

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION EN BODEMKUNDIG INSTITUUT
 EENIGE ERVARINGEN BIJ DE BEPALING VAN
 Fe_2O_3 EN Al_2O_3 MET ORTHO-OXYCHINOLINE

DOOR

J. TEN HAVE

(Ingezonden 15 Juli 1943.)

IJzer en aluminium kunnen volgens de ortho-oxychinoline-methode van BERG ¹⁾, kortweg „oxin“-methode genoemd, gescheiden bepaald worden. Aangezien wij in 0,1 n HCl-extracten van gronden te maken hebben met zeer kleine hoeveelheden van deze metaalionen, is nagegaan, welke resultaten deze methode geeft met kleine hoeveelheden Fe_2O_3 en Al_2O_3 , ook bij aanwezigheid van eenig P_2O_5 (BERG geeft als kleinste hoeveelheden ± 7 mg Fe_2O_3 en 1 mg Al_2O_3).

Voor de op ons laboratorium tot nu toe gebruikelijke methode ter bepaling van ijzer en aluminium in zoutzure grondextracten moge naar de volgende mededeeling van Dr. JAC. v. D. SPEK worden verwezen. Hierin treden de nadeelen van deze methode duidelijk aan den dag. Daarbij komt nog, dat deze methode voor de kleine hoeveelheden ijzer en aluminium, welke in een 0,1 n HCl-extract aanwezig zijn, onvoldoende reproduceerbare cijfers geeft.

Volgens de methode van BERG wordt het aluminium bij aanwezigheid van een overmaat van malonzuur als complex-verbinding in oplossing gehouden, terwijl het ijzer in een 10 %-ige, iets acetaathoudende azijnzure oplossing als oxychinolaat van de samenstelling $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON})_3$ neergeslagen wordt. Het in de oplossing aanwezige aluminium kan men na filtreren in een zwak ammoniakale omgeving eveneens als oxychinolaat van de samenstelling $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON})_3$ neerslaan.

De hoeveelheid oxychinoline, die met het ijzer resp. het aluminium aequivalent is, kan titrimetrisch bepaald worden, aangezien oxychinoline als phenolderivaat gemakkelijk te bromeeren is onder vorming van een dibroomsuubstitutieproduct van de formule $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2(\text{OH})\text{N}$. Deze bromering wordt tot stand gebracht door het neerslag van ijzer, resp. aluminium-oxychinolaat in 2 n HCl op te lossen en daarna een overmaat van een oplossing van KBrO_3 van bekende sterkte, alsmede een overmaat van KBr en HCl toe te voegen. De overmaat KBrO_3 kan ten slotte jodometrisch bepaald worden.

4 millimolen KBrO_3 corresponderen met 1 millimol Fe_2O_3 . En aangezien 1 cm^3 1 n KBrO_3 aequivalent is met $\frac{1}{6}$ millimol KBrO_3 , komt 1 cm^3 0,1 n KBrO_3 -oplossing overeen met $\frac{1}{240}$ millimol Fe_2O_3 resp. Al_2O_3 of met 0,665 mg Fe_2O_3 , resp. 0,425 mg Al_2O_3 . De methode is dus zeer gevoelig te noemen.

¹⁾ R. BERG — Die analytische Verwendung von O-Oxychinolin („Oxin“) und seinen Derivaten (1938, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart).

Toetsing der Fe₂O₃-bepaling

Hiertoe werden van een 0,01 n FeCl₃-oplossing 2,5, 5, 10, 20 en 30 cm³ genomen, verdund met water tot 55 cm³ en hieraan achtereenvolgens toegevoegd 15 cm³ van een 20 %-ige ammoniumacetaatoplossing, 15 cm³ van een 10 %-ige ammoniumchloride-oplossing, 10 cm³ van een 7 %-ige malonzuuroplossing — dit laatste werd toegevoegd, omdat het voor de scheiding van ijzer en aluminium noodzakelijk is — en 5 cm³ ijsazijn. De vloeistof bevatte nu 5 % azijnzuur, terwijl volgens BERG dit percentage bij de scheiding van ijzer en aluminium tot 10 % zou mogen bedragen. Het bleek ons echter, dat uit een te sterke azijnzuuroplossing het Fe-oxychinolaat bij deze kleine hoeveelheden evenwel moeilijk neersloeg. Na verwarmen tot ongeveer 70°, werd onder intensief schudden 4 cm³ van een 4 %-ige oxinacetaat-oplossing toegevoegd. De oplossing werd daarna gedurende 15 minuten op een kokend waterbad geplaatst, waarbij het zwarte neerslag zich goed samenbalde. Er werd vervolgens afgefiltreerd op een Jenaglasfilterkroesje — 63a G 4 — en 4 keeren met heet water uitgewassen. Daarna werd het kroesje met het neerslag in het bekersglas teruggebracht en overgoten met 90 cm³ 2 n HCl. Er werd verwarmd tot het neerslag was opgelost en vervolgens met 0,1 n KBrO₃ getitreerd op de door BERG aangegeven wijze (men zie hieromtrent het aan het eind opgegeven analysevoorschrift). In de derde kolom van tabel 1 zijn de zoo verkregen resultaten vermeld.

