

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

## Kalibemestingszout

DOOR

Mej. D. VAN STOLK.

Onder kalibemestingszout wordt volgens de eischen voor kwaliteit van hulpmeststoffen enz. (bij verkorting: codex meststoffen genaamd) verstaan een gemalen ruw zout met 40 pct. in water oplosbare kali.

Sedert 1910 werd deze meststof door het kalisyndicaat in Duitschland ook voor ons land beschikbaar gesteld en nam het gebruik daarvan zeer toe. Behalve het 40 procentige zout wordt door het kalisyndicaat ook een 20- en 30 procentig „Kalidüngesalz” als gemalen ruw zout in den handel gebracht, hetwelk echter in Nederland geen toepassing vond.

Door het uitbreken van den oorlog is de invoer van het 40 procentige kalibemestingszout echter langzamerhand verminderd en wordt het thans in het geheel niet meer naar Nederland uitgevoerd. In de plaats daarvan wordt een 20 procentig zout geleverd, dat, om geen verwarring te veroorzaken, kortweg *kalizout* genoemd wordt.

Onder kalibemestingszout verstaat men dus het 40 procentige en onder kalizout alle zouten met een lager gehalte, welke voor bemesting gebruikt worden.

Waar 20 procentig kalizout thans hier te lande nagenoeg de eenige kalimestof is, mocht het van belang geacht worden een nader onderzoek naar de samenstelling er van in te stellen. Daartoe werden enkele typische monsters uitgezocht en deze aan dit onderzoek onderworpen.

Omdat de stof geheel of bijna geheel in water oplost, is alleen de scheikundige samenstelling van het in water oplosbare gedeelte bepaald en de rest als in water onoplosbaar aangegeven.

De totaalanalyse der zouten werd op de volgende wijze uitgevoerd:

10 gram van het zeer fijn gemalen monster worden gedurende  $\pm 2$  uur (deze lange kookduur met het oog op de moeilijk oplosbaarheid van calcium- en magnesiumsulfaat) met water gekookt; na afkoeling wordt deze oplossing tot 500 c.c.m. opgevuld en gefiltreerd. Het in water onoplosbare gedeelte wordt, na uitwassen, bij 120° gedroogd en gewogen. Bevat een monster veel

calciumsulfaat, dan moet hetgeen gedurende het koken niet in oplossing is gegaan, na het drogen en wegen eenigen tijd met verdund zoutzuur gekookt worden totdat alle calciumsulfaat-kristallen opgelost zijn. Na filtratie wordt dan in het filtraat een calciumbepaling gedaan en het gewicht van calciumsulfaat hieruit berekend.

In de waterige oplossing worden vervolgens op de gebruikelijke wijze bepaald:

zwavelzuur, kalium, natrium, calcium, magnesium en chloor.

### Vocht.

5 gram van het oorspronkelijk monster worden in een droogstoof bij 150° gedroogd totdat het gewicht constant geworden is.

In enkele gevallen leverde deze methode moeilijkheden op, wanneer namelijk ontledingen plaats hebben bij de droogtemperatuur. Deze ontledende stof nu moet magnesiumchloride zijn, daar noch kaliumchloride, natriumchloride, calciumchloride, noch natriumsulfaat, kaliumsulfaat, calciumsulfaat en magnesiumsulfaat bij deze temperatuur ontleed worden. Magnesiumchloride echter staat reeds bij 106° een gedeelte van zijn chloor af en gaat daarbij, onder opname van zuurstof, over in magnesiumoxychloride.

