

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

Onderzoekingen over een titrimetrische wijnsteenzuurmethode ter bepaling van kalium

DOOR

W. A. ALBERTI—RAKHORST, s. i.

(Ingezonden 30 December 1921).

De bepaling van kalium met behulp van wijnsteen zuur behoort tot een van de oudste methoden op het gebied van het kalium-onderzoek. In 1862 publiceert F. MOHR ¹⁾ een zoogenaamde bitartraatmethode, waarbij hij het kalium met natriumbitartraat als wijnsteen afscheidt en na uitwasschen het gevormde kaliumbitartraat met natronloog titreert. De oplosbaarheid van het wijnsteen verorzaakte bij deze methode belangrijke fouten. ESSELENS ²⁾ beschrijft daarna een door STAS uitgewerkte methode, die deze oplosbaarheid tracht terug te dringen, door bij lage temperaturen (5 à 6° C) te werken, waarna FRANK ³⁾, die aan de juistheid van deze methode twijfelt, weer voorstelt om de te onderzoeken kalihoudende vloeistof warm bij een verzadigde kaliumbitartraat- en natriumbitartraatoplossing te gieten en na bekoelen het neergeslagen kaliumbitartraat af te zuigen, op te lossen en te titreeren. Zooals BOLLEY ⁴⁾ terecht aantoonde, dringt het aanwezige natriumbitartraat de oplosbaarheid van het kaliumbitartraat aanmerkelijk terug. A. BAYER ⁵⁾ tracht het kaliumbitartraat in een alcoholische azijnzuur houdende vloeistof te doen ontstaan, om het dan met $n/20$ natronloog te titreeren. Al deze methoden, waarbij het gevormde wijnsteen opgelost en getitreerd wordt, geven onbevredigende resultaten, eenerzijds, doordat wijnsteen niet geheel onoplosbaar is, anderzijds, doordat het neerslag moeilijk uit te wasschen is. SALKOWSKI ⁶⁾ komt in 1872 het eerst met een gewichts-analytische bitartraatmethode in urine, waarbij hij het gevormde wijnsteen op een filter verzamelt, met alcohol uitwascht, droogt en weegt, op welke graphimetrische methode MARSHALL ⁷⁾ in 1914 uitvoerig terugkomt en een gewichts-analytische

1) F. MOHR, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 59 (1862).

2) P. ESSELENS, Ibid. 4, 215 (1865).

3) A. FRANK, Ibid. 6, 257 (1867).

4) BOLLEY, Ibid. 8, 505 (1869).

5) A. BAYER, Chem. Zeitung, 17, 636 (1893).

6) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. anal. Chem., 11, 474 (1872).

7) F. MARSHALL, Chem. Zeitung, 38, 585 en 615 (1914).

209599

bitartraatmethode uitwerkt met behulp van een alcoholische wijnsteenzuuroplossing.

In 1908 verscheen in het tijdschrift „Kali” een titrimetische bitartraatmethode, uitgewerkt door PRZIBYLLA ¹⁾, welke in het laboratorium der kaliwerken te Aschersleben wordt toegepast. BOKEMÜLLER en BORSCHÉ ²⁾ geven later een uitvoerige uiteenzetting dezer methode, welke in principe als volgt wordt uitgevoerd:

Van het te onderzoeken zout wordt in bepaalde verhouding (deze is empirisch vastgesteld) een oplossing gemaakt, waarna bij het voor elke zoutsoort vastgestelde aantal c.c. oplossing een bepaald aantal c.c. 1½ n. natriumtartraatoplossing en evenveel c.c. 1½ n. wijnsteenzuuroplossing (natriumtartraatoplossing met 10 pct. overmaat, om te voorkomen, dat er vrij wijnsteenzuur in de oplossing blijft) worden gevoegd. Het mengsel wordt vervolgens bij een bepaalde temperatuur met een bepaalde omwentelingssnelheid (voor chloriden en sulfaten afzonderlijk vastgesteld) uitgeroerd, daarna snel afgefiltreerd en 20 c.c. van het filtraat met loog getitreerd. In empirische (door middel van theoretische zoutmengsels), voor elke zoutsoort vastgestelde, tabellen wordt het kaligehalte opgezocht.

Met het oog op de snelle werkwijze dezer methode werd deze aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht in studie genomen en werd de bruikbaarheid ervan nagegaan, waarbij gebruik gemaakt is van een speciaal voor deze werkwijze geconstrueerd roertoestel voor 4 bepalingen. De snelheid van uitroeren kon naar willekeur geregeld worden op 100 en 400 omwentelingen per minuut, terwijl de glazen met de uit te roeren oplossing in een waterbad stonden, dat op de gewenschte temperatuur werd gehouden.