TABEL 1.

Praecipitatie van Fe-oxychinolaat in volumina van 100 resp. 60 cm³

cm ³ 0,01 n FeCl ₃	Aanwezige hoeveelheid Fe ₂ O ₃ in mg	Neergeslagen uit 100 cm ³ . gevonden mg Fe ₂ O ₃	Neergeslagen uit 60 cm ³ . gevonden mg Fe ₂ O ₃
2,5	0,67	0,33	0,53
5	1,33	1,24	1,41
10	2,66	2,74	2,73
20	5,32	5,42	5,44
30	7,98	7,62	8,22

Daar de kleinste hoeveelheden iets te laag werden gevonden, en een oorzaak hiervan werd vermoed in het praecipiteeren in een te groot volume, werden de afgepipeteerde oplossingen met water verdund tot 30 cm³ en hieraan achtereenvolgens 10 cm³ ammoniumacetaat, 10 cm³ ammoniumchloride, 7,5 cm³ malonzuur en 2,5 cm³ ijsazijn toegevoegd. Verder werd gehandeld als boven beschreven. De resultaten vindt men in de vierde kolom van tabel 1. Voor de allerkleinste hoeveelheden is het wenschelijk in een nog kleiner volume neer te slaan.

Toetsing van de Al₂O₃-bepaling

Aan 2,5, 10 en 30 cm³ van een 0,01 n oplossing van kaliumaluminiumsulfaat, verdund met water tot 30 cm³, werden achtereenvolgens 10 cm³

ammoniumchloride, 7,5 cm³ malonzuur en 2,5 cm³ ijsazijn toegevoegd (malonzuur en azijnzuur werden toegevoegd omdat de aanwezigheid van deze stoffen voor de scheiding van Fe en Al noodzakelijk is). De oplossing werd tot ongeveer 70° verwarmd, waarna hieraan vervolgens 3 cm³ 4 %-ige oxin-acetaatoplossing werden toegevoegd en daarna onder omschudden druppelsgewijs 20 %-ige ammonia tot een samengebald neerslag ontstond. Er werd gedurende 15 minuten op een kokend waterbad verwarmd, waarbij het neerslag zich goed afzette; daarna werd gefiltreerd in een Jenaglas-filterkroesje — 63a G 4 — en 4 keeren met heet water uitgewasschen. Het kroesje met het neerslag werd in het bekersglas teruggebracht. Het neerslag werd onder verwarming in 70 cm³ 2 n HCl opgelost, waarna op de door BERG aangegeven wijze getitreerd werd. Het gele neerslag van aluminium-oxychinolaat lost in 2 n HCl gemakkelijk op, wat in tegenspraak is met een opmerking van BERG.

TABEL 2

Praecipitatie van Al-oxychinolaat in een volume van 60 cm³

cm ³ 0,01 n K.Al. sulfaat	Aanwezige hoeveelheid Al ₂ O ₃ in mg	Gevonden hoeveelheid Al ₂ O ₃ in mg
2,5	0,425	0,425
10	1,70	1,73
30	5,10	5,29

Toetsing der bepaling van Fe₂O₃ en Al₂O₃ bij verschillende verhoudingen.

Er werden mengsels gemaakt van de FeCl₃- en K-Al-sulfaatoplossingen in verschillende verhoudingen, waaraan eenig H₃PO₄ werd toegevoegd. Bij alle oplossingen werd het volume met water op 25 cm³ gebracht en hieraan achtereenvolgens 10 cm³ ammoniumacetaat, 10 cm³ ammoniumchloride, 7,5 cm³ malonzuur en 2,5 cm³ ijsazijn toegevoegd. Hieruit werd het ijzer op de hiervóór beschreven wijze neergeslagen, terwijl vervolgens uit de filtraten, waarvan het vloeistofvolume dus iets grooter was, het aluminium gepraecipiteerd werd na toevoeging van nog 2 cm³ oxychinoline-acetaat.

