

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

Vereenvoudigde bepaling van kalk in grondextracten,

DOOR

J. TEN HAVE.

(Ingezonden 21 Juli 1930).

Het zeer toenemende aantal kalkbepalingen in kleigrondmonsters maakte het noodzakelijk om te zien naar een eenvoudiger methode dan de tot nu toe gebruikelijke. Bij deze toch wordt uit het zoutzure extract eerst het kiezelzuur door meermalen droogdampen met zoutzuur afgescheiden, daarna volgens de z.g. acetaat-methode ijzer en aluminium als basische acetaten tegelijk met het fosforzuur neergeslagen, vervolgens het mangaan nog verwijderd, waarna eindelijk de kalk met ammoniumoxalaat kan worden geprecipiteerd.

Door J. GROSZFELD ¹⁾ is reeds een verkorte methode aangegeven, welke voor onze kleigrondextracten evenwel ongewijzigd niet bruikbaar is; in de meeste gevallen ontstaat bij deze wijze van werken een neerslag van ijzer en aluminium en dikwijls geen praecipitaat van calciumoxalaat. Een nadeel van deze methode is ook het fijn kristallijne neerslag, waardoor het affiltreren en uitwasschen hiervan veel tijd vergt. Wanneer evenwel naast toevoeging van voldoende ammoniumacetaat, om het zoutzuur af te stompen, maar een flinke hoeveelheid ammoniumoxalaat wordt toegevoegd om het ijzer en aluminium als complexe verbindingen in oplossing te houden, verkrijgt men bij kooktemperatuur een kristallijn neerslag van calciumoxalaat, dat zich snel laat affiltreren, zonder gevaar te loopen bij het opkoken tevens een afscheiding van basisch ijzer- en aluminiumacetaat te krijgen. Ook het neutraliseeren van de zoutzure oplossing met ammonia is niet noodig.

De bepaling wordt nu op de volgende wijze uitgevoerd: 10 à 20 g grond worden zacht gegloeid en gedurende $\frac{1}{2}$ uur gekookt met 100 cm³ zoutzuur van 10 %, na afkoelen aangevuld met water tot 250 cm³ en gefiltreerd. 50 cm³ van het filtraat worden in een bekersglas aan de kook gebracht, 150 cm³ heete 4 %-ige ammoniumoxalaat-oplossing, daarna 50 cm³ heete 25 %-ige ammoniumacetaat-oplossing toegevoegd en even opgekookt. Den

¹⁾ Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, 1925, Bd. Va, pag. 93.

volgenden dag wordt afgefilterd en uitgewassen met warm water. Het filter met het neerslag wordt in het bekersglas teruggebracht, 100 cm³ 2n-zwavelzuur opgegoten, verwarmd tot het neerslag is opgelost en getitreerd met $\frac{n}{10}$ kaliumpermanganaat-oplossing bij ongeveer 70°. Aan het oplossen van het calciumoxalaat in zwavelzuur is geen enkel bezwaar verbonden, mits het zuur maar niet te sterk wordt genomen; ook de aanwezigheid van het filtreerpapier in de te titreeren vloeistof is van geen invloed.

Volgens deze methode zijn in dit laboratorium reeds meer dan een duizendtal bepalingen verricht, waarbij het slechts in één geval is voorgekomen, dat nog een neerslag van ijzer- en aluminium ontstond, hetwelk door meerdere toevoeging van ammoniumoxalaat weer in oplossing ging.

Ter contrôle van de methode werden kunstmatige grondextracten gemaakt met verschillende hoeveelheden calciumchloride, welke per 50 cm³ bevatten:

7.8	mg	P ₂ O ₅ ,
56	„	MgO,
222	„	F ₂ O ₃ ,
242	„	Al ₂ O ₃ ,
6.8	„	Mn ₃ O ₄ ,
19.5	„	SiO ₂ .

Deze oplossingen werden geanalyseerd volgens de vereenvoudigde methode en volgens de acetaatmethode. De resultaten vindt men in de volgende tabel. Alle bepalingen werden in duplo gedaan.

Toegevoegd mg. CaO.	Vereenvoudigde methode			Acetaatmethode		
	a	b	gemidd.	a	b	gemidd.
112.1	113.3	114.0	113.7	113.1	112.4	112.8
84.1	85.7	86.1	85.9	85.4	86.1	85.8
56.1	57.3	57.5	57.4	57.2	57.1	57.2
28.0	28.9	28.7	28.8	28.9	28.8	28.9
14.0	14.3	14.0	14.2	14.6	14.5	14.6

Zuivere CaCl_2 -oplossingen, geanalyseerd volgens de vereenvoudigde methode, gaven onderstaande uitkomsten:

Toegevoegd mg. CaO.	Vereenvoudigde methode.		
	a.	b.	gemidd.
112.1	111.8	112.1	112.0
84.1	84.3	84.2	84.3
56.1	56.2	56.2	56.2
28.0	28.4	28.2	28.3
14.0	14.3	13.7	14.0

De resultaten, verkregen volgens de vereenvoudigde methode, vallen dus iets te hoog uit bij de grondextracten. Om na te gaan door welke van de samenstellende bestanddeelen dit wordt veroorzaakt, werden oplossingen gemaakt, welke per 50 cm³ resp. bevatten 56 mg MgO, 222 mg F_2O_3 , 242 mg Al_2O_3 , 6.8 mg Mn_2O_4 met verschillende hoeveelheden CaCl_2 en deze volgens de vereenvoudigde methode geanalyseerd. In de volgende tabel zijn de resultaten opgenomen:

Toegevoegd mg. CaO.	MgO + CaO.			F_2O_3 + CaO.			Al_2O_3 + CaO.			Mn_2O_4 + CaO.		
	a	b	gemidd.	a	b	gemidd.	a	b	gemidd.	a	b	gemidd.
112.1	112.2	112.6	112.4	112.9	112.8	112.9	112.4	112.2	112.3	113.3	113.3	113.3
84.1	84.7	84.6	84.7	84.4	84.9	84.7	84.6	84.6	84.6	85.2	85.1	85.2
56.1	56.3	56.4	56.4	56.7	56.5	56.6	56.2	56.4	56.3	56.5	56.6	56.6
28.0	28.4	28.3	28.4	28.5	28.6	28.6	28.3	28.4	28.4	28.4	28.4	28.4
14.0	14.3	14.3	14.3	14.4	14.4	14.4	—	14.2	14.2	14.4	14.2	14.3

Uit vorenstaande tabel is te zien, dat elk der toegevoegde bestanddeelen iets tot de verhooging kan hebben bijgedragen, vnl. Mn en Fe. Voor vele onderzoekingen zal deze methode evenwel voldoende nauwkeurig zijn.

Juiste resultaten verkrijgt men, wanneer het neerslag van calciumoxalaat, nadat het op vorenstaande manier is neergeslagen en afgefiltreerd, na een paar keeren uitwassen met water wordt opgelost in warm zoutzuur van 10 % en opnieuw gepraecipiteerd. Na toevoeging van ammoniumchloride en een overmaat ammoniumoxalaat wordt dan in de kookhitte geneutraliseerd met ammonia met methyloranje als indicator. Den volgende dag wordt afgefiltreerd, uitgewassen, opgelost in 2n-zwavelzuur en getitreerd met $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganaat-oplossing. In de volgende tabel vindt men de uitkomsten bij het kunstmatige grondextract met verschillende hoeveelheden CaCl_2 .

Toegevoegd mg. CaO.	Vereenvoudigde methode; 2 × neergeslagen.		
	a.	b.	gemidd.
112.1	112.2	111.9	112.1
84.1	84.1	84.3	84.2
56.1	56.2	55.8	56.0
28.0	28.1	28.1	28.1
14.0	13.8	13.8	13.8

Ook met deze wijziging is de methode nog altijd sneller en eenvoudiger uit te voeren dan de acetaatmethode en geeft uitstekende resultaten. De volgende tabel geeft nog eenige vergelijkende cijfers volgens de verschillende methoden bij eenige grondmonsters.

Nº.	Acetaatmethode.	Vereenvoudigde methode.	Vereenvoudigde methode; 2 maal neergeslagen.
	% CaO	% CaO	% CaO
G.O. 83	5.310	5.330	5.282
G.M. 1070	3.039	3.120	3.051
G.M. 1079	2.363	2.404	2.373
G.M. 1078	2.283	2.337	2.302
G.M. 1077	2.223	2.304	2.254
G.M. 1076	2.089	2.171	2.121

N ^o .	Acetaatmethode.	Vereenvoudigde methode.	Vereenvoudigde methode; 2 maal neergeslagen.
	% CaO	% CaO	% CaO
G.M. 1075	2.064	2.131	2.071
G.M. 1074	1.994	2.058	2.021
G.O. 79	1.871	1.966	1.932
G.M. 1072	1.674	1.713	1.662
G.M. 1073	1.639	1.695	1.657
G.M. 311	1.478	1.552	1.527
PB. 98	1.270	1.321	1.289
PB. 97	1.132	1.194	1.154
G.M. 430	1.114	1.152	1.143
G.M. 1071	0.981	0.995	0.978
I. 6699	0.695	0.723	0.712
I. 6711	0.677	0.713	0.694
PB. 99	0.651	0.680	0.658
PB. 102	0.640	0.663	0.647
PB. 100	0.598	0.611	0.594
PB. 103	0.584	0.594	0.573
PB. 101	0.556	0.569	0.547
PB. 104	0.545	0.551	0.535
G.M. 506	0.400	0.392	0.388
I. 6698	0.375	0.383	0.362
I. 6716	0.272	0.269	0.265
G.M. 378	0.259	0.238	0.237
I. 6097	0.097	0.103	0.100
I. 6096	0.080	0.076	0.076
G.M. 496	0.065	0.059	0.056
I. 6098	0.050	0.039	0.040

TABEL

aangevende de herkomst en de samenstelling van de voor de vergelijkingde CaO-bepalingen gebruikte grondmonsters.