Bevat een monster dus magnesiumchloride, dan kan men, na het drogen, een chloortitratie uitvoeren. Heeft men hier uit berekend, hoeveel zuurstof voor chloor in de plaats getreden is, dan zal men hiermede rekening houden bij het berekenen van het vochtgehalte.

| No.                   | Vocht.<br>pct. | Onoplos-<br>bare stof.<br>pct. | Cl.<br>pct. | S O <sub>2</sub><br>pct. | Ca.<br>pct. | Mg.<br>pct. | K.<br>pct. | Na.<br>pct. |
|-----------------------|----------------|--------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| 20 procentige zouten. |                |                                |             |                          |             |             |            |             |
| 1                     | 4,00           | 0,30                           | 50,30       | 4,11                     | 0,18        | 1,04        | 17,40      | 22,45       |
| 2                     | 2,11           | 0,46                           | 46,27       | 3,24                     | 0,41        | 1,97        | 21,17      | 17,19       |
| 3                     | 4,09           | 0,82                           | 46,61       | 6,96                     | 0,67        | 1,70        | 17,19      | 20,17       |
| 4                     | 6,50           | 0,29                           | 49,41       | 3,23                     | 0,39        | 1,42        | 17,86      | 19,36       |
| 5                     | 5,72           | 0,12                           | 50,71       | 1,53                     | 0,63        | 1,00        | 17,99      | 20,70       |
| 6                     | —              | 0,67                           | 41,72       | 11,20                    | 1,96        | 2,95        | 16,90      | 16,14       |
| 7                     | 1,30           | 1,32                           | 37,76       | 18,28                    | 2,07        | 3,73        | 15,61      | —           |
| 8                     | —              | 0,43                           | 47,52       | 7,25                     | 0,34        | 1,80        | 18,34      | —           |
| 9                     | 12,48          | 2,25                           | 45,64       | 5,36                     | 0,68        | 2,43        | 17,84      | —           |
| 10                    | —              | 0,63                           | 39,06       | 6,63                     | 0,22        | 6,50        | 17,10      | —           |
| 40 procentige zouten. |                |                                |             |                          |             |             |            |             |
| 11                    | 4,48           | 2,32                           | 40,24       | 9,47                     | 0,87        | 2,17        | 29,39      | 8,51        |
| 12                    | 2,24           | 1,61                           | 46,36       | 4,06                     | 0,76        | 0,79        | 30,03      | 12,37       |
| 13                    | 0,36           | 1,20                           | 50,13       | 0,65                     | 0,28        | 0,12        | 33,62      | 12,26       |
| 14                    | 0,33           | 0,82                           | 49,43       | 0,83                     | 0,24        | 0,10        | 35,58      | 11,40       |
| 15                    | 1,65           | 1,13                           | 49,89       | 0,56                     | 0,24        | 0,07        | 31,95      | 13,53       |
| 16                    | 3,00           | 0,09                           | 48,80       | 0,79                     | 0,23        | 0,35        | 32,58      | 12,78       |
| 17                    | 0,63           | 0,06                           | 50,60       | 0,51                     | 0,06        | 0,12        | 34,21      | 13,06       |

Uit de analyses van de monsters kalibemestingszout 40 pct. en kalizout 20 pct. blijkt, dat men te doen heeft met een mengsel van chloriden en sulfaten, in hoofdzaak echter chloriden.

Bij het berekenen der samenstelling van de zoutmengsels is het gevonden calcium omgerekend tot calciumsulfaat, het overblijvende sulfaat tot magnesiumsulfaat, het overblijvende magnesium tot magnesiumchloride, terwijl kalium en natrium als kaliumchloride en natriumchloride berekend zijn.

