zeer humusrijke Deligronden bijv. moesten soms dagenlang met salpeterzuur behandeld worden.

2) Vooral bij de aan de Rijkslandbouwproefstations gebruikelijke methode is dit een bezwaar, aangezien in bewerking genomen wordt 100 ccm. extract = 40 gram grond.

3) Mittheilung der landw. Versuchsstation Bonn. Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in salzsauren Bodenauszügen, Von H. NEUBAUER; die landw. Versuchs-Stationen, 63, 141.

4) Voor de bepaling van K en Na wordt, wanneer de grond kalkarm is (bij behandeling met zuren geen opbruising geeft), vooraf $\frac{1}{2}$ gram CaCO_3 toegevoegd.

5) Ik nam een kolfje van 110 ccm.; 't neerslag is zoo weinig volumineus, dat men gemakkelijk 100 ccm. af kan pipeteeren, na filtratie.

volgens wordt eenige malen op een waterbad met salpeterzuur droog gedampt en ten slotte ter ontleding van de nitraten op een zandbad bij 200–250° verhit, totdat aan een staafje met NH_3 geen nevels meer zijn waar te nemen. Vervolgens wordt uitgetrokken met kokend water en gefiltreerd; het filtraat moet kleurloos zijn en neutraal reageren. Bij het opkoken met ammoniak scheidt zich gewoonlijk nog wat ijzer en aluminium af.

4. De methode door VAN ROMBURGH als volgt beschreven in het „Verslag omtrent den staat van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg over het jaar 1895”, bladz. 99:

Voor de bepaling van het calcium en magnesium werd de ijzer, mangaan en aluminium bevattende vloeistof (100 gram luchtdroge grond met 250 ccm. verdund zoutzuur — 50 ccm. van een 25 % zoutzuur met water tot 250 ccm. verdund — gedurende twee uren aan een omgekeerden koeler koken; organische stof oxydeeren, kiezelzuur afscheiden, aanvullen tot 250 ccm.; hiervan nemen 2×50 ccm. = 40 gr. grond) met ammoniak neergeslagen, het afgefilterde en een weinig uitgewasschen neerslag weer in zoutzuur opgelost en opnieuw met ammoniak geprecipiteerd, met 250 ccm. water opgekookt, gefiltreerd en gewasschen. De vereenigde filtraten werden, na tot ongeveer 25 ccm. ingedampt te zijn, na toevoeging van een weinig ammoniak door een klein filter gefiltreerd en met azijnzuur zuur gemaakt. De kalk werd in de zure oplossing met ammoniumoxalaat bij kookhitte geprecipiteerd. Slaat men in ammoniakale oplossing neer, dan is het neerslag meer mangaanhoudend. Het gewogen calciumoxyde is niet geheel wit. Lost men het in verdund salpeterzuur op, waarbij sporen mangaanperoxyde achterblijven, en slaat men weer neer, dan verkrijgt men het wit. Het gewichtsverschil bleek echter onbeteekenend te zijn.

Voor zoover onze ervaring betreft, is de methode NEUBAUER ongetwijfeld de kortste en aangenaamste, daarna komt de methode van DEVILLE.

Tusschen de acetaatmethode¹⁾ en die volgens VAN ROMBURGH is weinig verschil in dit opzicht.

¹⁾ Ook de volgende modificatie geeft goede resultaten, maar is niets eenvoudiger.

Na verwijdering van het kiezelzuur, wordt het filtraat zoo goed als geneutraliseerd met natriumcarbonaat en behandeld met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eerst koud, daarna bij kookhitte. Zwavel, aluminiumphosphaat en aluminiumhydroxyde slaan neer; ijzer (met kalk, enz.) blijft in oplossing.

In het filtraat wordt, na oxydatie met salpeterzuur, het ijzer met ammoniak neergeslagen en de kalk op de gewone wijze bepaald. (Naar BERTHELOT

Bij de laatste methoden bevat het ijzer-aluminiumneerslag steeds in meerdere of mindere mate kalk, zoodat het opnieuw in zoutzuur moet worden opgelost, (zooals VAN ROMBURGH trouwens reeds voorschrijft).

Alleen het ijzer-aluminiumfiltraat volgens NEUBAUER bleek volkomen bevrijd te zijn van deze elementen; bij de overige methoden moest, na toevoeging van ammoniak en opkoken, nogmaals gefiltreerd worden.

Bij NEUBAUER en ook bij DEVILLE was het kalkneerslag steeds volkomen wit; bij de overige methoden niet.

Echter is het mogelijk, dat volgens NEUBAUER kalk achtergebleven is in het ijzer-aluminiumneerslag, zooals kan blijken uit het volgende:

Overzicht der resultaten.

NEUBAUER . . .	0.329 % CaO	(0.329 — 0.330 — 0.329 — 0.329)	
DEVILLE. . . .	0.346 % CaO	(0.345 — 0.345 — 0.348)	
Natriumacetaat	0.369 % CaO	(0.361 — 0.370 — 0.375	a ;
		0.370 — 0.369	b).

Bij *a* was het ijzer-aluminiumneerslag kalkvrij; bij *b* werd in het filtraat van het ijzer-aluminiumneerslag gevonden 0.330 en 0.319 % en in het neerslag nog 0.04 % en 0.05 % CaO.

VAN ROMBURGH 0.328 % CaO (0.325 — 0.331).