TABEL 3

Bepaling van Fe en Al in dezelfde oplossing — totaal volume vóór de Fe-bepaling 55 cm³

FeCl ₃	K.Al.sulfaat	mg Fe ₂ O ₃		mg Al ₂ O ₃	
		aanwezig	gevonden	aanwezig	gevonden
15 cm ³ 0,02 n	2,5 cm ³ 0,01 n	7,98	8,21	0,425	0,353
10 cm ³ 0,02	5 cm ³ 0,01	5,32	5,49	0,85	0,80
10 cm ³ 0,01	10 cm ³ 0,01	2,66	2,77	1,70	1,73
5 cm ³ 0,01	10 cm ³ 0,02	1,33	1,31	3,40	3,50
2,5 cm ³ 0,01	15 cm ³ 0,02	0,67	0,36	5,10	5,40

Aan alle oplossingen werden 5 cm³ 0,01 n H₃PO₄ toegevoegd.

Bij de grootste hoeveelheid Al₂O₃ was de kleur van het anders gele neerslag donker door nog aanwezig Fe-oxychinolaat, hetgeen in overeenstemming is met het te lage resultaat bij de kleinste hoeveelheid Fe₂O₃. Ook bij de kleinste hoeveelheid Al₂O₃ werd een te lage waarde gevonden.

De analyses werden daarom herhaald met kleinere volumina van de oplossing. Aan de op 10 cm³ gebrachte oplossingen werden 10 cm³ ammoniumacetaat, 10 cm³ ammoniumchloride, 7,5 cm³ malonzuur en 2 cm³ ijszijn toegevoegd. Daarna werden achtereenvolgens ijzer en aluminium met oxychinoline-acetaat op de beschreven wijze neergeslagen. De resultaten vindt men in tabel 4; ook het neerslag van de grootste hoeveelheid Al-oxychinolaat was nu normaal van kleur.

TABEL 4.

Fe en Al in dezelfde oplossing — totaal volume vóór de Fe-bepaling 40 cm³

FeCl ₃	K.Al.sulfaat	mg Fe ₂ O ₃		mg Al ₂ O ₃	
		aanwezig	gevonden	aanwezig	gevonden
3 cm ³ 0,1 n	2,5 cm ³ 0,01 n	7,98	8,45	0,425	0,506
2 cm ³ 0,1	5 cm ³ 0,01	5,32	5,57	0,85	0,83
1 cm ³ 0,1	1 cm ³ 0,1	2,66	2,87	1,70	1,69
5 cm ³ 0,01	2 cm ³ 0,1	1,33	1,44	3,40	3,48
2,5 cm ³ 0,01	3 cm ³ 0,1	0,67	0,70	5,10	5,19

Aan deze oplossingen werd 1 cm³ 0,1 n H₃PO₄ toegevoegd.

Voor de grootere hoeveelheden Fe en Al — vooral de wat hoogere resultaten bij het Fe wijzen in deze richting — is het schijnbaar beter in wat grootere volumina neer te slaan.

Van eenigen invloed van de aanwezigheid van phosphorzuur is niets gebleken.

Over het algemeen zijn de gevonden waarden voor Fe₂O₃ en Al₂O₃ aan den hoogen kant. Eenzelfde verschijnsel doet zich ook voor bij de bepaling van magnesium met O-oxychinoline. Bij deze bepaling werd dit nader bestudeerd, waarover in een volgende mededeeling gepubliceerd zal worden. Wij kwamen tot de conclusie, dat de concentratie van O-oxychinoline en van de ammoniak in de oplossing, alsmede de temperatuur bij het neerslaan, op het resultaat van invloed zijn. Een kleine afwijking van de theoretische factor bleef evenwel bestaan. Bij de ijzer en aluminiumbepalingen werd dit niet nader nagegaan.

Methode ter bepaling van Fe₂O₃ en Al₂O₃ in zoutzure grondextracten volgens de „oxin“-methode

Aangezien de vloeistoffen, waarin het Fe₂O₃ en het Al₂O₃ volgens de „oxin“-methode bepaald zullen worden, vrij van kalk en magnesia moeten zijn en deze bestanddeelen in zoutzuur-extracten van kleigronden steeds in

meer of minder groote hoeveelheden voorkomen, slaat men uit de SiO_2 -vrije oplossing het ijzer en aluminium, alsmede het phosphorzuur, volgens de acetatmethode ¹⁾ neer. Het verkregen neerslag lost men, na het afgefiltreerd te hebben, van het filter op in warm 25 %-ig HCl. (Bij gebruik van een zeer verdund HCl b.v. van een 1 %-ige oplossing moet er ten eerste op gelet worden, dat het neerslag in oplossing gaat; men steekt daartoe het filter boven het bekersglasje door, spoelt met warm water zoo goed mogelijk schoon en spoelt daarna met warm 1 %-ig HCl na.) De oplossing wordt daarna tot iets minder dan 25 cm³ ingedampt en met een 10 %-ige NH_4OH -oplossing geneutraliseerd (indien hierbij eventueel een neerslag mocht ontstaan, wordt met een paar druppels HCl zwak zuur gemaakt). Voor een hoeveelheid Fe_2O_3 kleiner dan 1,5 mg is het noodig nog iets verder in te dampen.