| No.                   | Ca SO <sub>4</sub> . | Mg SO <sub>4</sub> . | Mg Cl <sub>2</sub> . | K Cl. | Na Cl. |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|--------|
|                       | pct.                 | pct.                 | pct.                 | pct.  | pct.   |
| 20 procentige zouten. |                      |                      |                      |       |        |
| 1                     | 0,61                 | 4,61                 | 0,43                 | 33,13 | 56,91  |
| 2                     | 1,39                 | 9,10                 | 0,51                 | 40,37 | 44,63  |
| 3                     | 2,28                 | 6,17                 | 1,35                 | 32,78 | 49,43  |
| 4                     | 3,02                 | 1,33                 | 4,46                 | 34,06 | 49,27  |
| 5                     | 2,14                 | —                    | 3,91                 | 34,31 | 51,90  |
| 6                     | 6,65                 | 3,16                 | 5,09                 | 32,23 | 37,26  |
| 7                     | 7,04                 | 16,68                | 1,41                 | 29,77 | 37,13  |
| 8                     | 1,15                 | 3,07                 | 0,66                 | 34,98 | 50,10  |
| 9                     | 2,31                 | 4,67                 | 5,83                 | 34,02 | 41,41  |
| 10                    | 0,74                 | 7,66                 | 19,42                | 32,61 | 14,98  |
| 40 procentige zouten. |                      |                      |                      |       |        |
| 11                    | 2,96                 | 9,25                 | 1,17                 | 56,04 | 29,97  |
| 12                    | 2,58                 | 2,31                 | 0,90                 | 57,26 | 30,45  |
| 13                    | 0,95                 | —                    | 0,47                 | 64,11 | 31,62  |
| 14                    | 0,83                 | 0,32                 | 0,14                 | 67,85 | 28,12  |
| 15                    | 0,81                 | —                    | 0,27                 | 60,92 | 34,16  |
| 16                    | 0,78                 | 0,30                 | 1,14                 | 62,13 | 31,99  |
| 17                    | 0,20                 | 0,46                 | 0,11                 | 65,23 | 32,16  |

Dat men met deze wijze van berekenen waarschijnlijk het dichtst bij de waarheid komt, is op verschillende wijzen aan te toonen.

De feitelijke aanwezigheid van magnesiumchloride in een monster kan geconstateerd worden door het monster in kwestie uit te trekken met 96 procentigen alcohol. Hiertoe worden 5 gram stof met 100 c.c.m. alcohol van 96 pct. gedurende 15 minuten geschud, waarbij magnesiumchloride in oplossing gaat.

10 c.c.m. van het alcoholische filtraat worden met  $\frac{1}{10}$  normaal zilvernitraat getitreerd. Daar natriumchloride en kaliumchloride ook eenigermate in alcohol oplosbaar zijn, is het gevonden cijfer voor chloor altijd iets te hoog en doet men beter 50 c.c.m. van het alcoholische filtraat droog te dampen, het residu in water op te nemen en in deze oplossing magnesium als magnesiumammoniumphosphaat neer te slaan.

Dit magnesiumchloride stamt uit carnalliet: K Cl, Mg Cl<sub>2</sub> 6 aq.

Volgens het „Vertrag des neuen Kalisyndikates” (1910) worden alle zouten, die meer dan 8 pct. in alcohol oplosbaar chloor bevatten, tot de carnallietgroep gerekend.

Beschouwt men de grove monsters, dan blijken zij op het oog reeds uit een mengsel van verschillende zouten te bestaan. De diverse bestanddeelen kunnen naar hun uiterlijk voorkomen gerangschikt en zoowel door kwalitatieve als door quantitatieve bepalingen, aan een nader onderzoek onderworpen worden.

Op deze wijze werden gevonden:

1. Kubisch gevormde kristallen van kaliumchloride.
2. Kubisch gevormde kristallen van natriumchloride.
3. Gemakkelijk oplosbare glasheldere stukjes, die kalium, magnesium en chloor bevatten.  
(Carnalliet =  $KCl$ ,  $MgCl$ , 6 aq.).
4. Als pyramiden gekristalliseerd kaliumchloride; in tegenstelling met n<sup>o</sup>. 1 zeer gemakkelijk oplosbaar. Dit zout heeft geheel het uiterlijk van omgekristalliseerd kalium- of natriumchloride.

Heeft men een voldoende hoeveelheid van een bepaald soort kristallen uitgezocht, dan kan men hierin een quantitatieve analyse uitvoeren.

B.v.:

Van type 3 werden 1.6166 gr. afgewogen, in 100 c.c.m. water opgelost en in deze oplossing een kalium- en een magnesiumbepaling en vervolgens een chloortitratie gedaan.

| Gevonden werd:      | Carnalliet bevat:   |
|---------------------|---------------------|
| kalium = 13,02 pct. | kalium = 14,08 pct. |
| magnesium = 9,00 „  | magnesium = 8,75 „  |
| chloor = 36,66 „    | chloor = 38,87 „    |

Naar alle waarschijnlijkheid bestond het geanalyseerde zout dus uit carnalliet. De uitgezochte stukjes zijn in de meeste gevallen op hinderlijke wijze verontreinigd.