Bij het onderzoek is nauwkeurig de werkwijze gevolgd als door PRZIBYLLA is aangegeven; van chloriden werden oplossingen gemaakt in verhouding van 40 op 250; van sulfaten van 10 op 100.

Chloriden werden bij een temperatuur van 20° C. met een omwentelingssnelheid van 100, sulfaten bij dezelfde temperatuur met een snelheid van 400 omwentelingen per minuut, gedurende 15 minuten uitgeroerd.

De afgemeten hoeveelheden oplossing en reagentia waren als volgt:
Bij kainiet en kalizout 20 pct.:

10 c.c. oplossing + 10 c.c. Na tartraat 1,5 n + 10 c.c. wijnsteen-
zuur 1,5 n.

Bij kalibemestingszout van 30 pct. en 40 pct.:

10 c.c. oplossing + 13 c.c. Na tartraat 1,5 n + 13 c.c. wijnsteen-
zuur 1,5 n.

Bij chloorkalium:

10 c.c. oplossing + 15 c.c. Na tartraat 1,5 n + 15 c.c. wijnsteen-
zuur 1,5 n.

¹⁾ „Kali”, Zeitschr. f. die Gewinnung u. s. w. der Kalisalze 2 (1908) en 6 1912.

²⁾ Ibid. 12 (1918); 13 (1919) en 14 (1920).

Bij chloorkalium (hoogprocentig 50,8 — 63,2 pct. K_2O):

10 c.c. oplossing + 16 c.c. Na tartraat 1,5 n + 16 c.c. wijnsteen-
zuur 1,5 n.

Bij patentkali:

20 c.c. oplossing + 13 c.c. Na tartraat 1,5 n + 13 c.c. wijnsteen-
zuur 1,5 n.

Bij kaliumsulfaat:

20 c.c. oplossing + 20 c.c. Na tartraat 1,5 n + 20 c.c. wijnsteen-
zuur 1,5 n.

Vergelijking van de uitkomsten bij eenzelfde zout.

Eerst zijn de uitkomsten van een zelfde zout vergeleken, door een zelfde oplossing eenige (gewoonlijk vier) malen uit te roeren. Over het algemeen werd geen goede overeenstemming in de uitkomsten verkregen. Hieruit volgt, dat de evenwichtstoestanden in dezelfde oplossingen, hoewel op gelijke wijze behandeld, na het uitroeren toch niet dezelfde zijn. Proefondervindelijk werd aangetoond, dat deze verschillen niet gezocht behoeften te worden in het verschil in intensiteit van beweging van den eenen roerder ten opzichte van den anderen, daar een zelfde oplossing eenige malen door een zelfden roerder onder precies gelijke omstandigheden uitgeroerd, toch meerdere malen een verschil van 0,6 pct. in de uitkomsten gaf.

Verschillen van 0,9 pct. bij een zelfde zout waren niet zeldzaam, gewoonlijk bedroeg het verschil tusschen de hoogst en laagst gevonden waarde 0,4 pct.—0,7 pct. De beste overeenstemming werd verkregen bij het kaliumsulfaat, dat een maximum verschil in de uitkomsten vertoonde van 0,4 pct.

De volgende tabel geeft een overzicht van de verschillen gevonden bij dezelfde zouten:

Temp.: 20° C. Roertijd: 15 minuten.

SOORT ZOUT.	Aantal onderzochte zouten	Verschil tusschen de hoogst en laagst gevonden waarde bij eenzelfde zout.		
		Maximum.	Minimum.	Gemiddeld.
Kainiet.	13	0,8 pct.	0,1 pct.	0,4 pct.
Kaizout 20 pct.	8	0,6 „	0,1 „	0,4 „
Kalibemestingzout.	9	0,9 „	0,2 „	0,5 „
Chloorkalium.	7	1,0 „	0,1 „	0,5 „
Kaliumsulfaat	4	0,4 „	0,0 „	0,2 „
Patentkali.	6	0,5 „	0,2 „	0,4 „

Verricht zijn vier bepalingen per zout.

Vergelijking met de perchloraatmethode.

Vergeleken met de perchloraatmethode, geeft de wijnsteenzuur-methode steeds lagere uitkomsten.

Het verschil met de perchloraatmethode is niet constant, maar varieert sterk, ook bij een zelfde soort van zout, b.v. bij kainiet van 0,3 pct. tot 0,9 pct., bij 20 procentig kalizout van 0,2 pct. tot 1,1 pct., bij kalibemestingszout van 0,7 pct. tot 1,4 pct. Het grootst waren de absolute verschillen bij de hoogprocentige kalizouten: kalibemestingszout 40 pct. en chloorkalium; uitgedrukt in procenten van de perchloraatuitkomsten was het verschil het grootst bij kainiet (zie tabel) en het kleinst bij kaliumsulfaat.