N ^o .	Herkomst.	Zand.	Org. stof.	CaCO ₃ .	Klei.
G.O. 83	Finsterwolderpolder (Doll. 1819)	14.9	2.7	7.6	74.8
G.M. 1070	Meedhuizen (bagger) (Gron.)	38.6	7.8	2.2	51.4
" 1079	Houtrakpolder (N.-H.) . . .	18.3	14.8	0.8	66.1
" 1078	" " . . .	18.5	15.5	0.6	65.4
" 1077	" " . . .	18.2	17.6	0.4	63.8
" 1076	" " . . .	19.6	19.8	0.2	60.4
" 1075	" " . . .	21.4	16.4	0.3	61.9
" 1074	" " . . .	24.2	18.4	0.15	57.2
G.O. 79	Nieuwland (Dollard 1701) .	16.7	2.8	1.2	79.3
G.M. 1072	Houtrakpolder	22.2	16.9	0.1	60.8
" 1073	"	21.7	17.2	0.1	61.0
" 311	Zevenhoven (Z.-H.)		33.0	—	
PB. 98	Proefboerderij N.-Beerta (Gr.)	25.1	3.8	0.8	70.3
" 97	" "	26.1	3.9	0.6	69.4
G.M. 430	Harkstede (Gron.)	13.3	45.9	—	40.8
" 1071	Meedhuizen (bagger)	55.5	10.8	—	33.7
I. 6699	Nieuwerkerk (Zeel.)	51.5	1.1	0.3	47.1
" 6711	Dronrijp (Fr.)	44.1	1.9	—	54.0
PB. 99	Proefboerderij (N.-Beerta) .	27.5	3.6	0.03	68.8
" 102	"	28.1	3.5	0.02	68.4
" 100	"	28.3	3.4	—	68.3
" 103	"	22.5	3.5	—	74.0
" 101	"	26.5	3.4	—	70.1
" 104	"	24.6	3.5	—	71.9
G.M. 506	Rha (Geld.)	54.3	1.9	—	43.8
I. 6698	Nieuwerkerk (Zeel.)	62.9	3.8	—	33.3
" 6716	Nieuw-Vennep (N.-H.) . . .	73.3	0.4	—	26.3
G.M. 378	Garmerswolde (Gron.) (venige laag onder bouwvoor) . . .		20.8	—	
I. 6097	Born (Limb.)	82.0	1.5	—	16.5
" 6096	Guttecoven (Limb.)	77.1	0.7	—	22.2
G.M. 496	Didam (Geld.)	81.3	2.0	—	16.7
I. 6098	Born (Limb.)	83.7	0.4	—	15.9

Vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Kalkes in Bodenlösungen.

Die große Anzahl Kalkbestimmungen in Bodenlösungen in diesem Laboratorium machte es notwendig nach einer einfachen und schnell auszuführenden Bestimmungsmethode umzusehen.

Das von J. GROSZFELD angegebene Verfahren — Zeitschrift für Pflanzen-Ernährung, Düngung und Bodenkunde, 1925 Bd. Va, S. 93 — ist für Lösungen, welche viel Eisen und Aluminium enthalten, unverändert nicht brauchbar. Auch das Abfiltrieren und Auswaschen des fein kristallinischen Niederschlages erfordert viel Zeit. Wenn nun neben Zusatz von genügendem Ammoniumazetat, um die Salzsäure abzustumpfen, eine große Menge Ammoniumoxalat beigegeben wird um alles Eisen und Aluminium als komplexe Verbindungen in Lösung zu halten, bekommt man bei Siedehitze einen kristallinischen Niederschlag von Kalziumoxalat, welcher sich schnell abfiltrieren lässt.

Die Bestimmung wird nun folgenderweise ausgeführt: 50 cm³ der salzsauren Lösung werden zum Sieden erhitzt, 150 cm³ heisse 4 %-ige Ammoniumoxalatlösung und 50 cm³ heisse 25 %-ige Ammoniumazetat-lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Alsdann wird abfiltriert und ausgewaschen mit heissem Wasser. Nun bringt man das Filter mit dem Niederschlag im Becherglas zurück, erwärmt nach Zusatz von 100 cm³ 2n-Schwefelsäure bis alles Kalziumoxalat gelöst ist und titriert mit $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung.

Die Methode ist geprüft an künstlich hergestellten Bodenlösungen.