Zoo werden b.v. stukjes aangetroffen, welke bleken te bestaan uit kaliumchloride, natriumchloride en magnesiumsulfaat in wisselende verhoudingen in laagjes om elkander heen gekristalliseerd. Het resultaat der analyse van de uitgezochte stukjes gaf dan ook geen zuiver beeld van de werkelijke samenstelling der zoutmengsels.

Een positief bewijs voor de aanwezigheid van bepaalde zouten is echter te geven door de mengsels te scheiden naar het soortelijk gewicht der zouten en de op deze wijze gescheiden zouten te analyseren. Een zoodanige scheiding werd bereikt door de zoutmengsels te centrifugeeren met bromoform, door toevoeging van aceton op een bepaald soortelijk gewicht gebracht; waar dus in het vervolg sprake is van bromoform van een bepaald soortelijk gewicht, is bedoeld, dat dit een mengsel is van bromoform en aceton.

Voor het centrifugeeren werd gebruik gemaakt van een elektrische centrifuge met een maximumsnelheid van 2800 toeren per minuut.

Van de zeer fijn gemalen monsters werden telkens 4 gram afgewogen, over 2 buisjes verdeeld en gedurende enkele minuten met het mengsel van bromoform en aceton gecentrifugeerd; het drijvende en het niet-drijvende zout werd daarna afzonderlijk op een filter gebracht en met aether of met aceton uitgewassen, waarna de zouten gewogen en geanalyseerd werden:

|                      |                               |                    |      |
|----------------------|-------------------------------|--------------------|------|
| Carnalliet . . . . . | K Cl Mg Cl <sub>2</sub> 6 aq. | soortelijk gewicht | 1,65 |
| Kieseriet . . . . .  | Mg S O <sub>4</sub> aq.       | „ „                | 2,5  |
| Anhydriet . . . . .  | Ca S O <sub>4</sub>           | „ „                | 2,9  |
| Gips . . . . .       | Ca S O <sub>4</sub> 2 aq.     | „ „                | 2,3  |
| Sylvin . . . . .     | K Cl                          | „ „                | 2,0  |
| Steenzout . . . . .  | Na Cl                         | „ „                | 2,2  |

#### Voorbeeld:

Van n<sup>o</sup>. 7 werden 4 gram gecentrifugeerd met bromoform door aceton op een s. gew. 2,26 gebracht.

In deze vloeistof zullen zinken alle zouten met een soortelijk gewicht, grooter dan 2,26, dus in dit geval anhydriet, gips en kieseriet; drijven zullen kaliumchloride en natriumchloride.

Gevonden werd:

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| drijvend . . . . .      | 2,8863 gr. |
| niet-drijvend . . . . . | 1,0411 „   |
|                         | <hr/>      |
|                         | 3,9274 gr. |

(Bij het affiltreeren uit de buisjes zijn geringe verliezen niet geheel te vermijden). Deze 1,0411 gr. (calciumsulfaat en magnesiumsulfaat), niet drijvend op bromoform s. gew. 2,26, werden in water en een weinig zoutzuur opgelost en in deze oplossing calcium, magnesium en zwavelzuur bepaald.

Gevonden:

|                                |   |                                      |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|
| 0,2583 gr. Ca S O <sub>4</sub> | = | 0,3266 gr. Ca S O <sub>4</sub> 2 aq. |
| 0,5468 „ Mg S O <sub>4</sub>   | = | 0,6283 „ Mg S O <sub>4</sub> aq.     |
|                                |   | <hr/>                                |
|                                |   | 0,9549 gr.                           |

Om uit te maken of calciumsulfaat als anhydriet of als gips aanwezig is, werden nog eens 4 gr. van het monster gecentrifugeerd, maar nu met bromoform s. gew. 2,86. In deze vloeistof zal alleer anhydriet (s. gew. 2,9) zinken.

