

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION VOOR VEEVOEDERONDERZOEK  
TE WAGENINGEN.

NATRIUMBEPALING,

DOOR

G. B. VAN KAMPEN EN L. WESTENBERG.

(Ingezonden 25 April 1932.)

De laatste jaren werd het Rijkslandbouwproefstation voor de opgave gesteld talrijke kwantitatieve bepalingen van het natriumgehalte van landbouwproducten, voornamelijk hooi en bieten, te verrichten.

Iedereen, die deze analyse wel eens verricht heeft of getracht heeft te verrichten, kan de moeilijkheden kennen, die de gewoonlijk gevolgde en ook door ons tot nu toe toegepaste methode oplevert.

Volgens deze werkwijze wordt na voorzichtig verassen van het materiaal uit de verkregen asch eerst het kiezelzuur afgescheiden. Het  $\text{SiO}_2$ -vrije filtraat wordt met een voldoende overmaat van  $\text{CaO}$  gekookt, gefiltreerd en uit dit filtraat het  $\text{Ca}$  met  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  verwijderd. Een aliquoot deel van de zoo verkregen vloeistof wordt in een gewogen  $\text{Pt}$ -schaal droog gedampt, het residu voorzichtig gegloeid ter verwijdering van  $\text{NH}_4$ , het overblijvende bevochtigd met een kleine, doch voldoende hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur, de overmaat zuur op het zandbad voorzichtig afgerookt en de rest zóólang met kleine hoeveelheden vast, zeer fijn geweven, zuiver  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  verhit, tot al het bisulfaat in sulfaat is omgezet en constant gewicht is verkregen. Men heeft dan de som van  $\text{K}$  en  $\text{Na}$  in den vorm van sulfaten.

In de oplossing van deze sulfaten wordt, na nauwkeurige verwijdering van het  $\text{SO}_4$  met  $\text{BaCl}_2$ , het  $\text{K}$  in den vorm van  $\text{KClO}_4$  bepaald<sup>1)</sup>, de gevonden hoeveelheid  $\text{KClO}_4$  op  $\text{K}_2\text{SO}_4$  omgerekend en dit van het gewicht aan  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  afgetrokken, waarna men het  $\text{Na}$ -gehalte kan berekenen.

De beschreven methode is eene indirecte en dit is het voornaamste bezwaar ertegen. Het gezochte resultaat wordt verkregen uit het verschil van 2 betrekkelijk groote getallen en nu kan bij duplo-analysen de toevallige groepeerings van deze getallen van grooten invloed zijn op het verschil, dus op het

<sup>1)</sup> Bij aanwezigheid van veel  $\text{SO}_4$  hebben wij, ter vermijding van de fout dat door de groote hoeveelheid  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{K}$  wordt ingesloten, de oplossing eerst ook nog met  $\text{CaO}$  gekookt.

1055242

Na-gehalte. Er zijn echter ook moeilijkheden van zuiver analytischen aard die maken dat van degenen die deze bepaling uitvoeren, bij de verschillende bewerkingen een pijnlijke oplettendheid en nauwkeurigheid wordt gevorderd.

Beide bezwaren worden reeds door BERTRAND en PERIETZEANU <sup>1)</sup> genoemd. Wat het eerste betreft vermelden zij dat het bij de sulfaatmethode zelfs voorkwam dat de berekende hoeveelheid Na negatief uitviel. Ook met de omzetting van de alkali-bisulfaten in neutrale zouten hebben zij moeite gehad in dier voege dat daardoor een schijnbare vermeerdering van het Na-gehalte veroorzaakt werd, c.q. dat een zeker gehalte aan Na gevonden werd, zelfs wanneer dit niet aanwezig was.

Zij zeggen dan ook dat het niet te verwonderen is dat verschillende onderzoekers tot uiteenlopende resultaten gekomen zijn wat betreft de hoeveelheid of zelfs de aanwezigheid van Na in plantenasch.