Overzichtstabel van de wijnsteenzuurmethode, vergeleken met de perchloraatmethode.

SOORT ZOUT.	Minimum afwijking van de perchl. meth.	Maximum afwijking van de perchl. meth.	Gemiddelde afwijking van de perchl. meth.	Gemiddelde afwijking uitgedrukt in procenten van de perchlor. uitkomsten.
Kainiet.	0,4 pct.	0,9 pct.	0,5 pct.	3,6 pct.
Kalizout 20 pct. . . .	0,2 „	1,1 „	0,6 „	3,1 „
Kalibemestingszout . .	0,7 „	1,4 „	1,0 „	3,0 „
Chloorkalium	0,4 „	1,9 „	1,2 „	2,4 „
Kaliumsulfaat	0,3 „	0,6 „	0,5 „	0,9 „
Patentkali	0,4 „	0,9 „	0,6 „	2,3 „

Invloed van de temperatuur.

Om den invloed van de temperatuur na te gaan, werden verschillende zouten bij drie verschillende temperaturen uitgeroerd, n.l. bij 15° of 16° C., bij 20° C. en bij 25° C. Bij het verlagen van de temperatuur werden de uitkomsten hooger, hetgeen ook te verwachten was, daar bij lagere temperatuur het kaliumbitartraat minder oplosbaar is.

De volgende tabel geeft een overzicht van den invloed van de temperatuur.

Roertijd: 15 minuten.

SOORT ZOUT.	Aantal onderzochte zouten.	Vershil per graad lager.	Vershil per graad hooger.	Gemiddeld verschil per graad temperatuur-verandering.
Kainiet.	6	0,050 pct.	0,047 pct.	0,049 pct.
Kalizout 20 pct. . . .	6	0,057 „	0,072 „	0,065 „
Kalibemestingszout . .	5	0,007 „	0,064 „	0,066 „
Kaliumchloride	6	0,124 „	0,103 „	0,114 „

Het gemiddelde van alle zouten nemende, vindt men per graad temperatuurverandering een verschil van 0,074 pct. in de uitkomsten. BORSCHÉ ¹⁾ vond per graad temperatuurverandering een verschil van 0,088 pct. Hij nam evenwel de temperatuurgrenzen ruimer (van 16° tot 31°), waardoor zich het grootere verschil laat verklaren.

Invloed van den tijd van uitroeren.

De invloed van den tijd van uitroeren werd nagegaan bij enkele monsters kainiet, kalibemestingszout en kaliumchloride, die achter-eenvolgens 15 minuten, 30 minuten en 1 uur bij 20° C. werden uitgeroerd, waarbij bleek, dat de tijd van uitroeren geen invloed had op de uitkomsten, ook niet wat betreft de overeenstemming tusschen de uitkomsten onderling.

De invloed van de snelheid van uitroeren.

Ten slotte werd nog nagegaan, of de snelheid van uitroeren een invloed had bij chloriden, wanneer zij n.l. even snel werden uitgeroerd als de sulfaten, d.w.z. met een snelheid van 400 omwentelingen per minuut. De resultaten van dit onderzoek zijn samengevat in de volgende tabel:

SOORT ZOUT.	100 omw. per minuut.	400 omw. per minuut.	Vershil.	Kaligehalte, bepaalt volgens de perchlooraat- methode.
kainiet	12,9 pct.	13,2 pct.	0,3 pct.	13,4 pct.
kainiet	13,5 „	13,3 „	0,3 „	14,0 „
kalizout 20 pct.	19,2 „	19,3 „	0,6 „	19,7 „
kalizout 20 pct.	19,7 „	20,0 „	0,3 „	20,2 „
kalizout 20 pct.	18,7 „	19,0 „	0,3 „	19,8 „
kalibemestingszout	39,0 „	39,4 „	0,4 „	40,4 „
kalibemestingszout	39,7 „	39,9 „	0,2 „	40,8 „

De overeenstemming tusschen de uitkomsten bij een zelfde zout was bij een snelheid van uitroeren van 400 omwentelingen dezelfde als bij langzamer uitroeren, doch bij sneller uitroeren werden de uitkomsten wat hooger, zoodat het verschil met de perchlooraatsmethode minder groot werd. Bij kalibemestingszout 40 pct. werd evenwel toch nog een verschil van ongeveer 1 pct. met de perchlooraatsmethode gevonden.

¹⁾ „Kali“, Zeitschr. f. die Gewinnung u.s.w. der Kalisalze 14, 304, 1920.

CONCLUSIE.

Vatten wij de resultaten van het onderzoek samen, dan zijn er verschillende redenen, die een practische toepassing dezer titrimetrische bitartraatmethode niet aanbevelenswaardig maken.