Inderdaad werd een hoeveelheid zout, wegende 0,1004 gr., als niet drijvend gevonden, welke volgens analyse 0,0977 gr. calciumsulfaat bleek te bevatten.

Het monster bevat dus zoowel anhydriet als gips, alsook kieseriet.

Behalve deze drie zouten moet het monster nog kalium- en natriumchloride bevatten; het mengsel dezer beide zouten was reeds geïsoleerd bij het centrifugeeren met bromoform s. gew. 2,26, waar het als drijvend zout gevonden werd (2,8863 gr.). Om dit mengsel nu wederom in zijn bestanddeelen te scheiden werd het gecentrifugeerd met bromoform s. gew. 2,02.

Op deze vloeistof drijft 1,0488 gr. zout dat bij analyse 1,0066 gr. kaliumchloride blijkt te bevatten.

|   | CaSO <sub>4</sub><br>gips +<br>anhydriet.<br>pct. | MgSO <sub>4</sub><br>kieseriet.<br>pct. | KCl<br>sylvin.<br>pct. |
|---|---|---|------------------------|
| Uit de cijfers der totaal analyse werd berekend | 7,04  | 16,68                                   | 20,77                  |
| Door centrifugeeren kon geïsoleerd worden . .   | 6,45  | 13,7                                    | 26,32                  |

## 2e voorbeeld.

### N<sup>o</sup>. 10.

De totaal analyse van dit monster geeft een hoeveelheid magnesium aan, overeenkomende met 19,41 pct. magnesiumchloride, hetgeen toegeschreven kan worden aan de aanwezigheid van carnalliet. Om deze veronderstelling te bevestigen werden 4 gram van het monster gecentrifugeerd met bromoform s. gew. 1,75.

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| drijvend . . . . .      | 2,0080 gr. |
| niet-drijvend . . . . . | 1,9088 „   |
|                         | 3,9168 gr. |

1 gram van het zout drijvend op bromoform s. gew. 1,75 werd in water opgelost en kalium, magnesium en chloor quantitatief bepaald.

1 gram werd gebruikt voor een bepaling van het kristalwater.

|                     | Carnalliet bevat: | Gevonden: |
|---------------------|-------------------|-----------|
| Kalium . . . . .    | 14,08             | 14,80     |
| Magnesium . . . . . | 8,75              | 8,36      |
| Chloor . . . . .    | 38,3              | 38,41     |
| Water . . . . .     | 38,87             | 33,6      |

Uit deze cijfers blijkt voldoende, dat werkelijk een groote hoeveelheid carnalliet in het monster aanwezig is.

1,9088 gram zouten, welke *niet* dreven op bromoform s. gew. 1,75, werden nu gecentrifugeerd met bromoform s. gew. 2,26,

tot scheiding van gips (eventueel anhydriet) en kieseriet van kalium- en natriumchloride:

drijvend . . . . . 1,4044 gr.  
niet-drijvend . . . . . 0,2156 „

Deze 0,2156 gram (calciumsulfaat en magnesiumsulfaat) werden opgelost in water en zoutzuur en in de oplossing calcium, magnesium en zwavelzuur bepaald.

Gevonden:

0,0122 gr.  $\text{CaSO}_4$  = 0,0154 gr.  $\text{CaSO}_4$  2 aq.

0,1624 „  $\text{MgSO}_4$  = 0,1861 „  $\text{MgSO}_4$  aq.

0,2015 gr.