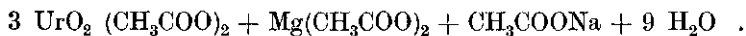
Toch heeft onze praktijk geleerd dat de „sulfaat”-methode goede uitkomsten kan geven, al geeft zij voor serie-werk groote moeilijkheden.

Om den invloed van mogelijke fouten zooveel doenlijk te verminderen hebben wij den laatsten tijd de bewerking zóódanig geregeld, dat bij de analyse van hooi- en bietenmonsters ten slotte een hoeveelheid sulfaten van  $\pm 600$  mg en een hoeveelheid  $\text{KClO}_4$  van 400—500 mg werd verkregen.

Behalve de geschetste moeilijkheden die aan de beschreven methode verbonden zijn, heeft zij het nadeel dat ze zeer tijdrovend is en dat hare uitvoering, vooral bij het aanzienlijk aantal analyses dat wij te verrichten hadden, gebonden is aan een kostbare platina-inventaris in den vorm van de benoodigde schalen.

Het is dus te begrijpen dat wij dringend behoefte gevoelden aan een methode, die ons in staat zou stellen het gewenschte doel op eenvoudiger wijze te bereiken.

Toen wij nagingen wat er over dit onderwerp bekend was, scheen de oplossing aanvankelijk eenvoudig. Behalve BERTRAND en PERIETZEANU had reeds eenige jaren eerder BLANCHETIÈRE <sup>2)</sup> voor de bepaling van Na gebruik gemaakt van de reactie van STRENG <sup>3)</sup> door het Na te praecipiteeren als triple-acetaat van uranyl, magnesium en natrium. Volgens STRENG heeft deze verbinding de volgende samenstelling:



<sup>1)</sup> Sur la présence du sodium chez les plantes. *Bull. soc. chim.* 4. série, tome 41, 1927, p. 709.

<sup>2)</sup> Sur une méthode de dosage du sodium. *Bull. soc. chim.* 4. tome 33, 1923, p. 807.

<sup>3)</sup> *Zeitschr. anal. chem.* 23, 1884, 115.

Het daartoe door BLANCHETIÈRE gebruikte reagens verkreeg hij door mengen van gelijke deelen van de volgende oplossingen:

I	uranylacetaat . . . . .	100 g
	azijnzuur . . . . .	60 g
	gedestilleerd water tot . . . . .	1000 cm <sup>3</sup>
II	droog magnesiumacetaat . . . . .	333 g
	azijnzuur . . . . .	60 g
	gedestilleerd water tot . . . . .	1000 cm <sup>3</sup>

Hij wijst er reeds op dat in het reagens een neerslag kan ontstaan, afkomstig van Na-verbindingen uit de gebruikte stoffen. Daarom moet men het reagens eerst eenigen tijd laten staan en het vóór het gebruik filtreren.

Met de toepassing van dit reagens hebben wij geen goede uitkomsten kunnen verkrijgen. Nadat het aanvankelijk door ons ontvangen uranylacetaat onbruikbaar bleek te zijn wegens de groote hoeveelheid Na die het bevatte, kwamen wij al spoedig tot de ervaring dat de oplossing I van BLANCHETIÈRE oververzadigd is, zoodat langzamerhand een groot deel van het opgeloste zout uitkristalliseert. De door KOLTHOFF<sup>1)</sup> gemaakte opmerking, dat de ongunstige resultaten, verkregen met het reagens van BLANCHETIÈRE waarschijnlijk te verbeteren zijn door verhooging van de concentratie van Mg-en uranylzout in dat reagens, is dus niet steekhoudend.

Zelfs met zuivere NaCl-oplossingen werkende, verkregen wij zeer afwijkende resultaten.

Gelijke ervaring is opgedaan door LAUDAT<sup>2)</sup>, die dan ook de vloeistof I vervangen heeft door een reagens dat minder uranylacetaat bevat, evenals door CREPAZ<sup>3)</sup>, die zijn slechte resultaten met de methode van BLANCHETIÈRE meende te moeten toeschrijven aan de niet-constante samenstelling van het neerslag.