Voor de bepaling van het ijzer voegt men nu achtereenvolgens toe: 10 cm³ 20 %-ige ammoniumacetaat-oplossing (of 8 cm³ 25 %-ige), 10 cm³ 10 %-ige ammoniumchloride-oplossing — dit laatste is in gevallen, waarin veel HCl moet worden geneutraliseerd, zooals na oplossing van het acetatneerslag in 25 % HCl, overbodig — 7,5 cm³ 7 %-ig malonzuur en 2-2,5 cm³ ijsazijn (bij kleine hoeveelheden gebruikte men slechts 2 cm³).

De vloeistof moet helder blijven (indien een troebeling ontstaat, verdwijnt deze in de meeste gevallen, wanneer men de vloeistof eenigen tijd laat staan). Dit mengsel verwarmt men tot ca. 70° C en voegt dan, druppelsgewijze onder flink omzwenken van de vloeistof, ongeveer 4 cm³ van een 4 %-ige oxychinoline-acetaat-oplossing toe, waarna men het bekersglasje met inhoud met een horlogeglas bedekt een kwartier op een kokend waterbad laat staan. Een groen-zwart neerslag van ijzeroxychinolaat scheidt zich af.

Het neerslag wordt afgefiltreerd door een Jena-glasfilterkroesje 63a G 4 of 1 G 4 en viermaal nagewassen met warm gedestilleerd water.

Het kroesje 63a G 4 wordt met het uitgewassen neerslag in het bekersglas teruggebracht en het neerslag wordt na toevoeging van ongeveer 90 cm³ 2 n HCl onder verwarming opgelost. Gebruikt men een filterkroesje 1 G 4, dan wordt het neerslag hierin direct in ongeveer 50 à 60 cm³ warm 10 %-ig HCl opgelost (het filtraat vangt men dan op in een bekersglasje van 250 cm³).

Na afkoeling van de vloeistof voegt men hieraan toe 10 cm³ 89 %-ig phosphorzuur (s.g. 1,75) — om den bij de jodometrische titratie storenden invloed van de ferri-ionen op te heffen — en verdunt tot 175 à 200 cm³. Vervolgens voegt men 5 cm³ van een 20 %-ige KBr-oplossing toe en drie druppels van een 0,02 % alcoholische methyloord-oplossing. Daarna laat men uit een buret zooveel van een 0,1 n KBrO_3 -oplossing toevloeien, totdat de roode kleur van de oplossing verdwijnt, waarna nog 1 à 2 cm³ der bromaat-oplossing in overmaat worden toegevoegd. Nu voegt men onmiddellijk 10 à 15 druppels van een 20 %-ige KJ-oplossing toe. Er ontstaat een bruinachtige troebeling of bij een groote overmaat van KBrO_3 -oplossing

¹⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, Band, 1930, blz. 126. K.K. Gedroiz, Chemische Bodenanalyse, 1926, blz. 49.

een chocoladebruin-neerslag, dat bij de nu volgende titratie met een 0,1 n thio-sulfaat-oplossing wederom in oplossing gaat. De thio-sulfaat-oplossing laat men zoo lang bijdruppelen, totdat de vloeistof helder bruin geworden is, waarna met stijfsel als indicator de titratie voltooid wordt.

De verbruikte hoeveelheid 0,1 n thiosulfaat-oplossing geeft aan hoeveel cm^3 0,1 n KBrO_3 -oplossing in overmaat aanwezig waren en dit aantal wordt van de toegevoegde hoeveelheid 0,1 n KBrO_3 -oplossing afgetrokken. Uit het verschil berekent men hoeveel Fe_2O_3 het zoutzuur-extract bevat, daar 1 cm^3 0,1 n KBrO_3 overeenkomt met 0,665 mg Fe_2O_3 .