Worden de verschillende analyses samengevat en vergeleken met de uitkomst der totaal-analyse der waterige oplossing van hetzelfde monster, dan komt men tot het volgende resultaat:

|   | $\text{CaSO}_4$<br>gips +<br>anhydriet.<br>pct. | $\text{MgSO}_4$<br>kieseriet.<br>pct. | $\text{K Cl Mg Cl}_2$<br>6 aq.<br>carnalliet.<br>pct. |
|---|---|---------------------------------------|---|
| Uit de cijfers der totaal analyse werd berekend . . . . . | 0,77  | 7,64                                  | 56,6  |
| Door centrifugeeren kon geïsoleerd worden . . . . .       | 0,3   | 3,96                                  | 50,0  |

Geheel op dezelfde wijze werd n<sup>o</sup>. 2 behandeld.

|   | $\text{CaSO}_4$<br>pct. | $\text{MgSO}_4$<br>pct. | $\text{K Cl}$<br>pct. |
|---|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Uit de cijfers der totaal analyse werd berekend . . . . . | 1,39                    | 6,75                    | 39,57                 |
| Door centrifugeeren kon geïsoleerd worden . . . . .       | 0,55                    | 4,37                    | 32,34                 |

Dat door centrifugeeren steeds minder kieseriet gevonden werd, dan verwacht kon worden, is wellicht daaraan te wijten, dat kieseriet geneigd is water op te nemen en langzamerhand in  $\text{MgSO}_4$  7 aq. (bitterzout) over te gaan; deze overgang gaat natuurlijk met een verandering van soortelijk gewicht gepaard.

Conclusie:

Onder de 20 procentige kalizouten zijn voornamelijk twee typen aangetroffen.

Ten eerste die zouten, welke tot de *carnalliet*groep gerekend kunnen worden (de zouten dus, welke minstens 8 pct. in alcohol oplosbaar chloor bevatten).

Daar carnalliet,  $KCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6aq$ , hoogstens 16,96 pct.  $K_2O$  bevat, moet dit zout, om het kaligehalte tot 20 pct. op te voeren steeds met een ander, meer dan 20 pct. kalihoudend zout, vermengd worden. In deze monsters is dan ook altijd kaliumchloride in regulaire kuben gekristalliseerd, aangetroffen, dat afkomstig kan zijn van b.v. sylvinit.

Het 2e voorkomende type 20 procentig kalizout bestaat uit een mengsel van sylvin, steenzout, kieseriet en anhydriet. (Een zeer groot aantal monsters bevat ongeveer 10 pct. sulfaat uitgedrukt in  $SO_4$ .) Een dergelijk mengsel wordt *hardzout* genoemd, naar de hardheid van anhydriet en kieseriet. (Zie: Tietjens und Roemer Laboratoriumsbuch für die Kali-industrie 1910).

Het 40 procentig kalibemestingszout bevat gewoonlijk slechts uiterst geringe hoeveelheden sulfaat. De onderzochte monsters bestonden uit een mengsel van natuurlijk en kunstmatig zout, en wel uit *sylvinit* (sylvin + steenzout, beide in regulaire kuben gekristalliseerd) en kaliumchloride (in karakteristieke holle pyramiden gekristalliseerd). De veronderstelling ligt voor de hand, dat dit laatste wordt toegevoegd om het zout op een gehalte van 40 pct. kali te brengen.

Door de totaal-analyse van verschillende monsters kalizout van 20 en 40 pct. kali en door het analyseeren van uitgezochte kristallen kon reeds de vermoedelijke samenstelling der zoutmengsels worden aangegeven. Door het scheiden van de kristallen naar hun soortelijk gewicht en het analyseeren van de verschillende fracties, is de aanwezigheid van bepaalde zouten positief aangetoond.

### Ueber Kalidüngesalz.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Seit 1910 wurde aus Deutschland eingeführtes 40 procentiges Kalidüngesalz in den Niederlanden viel gebraucht. Seit Kriegsausbruch aber wird, statt des 40 procentigen Salzes, ein 20 procentiges Kalisalz in beschränkter Quantität erhalten.

Es dürfte von Interesse sein dieses 20 procentige Salz näher zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden einige typische Muster eingehend analysiert.

Es stellte sich heraus, dasz 20 procentiges Kalisalz, wie 40 procentiges Kalidüngesalz hauptsächlich aus Kalium- und Natriumchlorid besteht. Das 20 procentige Salz enthält aber meistens Beimischungen in grösseren oder kleineren Mengen. So giebt es Muster welche bis zu 50 pct. aus Carnallit bestehen; andere wieder, welche grössere Mengen Kieserit enthalten.