Wij kregen toen kennis van een publicatie van KAHANE<sup>4)</sup>.

Deze grondige studie is voor ons van veel belang geweest om tot een goed resultaat te komen.

KAHANE heeft vastgesteld dat het triple-acetaat van uranyl, magnesium

<sup>1)</sup> De toepassing van uranyl-zinkacetaat als reagens voor het aantoonen en de quantitative bepaling van natrium. *Chem. Weekbl.* 1929, 294.

<sup>2)</sup> *Bull. soc. chim. biol.*, t. 10, 1928, p. 757.

<sup>3)</sup> *Ann. chim. applic.*, t. 16, 1926, p. 219.

<sup>4)</sup> Le dosage du sodium par la méthode à l'uranyle. *Bull. soc. chim.* 4, t. 47—48, n°. 4, 1930, p. 382.

en natrium niet met 9, doch met 6 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  kristalliseert. Ook in het zinkzout hebben BARBER en KOLTHOFF<sup>1)</sup> 6 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gevonden. Verder verliest de Mg-verbinding noch in vacuo, noch bij drogen bij  $110^\circ$ , het geringste spoor vocht. Waar BLANCHETIÈRE dus het Na-gehalte berekent op grond van een  $\text{H}_2\text{O}$ -vrij zout, bevat dit inderdaad 6  $\text{H}_2\text{O}$ , hetgeen een + verschil bij de bepalingen geeft van 7,77 %.

KAHANE zegt dat deze fout blijkbaar niet opgemerkt is omdat zij gecompenseerd wordt door een andere fout, die het gevolg is van onvolledige vorming van het neerslag in den tijd, die BLANCHETIÈRE voorschrijft, nl.  $\frac{1}{2}$  uur.

Gedurende ons onderzoek hebben wij eveneens opgemerkt dat voor de volledige vorming van het neerslag een veel langere tijd noodig is.

KAHANE heeft talrijke proeven genomen teneinde de omstandigheden te leeren kennen, onder welke het reagens van BLANCHETIÈRE goede uitkomsten zou geven. Hij heeft deze pogingen, wegens de sterk uiteenlopende uitkomsten, ten slotte moeten opgeven. Zoo kreeg hij bijv. bij parallel-bepalingen verschillen van 2 % en meer, hetgeen geheel met onze eigen ervaring in overeenstemming is.

Een factor, die daarbij een groote rol speelt, is vermoedelijk de niet te verwaarloozen oplosbaarheid van het triple-acetaat in waterige vloeistoffen, hoe groot de concentratie aan acetaat van uranyl en magnesium daarvan ook moge zijn.

Met een gewijzigd reagens dat een bepaald percentage alcohol bevat, heeft KAHANE wèl goede uitkomsten verkregen. De alcohol vermindert niet alleen de oplosbaarheid van het triple-acetaat, maar bevordert ook de praecipitatie aanmerkelijk; deze is na  $\frac{1}{2}$  uur volledig.

De samenstelling van het reagens is als volgt:

gekrist. uranylacetaat . . . . .	32 g
magnesiumacetaat . . . . .	100 g
azijnzuur . . . . .	20 $\text{cm}^3$
alcohol (90 %) . . . . .	500 $\text{cm}^3$
gedestilleerd water tot . . . . .	1000 $\text{cm}^3$

Hieruit blijkt dus dat de concentratie aan uranylacetaat minder dan  $\frac{1}{3}$  van die in het reagens van BLANCHETIÈRE bedraagt, hetgeen in verband met den hoogen prijs van het zuivere uranylacetaat, een niet onbelangrijk voordeel is.