In het in een bekersglasje van 250 cm^3 opgevangen filtraat van de ijzerbepaling bepaalt men het aluminium. Verwacht men meer dan 1 mg Al_2O_3 , dan kan direct in deze hoeveelheid ($\pm 100 \text{ cm}^3$) het aluminium-oxychinolaat worden neergeslagen. Bij kleinere hoeveelheden moet het filtraat tot ongeveer 35 à 40 cm^3 worden ingedampt.

Men verwarmt de vloeistof in het bekersglasje tot ongeveer 70° C, waarna nog 3 à 4 cm^3 van de 4 %-oxychinoline-acetaat-oplossing worden toegevoegd. Vervolgens laat men onder flink omschudden een geconc. NH_4OH -oplossing bijdruppelen tot een blijvend, geel neerslag ontstaat, waarna nog 40 druppels overmaat worden toegevoegd. Het bekersglasje met inhoud laat men 5 minuten (bij kleine hoeveelheden neerslag 15 minuten) op een kokend waterbad staan en filtreert het gevormde neerslag van aluminium-oxychinolaat af door een Jena-glasfilterkroesje 63a G 4 of 1 G 4. Het afgefilterde neerslag wordt verder geheel behandeld als bij de ijzerbepaling is beschreven. Bij de aluminium-bepaling behoeft geen phosphorzuur te worden toegevoegd.

1 cm^3 0,1 n KBrO_3 -oplossing komt overeen met 0,425 mg Al_2O_3 .

Bereiding van de oxychinoline-acetaat-oplossing:

4 g O-oxychinoline lost men in zoo weinig mogelijk ijsazijn op en vult de oplossing met gedestilleerd water aan tot 100 cm^3 . Vervolgens voegt men druppelsgewijze zooveel van een 10 %-ige NH_4OH -oplossing toe tot een troebeling ontstaat, die met een paar druppels verdund azijnzuur wordt weggenomen. Een op deze wijze bereide oplossing is vrijwel onbepaald houdbaar.

Zusammenfassung

Die analytische O-Oxychinoline Methode nach BERG zur Bestimmung von Eisen und Aluminium wurde nachgeprüft bei kleinen Mengen Fe_2O_3 (weniger als 8 mg) und Al_2O_3 (weniger als 5 mg) neben ein wenig P_2O_5 , welche Mengen vorkommen in 0,1 n HCl-Bodenauszügen. Es hat sich ergeben, dass bei sehr kleinen Mengen in einem kleineren Volumen präzipitiert werden muss. Im allgemeinen sind die Resultate ein wenig zu hoch.

DE BEPALING VAN Al_2O_3 EN Fe_2O_3 IN ZOUTZURE
GRONDEXTRACTEN

DOOR

Dr. JAC. VAN DER SPEK

(Ingezonden 15 Juli 1943.)

Eenige jaren geleden heeft ZIMMERMANN ¹⁾ op een moeilijkheid gewezen, die zich voordoet, wanneer bij de bepaling van Al_2O_3 en Fe_2O_3 in klei de som van Al_2O_3 en Fe_2O_3 bepaald wordt door deze bestanddeelen gezamenlijk met NH_4OH neer te slaan en dit neerslag te gloeien. Immers, terwijl voor een juist Al_2O_3 -gehalte het neerslag zeer sterk gegloeid moet worden, om een volkomen dehydratatie van het $\text{Al}(\text{OH})_3$ te verkrijgen, moet men voor een juist Fe_2O_3 -gehalte sterk gloeien vermijden, teneinde het Fe_2O_3 door zuurstofverlies niet in Fe_3O_4 om te zetten. Op grond van verschillende bepalingen, waarbij ca. 100 mg Al_2O_3 één, twee en drie uur bij temperaturen van 1100° — 1150° — 1200° en 1250° gegloeid werden, kwam ZIMMERMANN tot de conclusie, dat voor een zoo nauwkeurig mogelijke bepaling van het Al_2O_3 één uur gloeien op 1200° gewenscht is en dat bij deze temperatuur ook bij langzaam wegen geen noemenswaardige fouten gemaakt worden door opname van water door het gegloeide Al_2O_3 .

Bij gloeien van een neerslag van Fe_2O_3 vond ZIMMERMANN bij 1050° reeds 4,9 % en bij 1100° 13,8 % van hetgeen hij moest vinden, nl. 21,60 %, te weinig, zoodat bij de bepaling van Fe_2O_3 een lagere gloeitemperatuur dan 1050° noodzakelijk is. Voor het Al_2O_3 werden bij deze temperatuur resp. 15,4 % en 3,9 % van hetgeen hij vinden moest, nl. 10,74 %, te veel gevonden.