Volgens de hiervoren meegedeelde methode, derhalve na dubbele precipitatie, werd feitelijk slechts 0.282 % en 0.269 % gevonden.

In het ijzer-aluminiumneerslag bleek nog kalk aanwezig te zijn. Tot zesmaal toe werd dit neerslag in zoutzuur opgelost en resp. gevonden mgr. CaO:

3 ^{de} keer	7.2	} 16.7	7	} 24.8,
4 ^{de} "	8.8		6	
5 ^{de} en 6 ^{de} keer	5.7		11.8	

dat is totaal nog 0.043 % en 0.062 % CaO.

Aangezien hier 40 gram grond gebruikt is, werd de bepaling herhaald met slechts 25 ccm., dat is 10 gram grond. Geheel werkende volgens VAN ROMBURGH werd thans gevonden

0.231 % CaO (0.231 — 0.231).

en G. ANDRÉ, Annales de chimie et de physique [7. Série] 5. 429; zie ook Zeitschr. für anal. Chemie, 1896, 630).

Ook hier blijft nog wat kalk achter in het ijzerneerslag. We vonden: 0.312 % CaO in het filtraat en 0.065 % CaO in het ijzerneerslag.

Zooals uit deze cijfers blijkt, is het mogelijk, dat bij de methode NEUBAUER eenige kalk achtergebleven is in het ijzer-aluminiumneerslag. Onderzocht is dit nog niet ¹⁾. Uit het hoogere cijfer volgens de acetaat-methode behoeft echter nog niet te volgen, dat dit cijfer juist is, want geen dezer neerslagen was zoo mooi wit, als dat volgens NEUBAUER (en DEVILLE).

Toch is het gevaar, waar NEUBAUER reeds op wijst, steeds voorhanden, dat bij het gloeien eenige kalk met kiezelzuur eene verbinding aangaat, welke niet meer door het ammoniumchloride wordt omgezet.

Bij de eerste bepalingen volgens NEUBAUER uitgevoerd en hierboven niet vermeld, vond ik resp. 0.321 — 0.309 en 0.314 % CaO. Hier is zeker iets te sterk verhit. Bij opzettelijke te sterke verhitting werd gevonden 0.319 % CaO, tegen 0.329 % CaO bij zacht verhitten.

Nader zal derhalve onderzocht moeten worden of de achterblijvende neerslagen van ijzer, aluminium, enz. volgens NEUBAUER en DEVILLE nog kalk bevatten.

Bij de omzetting van het ijzer- en aluminiumchloride in de oxyden ontstaat chloor. Een platinaschaal, waarin deze zouten verhit werden, verloor eenige centigrammen Pt aan gewicht. Bij grondoplossingen vindt dit echter bij NEUBAUER niet plaats. Ook onze platinaschalen namen absoluut niet in gewicht af. Eene afdoende verklaring hiervoor geeft NEUBAUER niet ²⁾.

Ik neem hier de gelegenheid waar, om de aandacht te vestigen op de methode MEYER tot het bepalen van de assimileerbare kalk in den bodem ³⁾.

MEYER meent, dat de werkzame kalkverbindingen (koolzure, zwavelzure en gemakkelijk ontleedbare kiezelzure kalk) door digereeren met eene 10 % oplossing van ammoniumchloride in oplossing gebracht worden en baseert daarop de volgende methode:

25 gram grond worden met 100 ccm. 10 % chloorammonium-

¹⁾ NEUBAUER vermeldt: Bei gewöhnlichen Ackerböden konnte ich aus den unlöslichen Rückständen in der oben angegebenen Weise keine wägbaren Mengen von Calcium und Magnesium mehr gewinnen; nur bei 6 Mergelproben mit Gehalten von 10—18 % Calciumoxyd ergaben diese Rückstände etwas Calciumoxyd, und zwar 0.01—0.05 % des Mergels.

²⁾ NEUBAUER denkt in de eerste plaats aan de aanwezigheid van organische stoffen; vervolgens aan ijzerchloruur en aan de gemakkelijk zich vormende oxychloriden van calcium- en magnesiumchloride.

³⁾ Die Kalkverbindungen der Ackererden und die Bestimmung des assimilierbaren Kalkes im Boden, von Dr. DIEDRICH MEYER; Landw. Jahrbücher, 1900, 913.

oplossing 8 uur op een waterbad bij 100° gedigereerd. Na afkoeling aanvullen tot 250 ccm., filtreren en in 25 ccm. van het filtraat (wij nemen liever 50 ccm. of 100 ccm., resp. 5 en 10 gram grond), na aanzuren met azijn- of citroenzuur de kalk bepaald¹⁾.

Op grond zijner onderzoekingen meent MEYER de volgende conclusies uit zijne cijfers te kunnen trekken:

Bij een gehalte van

minder dan 0.10 % is de bodem zeer kalkarm;

0.10 — 0.15 " " " " kalkarm;

0.15 — 0.20 " " " " matig;

0.20 — 0.25 " " " " normaal;

0.25 — 0.35 " " " " zeer goed;

meer dan 0.35 " " " " rijk.

Rijkslandbouwproefstation Goes, Januari 1906.

¹⁾ Bij zeer kalkrijke gronden, die met zuur opbruisen, wordt alleen totaal-kalk bepaald (SCHERBLER).