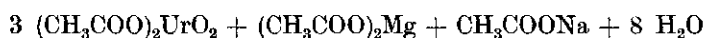
De bereiding van het reagens geschiedt door het uranylacetaat en het magnesiumacetaat met het azijnzuur, den alcohol en  $\pm 300 \text{ cm}^3$  water op het

<sup>1)</sup> *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1928, 1625.

waterbad te verwarmen. Het oplossen gaat snel; men laat daarna afkoelen, brengt op 1000 cm<sup>3</sup> en laat geruimen tijd staan om het grootste deel van het Na uit de reagentia te verwijderen. Mits in het donker bewaard is het reagens onbegrensd houdbaar; blootgesteld aan het licht treedt reductie tot groene urano-verbinding op.

*Om een kwantitatieve afscheiding van het triple-acetaat te verkrijgen, moet minstens 2,5 cm<sup>3</sup> van het reagens per mg te praecipiteeren Na en per cm<sup>3</sup> vloeistof worden toegevoegd.*

Volgens KAHANE heeft het op deze wijze gevormde triple-acetaat tot samenstelling:



zoodat 1 g van het neerslag overeenkomt met 0,0150 g Na.

Het onderzoek van KAHANE heeft verder geleerd dat aanwezigheid van NH<sub>4</sub>-, Li-, Mg- en Ca-ionen niet storend werkt<sup>1)</sup>, daarentegen wel de aanwezigheid van K, wanneer dit minimaal in een 10-voudige hoeveelheid van die van het Na aanwezig is. Daar bij de door ons onderzochte hooimonsters het gehalte aan K ongeveer het 10-voudige van de hoeveelheid Na bleek te bedragen, was het dus noodzakelijk — en onze eigen ervaring heeft dit bevestigd —, om de overmaat van het K te verwijderen alvorens het Na in den vorm van triple-acetaat te kunnen praecipiteeren.

Verder moeten vooraf ook fosphaationen verwijderd worden. Bij onze aschanalysen moesten wij hiertoe dus steeds overgaan.

Wij zijn begonnen met te trachten het phosphorzuur op de door BLANCHETIÈRE aangegeven wijze te verwijderen. Hij deed dit door het PO<sub>4</sub> neer te slaan als uranylphosphaat met behulp van zijn vloeistof I. Onze resultaten waren onbevredigend. KAHANE ondervond op deze wijze eveneens bezwaren tengevolge van het verdwijnen van Na door absorptie door het slijmige neerslag, welk feit ook door KOLTHOFF wordt vermeld. Ook BUTLER en TUTHILL<sup>2)</sup> vonden bij het gebruik van uranylacetaat te lage uitkomsten.

Een geheele reeks pogingen is verder gedaan om een bevredigende oplossing voor de verwijdering van het phosphorzuur te vinden.

GRABAR<sup>3)</sup> heeft goede resultaten verkregen door het phosphorzuur in den vorm van basisch ferriphosphaat te verwijderen, in principe op dezelfde

<sup>1)</sup> Volgens KOLTHOFF werkt Li wel storend. Daar dit punt voor ons van geen belang was, hebben wij het niet verder nagegaan.

<sup>2)</sup> An application of the uranyl-zinc-acetate method for determination of sodium in biological material. *Journ. biol. chem.* 93, 1931, p. 171.

<sup>3)</sup> Microméthode de dosage du sodium dans les milieux biologiques: humeurs et tissus. *Bull. soc. chim. biol.* XI, 1929, p. 58.

wijze dus zooals aan het Rijkslandbouwproefstation, in gevallen waarin de methode Mac Crudden niet kan worden toegepast, de vloeistof ten behoeve van de CaO-bepaling phosphorzuurvrij wordt gemaakt.

Ook deze wijze heeft voor ons praktische bezwaren opgeleverd, daar de vloeistof, tengevolge van het volledig uitwasschen van de verkregen neerslagen, zeer verdund wordt en men genoodzaakt is, vóór het neerslaan met het uranyl-reagens, weder tot een klein volume in te dampen.

BARBAR en KOLTHOFF gebruiken magnesia-mixtuur, FISKE <sup>1)</sup> neutraliseert met  $\text{NH}_4\text{OH}$ , voegt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  toe en schudt daarna met  $\text{MgCO}_3$ . BUTLER en TUTHILL hebben de behandeling met CaO door schudden toegepast.