Bij de bepaling van de som van de beide oxyden door gloeien van een mengsel van hun neerslagen zal men dus een meer of minder groote fout maken afhankelijk van de gloeitemperatuur en van de onderlinge verhouding, waarin beide bestanddeelen in het mengsel voorkomen. Om deze fout zoo klein mogelijk te maken, zal men bij zeer veel Fe_2O_3 naast heel weinig Al_2O_3 een lage gloeitemperatuur moeten nemen en omgekeerd bij zeer veel Al_2O_3 naast heel weinig Fe_2O_3 een hoge gloeitemperatuur. In zoutzuur-extracten van kleigronden zal in de meeste gevallen in verhouding tot het aluminium veel ijzer aanwezig zijn, zoodat men bij deze extracten de beste resultaten zal mogen verwachten bij een gloeitemperatuur tusschen 1050° en 1100° . Volgens ZIMMERMANN zou dit in het algemeen bij ca 1080° het geval zijn.

Voor de bepaling van Al_2O_3 en Fe_2O_3 in zoutzuur-extracten van kleigronden worden op ons laboratorium in vele gevallen 10 g luchtdroge grond met 250 cm³ HCl van bepaalde sterkte (gewoonlijk 10 % of 25 %) gedu-

¹⁾ K. ZIMMERMANN, Chem. Weekblad 31, 317 (1934).

rende drie uren in een glycerinebad gekookt in een kolf met een terugvloeikoeler. Van het filtraat (500 cm^3) dampt men 200 cm^3 in met 40 cm^3 geconc. HNO_3 ter destructie van de in oplossing gegane organische stof (eventueel herhaald met 10 cm^3). Na afscheiden van het kiezelzuur wordt afgefiltreerd en uitgewassen tot 250 cm^3 vloeistof. Hiervan neemt men driemaal 75 cm^3 in bewerking. In één gedeelte bepaalt men het ijzer, na neerslaan met ammoniak, affiltreeren en oplossen in verdund (2 n) H_2SO_4 , titrimetrisch met 0,1 n KMnO_4 -oplossing na reductie met zinkpoeder, dat hoogstens 0,1 % ijzer mag bevatten. In een ander gedeelte bepaalt men de som van Fe_2O_3 en Al_2O_3 door het met ammoniak verkregen neerslag in een porceleinen kroesje boven een met zoo krachtig mogelijke luchttoevoer brandende Teclu-brander 15 à 20 minuten te gloeien. Aangezien door de toegevoegde ammoniak ook in oplossing gegane phosphorzuur wordt neergeslagen, wordt in het derde gedeelte het aanwezige P_2O_5 bepaald. Het gehalte aan Al_2O_3 wordt verkregen door van de gevonden som de gevonden gehalten aan Fe_2O_3 en P_2O_5 af te trekken. Door de toegevoegde ammoniak wordt ook eventueel in oplossing gegaan titaan neergeslagen en feitelijk moet het gehalte aan dit bestanddeel eveneens bepaald en van de gevonden som afgetrokken worden. Dit wordt nooit gedaan, aangezien wordt aangenomen, dat het titaan-gehalte in onze Nederlandsche kleigronden zoo niet afwezig, dan toch zeer gering is.

Bij de bepaling van de som van Al_2O_3 en Fe_2O_3 neemt men dus aan, dat bij de gloeitemperatuur van de Teclu-brander voor deze som en dus ook voor het Al_2O_3 -gehalte juiste resultaten worden verkregen.

BERG heeft een methode uitgewerkt, waarbij aluminium naast ijzer direct bepaald kan worden met behulp van ortho-oxychinoline, afgekort „oxin” genoemd. Voor de bijzonderheden van deze methode moge naar de voorafgaande mededeeling van J. TEN HAVE worden verwezen.

Toen volgens deze „oxin”-methode in enkele zoutzuur-extracten van kleigronden het aluminiumgehalte werd bepaald, bleek dit aanmerkelijk lager te zijn dan dat verkregen volgens de gebruikelijke indirecte methode door aftrekken van het Fe_2O_3 -gehalte van de som aan $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Er heeft toen een vergelijkend onderzoek van beide methoden plaats gehad. Daarvoor is in de eerste plaats uitgegaan van oplossingen van FeCl_3 en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 18 aq., die per 100 cm^3 ongeveer 60 mg resp. Fe_2O_3 of Al_2O_3 bevatten. Dit is de hoeveelheid, die bij zoutzuur-extracten van kleigronden, waarin ongeveer 5 % $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ per 100 g grond voorkomt, in de bij de analyse in gebruik zijnde hoeveelheid gevonden wordt. In 50 cm^3 van deze oplossingen is bepaald

het Fe_2O_3 -gehalte:

gravimetrisch (neerslag 20 minuten gewoon gloeien op de gebruikelijke wijze boven een Teclu-brander);

titrimetrisch;

met de „oxin”-methode, waarbij 20 cm^3 van de oplossing in bewerking genomen zijn. Voor het bromeren van het aan het ijzer gebonden oxychinoline is dan ongeveer 17 cm^3 van de 0,1 n KBrO_3 -oplossing noodig.