Ten eerste is de hooge titer van het wijnsteenzuur (1,5 N) ten opzichte van die van de natronloog (0,1 N) een groot bezwaar. Voegt men b.v. bij een 20 pct.-ig kalizout 0,1 c.c. wijnsteenzuur te veel of te weinig toe, dan heeft men bij het titreeren (20 c.c. genomen uit 30 c.c. vloeistof) dadelijk een fout van 1 c.c. Na OH, wat een verschil kan geven van 0,5 pct. kali.

Ten tweede kan de methode bij alkalisch reagerende kalizouten, zooals b.v. chloorkalium en kaliumsulfaat verkregen uit de residu's der melasse, niet toegepast worden, omdat de te gebruiken hoeveelheid natronloog dan geen maatstaf meer is voor de hoeveelheid kali.

Ten derde is het in de praktijk, bij een eenigszins druk kalionderzoek, een bezwaar, dat betrekkelijk geringe temperatuurschommelingen reeds een merkbaren invloed op de uitkomsten hebben.

Het grootste bezwaar voor toepassing dezer methode in de praktijk is evenwel gelegen in het feit, dat vooraf de samenstelling en ongeveer het kaligehalte van het te onderzoeken zout bekend moeten zijn, ten einde te weten, hoeveel oplossing en hoeveel c.c. van het reagens voor elke bepaling genomen moeten worden.

Mag de methode in een laboratorium van een kaliwerk, waar b.v. een groot aantal monsters uit één ader of van één kristallisatieproduct, dus allen van ongeveer dezelfde samenstelling onderzocht worden, tot bevredigende resultaten leiden, in een laboratorium, zooals dat van het Rijkslandbouwproefstation, waar dagelijks vele monsters van zeer uiteenlopenden aard en van onbekende samenstelling moeten onderzocht worden, kan deze methode onmogelijk met de perchlooraatmethode gelijkgesteld worden, temeer, daar het niet mogelijk is een algemeen geldende tabel samen te stellen.

**Ueber eine Titrimetrische Bitartratmethode zur Bestimmung
des Kaliums.**

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)

Von einem in bestimmten Verhältnis gelösten Kaliumsalz (Chloride 40:250, Sulfate 10:100), nimmt man eine für jedes Salz festgesetzte Anzahl c.c.m., fügt eine bestimmte Menge 1,5 n. Natriumtartrat hinzu und ebensoviel 1,5 n. Weinsäure. Das Gemisch wird 15 Minuten in einem Wasserbad bei 20° C. mit bestimmter Schnelligkeit (für Chloride 100, für Sulfate 400 Umdrehungen pro Minute)

gerührt. Der Niederschlag von Kallumbitartrat wird abfiltriert, und 20 c.c.m. des Filtrates wird mit 0,1 n. Lauge titriert. In Tabellen, die mittels synthetischer Salze aufgestellt sind, liest man dann den, der gefundenen Anzahl c.c.m. 0,1 n. NaOH entsprechenden Gehalt an K_2O ab.

Jede Bestimmung wurde vier mal ausgeführt.

Die Resultate ergaben keine gute Uebereinstimmung (durchschnittlichen Unterschied zwischen den äussersten Ergebnissen 0,4—0,5 pct.). Verglichen mit der Perchloratmethode waren die Resultate stets zu niedrig; der Unterschied war ziemlich gross (z.B. bei einem 20 pct. Kaliumsalz ungefähr 0,6 pct., bei Chlorkalium 1,2 pct.) und nicht konstant.

Ein Grad Temperaturunterschied ergab eine Aenderung der Resultate von 0,074 pct.

Die Dauer des Rührens war auf den Ergebnissen von keinem Einfluss. Werden die Chloride mit einer Schnelligkeit von 400 Umdrehungen pro Minute gerührt, so werden die Resultate durchschnittlich 0,30 pct. höher, untereinander stimmten sie ebenfalls nicht besser überein.

Eine Schwierigkeit der Methode liegt u.a. in den grossen Titer der Weinsäure (1,5 n.) im Verhältnis zu dem der Natronlauge (0,1 n.), wodurch leicht Fehler entstehen können, wenn die Menge Weinsäure nicht äusserst genau abgemessen wird.

Alkalisch reagierende Kaliumsalze können mittels dieser Methode nicht untersucht werden.

Die Zusammensetzung und das Kaliumgehalt der Salze müssen ungefähr bekannt sein, damit die richtigen Mengen der Salzlösungen und die damit übereinstimmende Anzahl c.c. $1\frac{1}{2}$ n. Weinsäure und Natriumtartrat angewandt werden können.

Eine für alle Fälle gültige Tabelle lässt sich nicht aufstellen, sodass diese Methode in einem Laboratorium, wo Salze von verschiedenen Zusammensetzungen untersucht werden müssen, schwer benutzt werden kann.