Goede uitkomsten hebben wij verkregen door koken met CaO; de bewerking is bovendien eenvoudig. Eenige oplettendheid is noodig omdat de vloeistof gemakkelijk schuimt.

Nu moest, teneinde betrouwbare Na-cijfers te krijgen, uit het na koken met CaO verkregen alkalisch filtraat de overmaat aan K verwijderd worden. Wij hebben dit gedaan op de wijze door SJOLLEMA <sup>2)</sup> aangegeven, nl. door toevoeging van wijnsteenzuur; deze methode bleek ons echter te omslachtig. Minder tijdroovend is de wijze van werken, door BUTLER en TUTHILL gevolgd, die aan de met zoutzuur zwak zuur gemaakte vloeistof een verzadigde oplossing van  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  toevoegen, waarvan ook reeds door KOLTHOFF gebruik was gemaakt. Hiermede hebben ook wij juiste cijfers verkregen, maar ten slotte hebben wij de voorkeur gegeven aan het indampen van de  $\text{PO}_4$ -vrije vloeistof met  $\text{HClO}_4$ . Het alcoholisch filtraat van het op deze wijze afgescheiden  $\text{KClO}_4$  werd na verdunnen met water op het waterbad tot droog ingedampt. Vooraf was aan de vloeistof nog een weinig Na-vrij MgO toegevoegd met het oog op mogelijk explosiegevaar ( $\text{HClO}_4 + \text{alcohol}$ ). Na opnemen in water, filtreren en indampen van het filtraat tot een klein volume werd na toevoeging van het uranyl-reagens van KAHANE het Na in den vorm van het triple-acetaat verkregen.

Bij de bepaling van het Na-gehalte van hooi, bieten, enz. gaan wij thans als volgt te werk.

5 g van het in een slagmolen zeer fijn gemalen materiaal worden bij niet te hooge temperatuur in porcelein of in platina verascht. Na afscheiden van het  $\text{SiO}_2$  door 2 à 3 keer droogdampen met sterk zoutzuur wordt gefiltreerd in een maatkolpje van  $100 \text{ cm}^3$  en na uitwasschen van het filter de vloeistof gedurende  $\pm 10$  min. gekookt met een zoodanige hoeveelheid poedervormig, zuiver CaO, dat de reactie van de vloeistof duidelijk alkalisch is. Na afkoelen,

<sup>1)</sup> Journ. biol. chem. 47, 1921, p. 59.

<sup>2)</sup> De minerale samenstelling van een aantal weidegrasmonsters. *Landbouwk. Tijdschr.* 43, 1931, n<sup>o</sup>. 522, p. 593.

aanvullen en filtreeren worden 15 cm<sup>3</sup> van het filtraat in een porceleinen schaal-  
tje drooggedampt met  $\pm 3$  cm<sup>3</sup> overchloorzuur. Het gevormde KClO<sub>4</sub> wordt  
eerst met 1 %-HClO<sub>4</sub>-houdenden, daarna met 96 %-igen alcohol afgefiltreerd  
en uitgewasschen en het filtraat na verdunnen met water en toevoeging van  
een kleine hoeveelheid MgO droog gedampt. Het residu wordt in weinig water  
opgenomen, gefiltreerd, ingedampt tot  $\pm 2$  cm<sup>3</sup> en het Na neergeslagen door  
toevoeging van 15 cm<sup>3</sup> uranyl-reagens.

Na gedurende een nacht gestaan te hebben wordt in een Gooch-kroesje  
met papieren filterschijfje gefiltreerd, het neerslag met 96 %-igen alcohol  
uitgewasschen, gedurende  $\frac{1}{2}$  uur bij 105° C. gedroogd en gewogen. 100 mg  
van het neerslag = 1,5 mg Na = 2.02 mg Na<sub>2</sub>O.

Onze resultaten, met deze wijze van werken verkregen, laten niets te wen-  
schen over. Wij hebben dan ook geen aanleiding gevonden het zink-reagens  
te gebruiken, dat bovendien meer uranylacetaat vereischt.