het Al_2O_3 -gehalte:

gravimetrisch (neerslag 20 minuten gewoon gloeien en eveneens $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ uur sterk gloeien in een Hegershoff-oventje, waarin een temperatuur werd bereikt, waarbij het Fe_2O_3 vervloeide);

met de „oxin“-methode, waarbij eveneens 20 cm^3 van de oplossing in bewerking genomen zijn. Voor het bromeren van het aan het aluminium gebonden oxychinoline is dan ongeveer 30 cm^3 van de 0,1 n KBrO_3 -oplossing noodig.

Verder is in een mengsel van 50 cm^3 van beide oplossingen, zowel het gehalte aan Fe_2O_3 als dat aan Al_2O_3 met de „oxin“-methode bepaald en de som aan $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ gravimetrisch door het met NH_4OH verkregen neerslag gewoon en sterk te gloeien.

In tabel 1 zijn de resultaten van dit onderzoek opgenomen.

TABEL 1

Methode	Fe_2O_3 -bepaling			Al_2O_3 -bepaling		
	mg per 50 cm^3 vloeistof in					
	ijzer-oplossing			aluminium-oplossing		
	a	b	gem.	a	b	gem.
gravimetrisch (neerslaan met NH_4OH)						
gewoon gloeien	29,4	29,8	29,6	36,1	36,9	36,5
sterk gloeien		vervloeid		32,5	33,2	32,9
titrimetrisch (met KMnO_4 -oplossing) . . .	28,5	27,9	28,2	—	—	—
oxychinoline	30,0	29,2	29,6	32,8	33,8	33,3
oxychinoline	in mengsel van ijzer- en aluminium-opl. 29,7 30,5 30,1 33,0 33,2 33,1					
gravimetrisch	som $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ gewoon gloeien sterk gloeien 65,1 64,5 64,8 60,2 62,4 61,3					

Uit de cijfers van tabel 1 blijkt dus, dat bij de ijzer-bepaling de oxychinoline-methode en gewoon gloeien bij de gravimetrische methode dezelfde waarde geven. Met de titrimetrische methode hebben wij steeds een iets lagere waarde gevonden dan met de beide voorgaande methoden. Bij de aluminium-bepaling geeft de oxychinoline-methode dezelfde waarde als sterk gloeien bij de gravimetrische methode, terwijl gewoon gloeien bij deze laatste methode een ongeveer 10 % hoogere waarde geeft. In een mengsel van oplossingen van beide bestanddeelen wordt met de oxychinoline-methode, zowel voor het ijzer als voor het aluminium, dezelfde waarde gevonden als, met deze methode in de afzonderlijke oplossingen. In dit

mengsel vindt men voor de som van ijzer en aluminium bij gewoon gloeien natuurlijk een hogere waarde dan bij sterk gloeien. Trekt men van het resp. bij gewoon gloeien en sterk gloeien gevonden cijfer het gehalte aan ijzer gevonden met de oxychinoline-methode af, dan krijgt men bij gewoon gloeien voor het aluminiumgehalte een waarde (64,8 — 29,6 = 35,2), die iets hoger, en bij sterk gloeien een waarde (61,3 — 29,6 = 31,7), die iets lager is dan die voor het aluminium met de oxychinoline-methode verkregen, zooals ook te verwachten was.

Volgens de „oxin“-methode zijn de gehalten aan ijzer en aluminium eveneens bepaald van diverse grondmonsters, die reeds op de gebruikelijke wijze op hun gehalten aan deze bestanddeelen waren onderzocht. De bepaling, zooals deze in de voorafgaande mededeeling is beschreven, verloopt het beste, wanneer zoowel voor het Fe_2O_3 als voor het Al_2O_3 , aanwezig in de in bewerking zijnde hoeveelheid, ongeveer 10 tot 20 cm^3 van de 0,1 n KBrO_3 -oplossing verbruikt wordt. Daarom wordt van de 250 cm^3 filtraat,

TABEL 2

N ^o . B	Herkomst	Diepte van de laag in cm	De droge stof bevat in procenten				Verschil Al_2O_3 kolom 6 minus kolom 8	
			Slib- fractie (deel- tjes <16 μ)	oude methode		oxin-methode		
				Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3		Al_2O_3
2234	Zoelen (Betuwe) . . .	30—50	32,0	2,99	4,83	3,18	4,00	0,83
2624	Warffum (Gr.) . . .	50—70	32,3	3,48	3,90	3,70	3,04	0,86
8047	Oldehove (Gr.) . . .	50—65	35,9	2,57	3,60	2,58	3,05	0,55
20870	Wemeldinge (Z.) . . .	35—50	41,2	4,48	4,72	4,74	3,93	0,79
804	Warffum (Gr.) . . .	58—70	51,0	3,30	5,29	3,56	4,37	0,92
20892	Serooskerke (Z.) . . .	30—50	52,5	4,60	5,50	4,93	4,62	0,88
827	Warffum (Gr.) . . .	85—95	52,7	4,58	5,18	4,87	4,24	0,94
16273	Valkenburg (Z.H.) . .	40—60	67,2	4,41	6,29	4,70	5,18	1,11
16217	Valkenburg (Z.H.) . .	50—58	67,2	4,39	6,40	4,70	5,23	1,17
828	Warffum (Gr.) . . .	95—108	71,4	5,44	6,73	5,75	5,62	1,11
833	Bedum (Gr.)	39—66	77,7	5,66	7,43	6,02	6,47	0,96
6917	Zandgroeve omtrek Velp —Dieren (z.g. Vlot- leem)	± 50	18,7	2,00	3,17	2,11	2,64	0,53
8041	Veldhoven (N.B.) (z.g. leem van Brabant)	—	20,5	1,39	3,22	1,43	2,66	0,56
7297	Rolde (Dr.) (leem) . .	± 150	26,8	1,33	3,63	1,41	3,01	0,62
6782	Zandgroeve te Spau- beek (L.) (löss) . . .	65—80	33,2	3,35	4,00	3,42	3,39	0,61
7353	Leemkuil te Rhenen (U.)	—	50,4	2,30	5,75	2,32	4,82	0,93
7030	Esbeek (N.B.) (leem)	—	58,5	2,37	6,92	2,55	6,04	0,88
6789	Kalksteengroeve te U- bagsberg (L.) (ver- weeringsleem van het krijt)	± 100	69,2	8,14	12,72	8,74	10,88	1,84
8038	Westerwald bij Ko- blenz (Duitschland)	—	69,1	0,08	3,10	0,09	2,66	0,44
8037		—	86,9	0,20	5,01	0,13	3,28	1,73

die ná de kiezelzuurafscheiding in 200 cm³ van de 500 cm³ van het zout-zuur-extract wordt verkregen (zie blz. 310), wanneer veel ijzer en aluminium te verwachten is, 10 cm³ genomen, anders 20 of 25 cm³. Er is dan in bewerking bij 10 cm³ een hoeveelheid, die overeenkomt met 0,16 g luchtdrogen grond. Deze hoeveelheid pipeteert men in een bekersglas van 250 cm³, voegt hieraan \pm 50 cm³ gedestilleerd water toe en gaat op de beschreven wijze verder.

De gehalten aan ijzer en aluminium, die volgens beide methoden gevonden zijn, zijn in tabel 2 voor een twintigtal klei- en leemgronden met verschillend kleigehalte opgenomen.

De gehalten aan ijzer zijn dus met de „oxin“-methode iets hooger dan volgens de titrimetrische bepaling met KMnO₄. Bij de kleigronden bedraagt het verschil per 100 g droge stof 0,2 % à 0,8 % en bij de leemgronden iets minder. De gehalten aan aluminium zijn met de „oxin“-methode vrij wat lager (zie kolom 9) dan die verkregen met de indirecte methode door aftrekken van het gehalte aan Fe₂O₃ van de som van Fe₂O₃ + Al₂O₃, verkregen door gloeien van een neerslag van beiden. De verschillen zijn bij de lagere gehalten in het algemeen iets geringer dan bij de hoogere gehalten.

Zusammenfassung

Verglichen werden die massanalytische Eisenbestimmung und die indirekte Aluminiumbestimmung (als Differenz von der geglühten Summe der Sesquioxyde und Phosphorsäure und den Gehalten an Eisenoxyd und Phosphorsäure) mit der direkten Bestimmung dieser Metalle nach der Oxichinolin-Methode von BERG. Das von ZIMMERMANN angeführte Bedenken gegen die indirekte Aluminiumbestimmung konnte auf dieser Weise bestätigt werden.