In de na koken met CaO verkregen vloeistof kan, zoo noodig, tevens een  
K<sub>2</sub>O-bepaling geschieden.

Hieronder volgen enkele gegevens.

Nummer van  
het monster.

1740 10 g verascht enz., oplossing tot 200 cm<sup>3</sup>, K verwijderd met  
NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>:

	mg triple- acetaat.	% Na <sub>2</sub> O.
10 cm <sup>3</sup> van de opl. geven	51	0,21
	52	0,21
	51	0,21
15 cm <sup>3</sup> van de opl. geven	76	0,21
	76	0,21

10 g verascht enz., en aan de oplossing toegevoegd 29,6 mg  
NaCl:

gevonden . . . . .	0,356 % Na <sub>2</sub> O
berekend . . . . .	0,362 % „

Nummer van  
het monster

	% Na <sub>2</sub> O	
	triple-acetaat methode	sulfaat- methode
1737	0,19 0,19	0,15
1742	0,11 0,12	—
1749	0,25 0,29	0,32
1790	0,21 0,21	0,20
1791	0,31 0,31	0,34 <sup>1)</sup>
1804	0,55 0,54 0,57	0,52
1805	0,39 0,42 0,43	0,48
1806	0,63 0,63	0,61
1807	0,11 0,12	0,11 <sup>2)</sup>

Hiermede meenen wij te kunnen volstaan. De bepaling wordt thans regelmatig door de geschoolde analisten met uitstekend resultaat verricht.

<sup>1)</sup> Grootste hoeveelheid K verwijderd door HClO<sub>4</sub>.

<sup>2)</sup> Grootste hoeveelheid K verwijderd door wijnsteenzuur.



## DETERMINATION OF SODIUM.

The indirect determination of sodium in plant material via the determination of the combined sulphates of sodium and potassium, deducting afterwards the sulphate of potassium and necessitating therefore a separate determination of potassium, offers great difficulties.

That is, why we looked for a more accurate and time-saving method. As such we adopted the direct determination of sodium in the form of the sodium-magnesium-uranylacetate, for which the authors adapted the following method:

5 grams of the finely divided material are incinerated by as low a temperature as possible in a platinum dish or in a porcelain crucible. After insolubilisation of the  $\text{SiO}_2$  by a twice or thrice repeated evaporation to dryness with concentrated hydrochloric acid, the residue is washed with water and filtered into a volumetric flask of 100  $\text{cm}^3$ . The filtrate is boiled during about 10 minutes with enough powdered pure  $\text{CaO}$  to render the liquid alkaline. After cooling, making to volume and filtering, 15  $\text{cm}^3$  of the filtrate are evaporated to dryness in a porcelain dish after adding about 3  $\text{cm}^3$  of perchloric acid. The  $\text{KClO}_4$  formed, is washed first with alcohol containing 1 % of  $\text{HClO}_4$ , afterwards with a small quantity of 96 % alcohol and filtered.

After diluting the filtrate with water and after adding a small quantity of  $\text{MgO}$  to it, the liquid is evaporated to dryness. The residue is moistened with a few  $\text{cm}^3$  of water, filtered and washed into a beaker in which it is evaporated until only about 2  $\text{cm}^3$  remain.

Precipitate the sodium by adding 15  $\text{cm}^3$  of the uranyl-reagent, according to Kahane, prepared as follows:

crystallized uranylacetate . . . . .	32 grams
magnesiumacetate . . . . .	100 „
glacial acetic acid . . . . .	20 $\text{cm}^3$
alcohol (90 %) . . . . .	500 „
distilled water to make . . . . .	1000 „

The precipitate after standing for a night is filtered through a Gooch crucible, containing a disc of filterpaper, washed with alcohol of 96 %, dried during half an hour at 105° C. and weighed.

100 mg of the precipitate = 1,5 mg Na = 2.02 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ .

The results, obtained with this method, leave nothing to desire.