

CENTRAAL INSTITUUT VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK

Gestencilde Mededelingen

Jaargang 1950

No 13

ONDERZOEK OVER DE COLORIMETRISCHE BEPALING VAN
MAGNESIUM IN GEWASMONSTERS MET BEHULP VAN TITAANGEEL

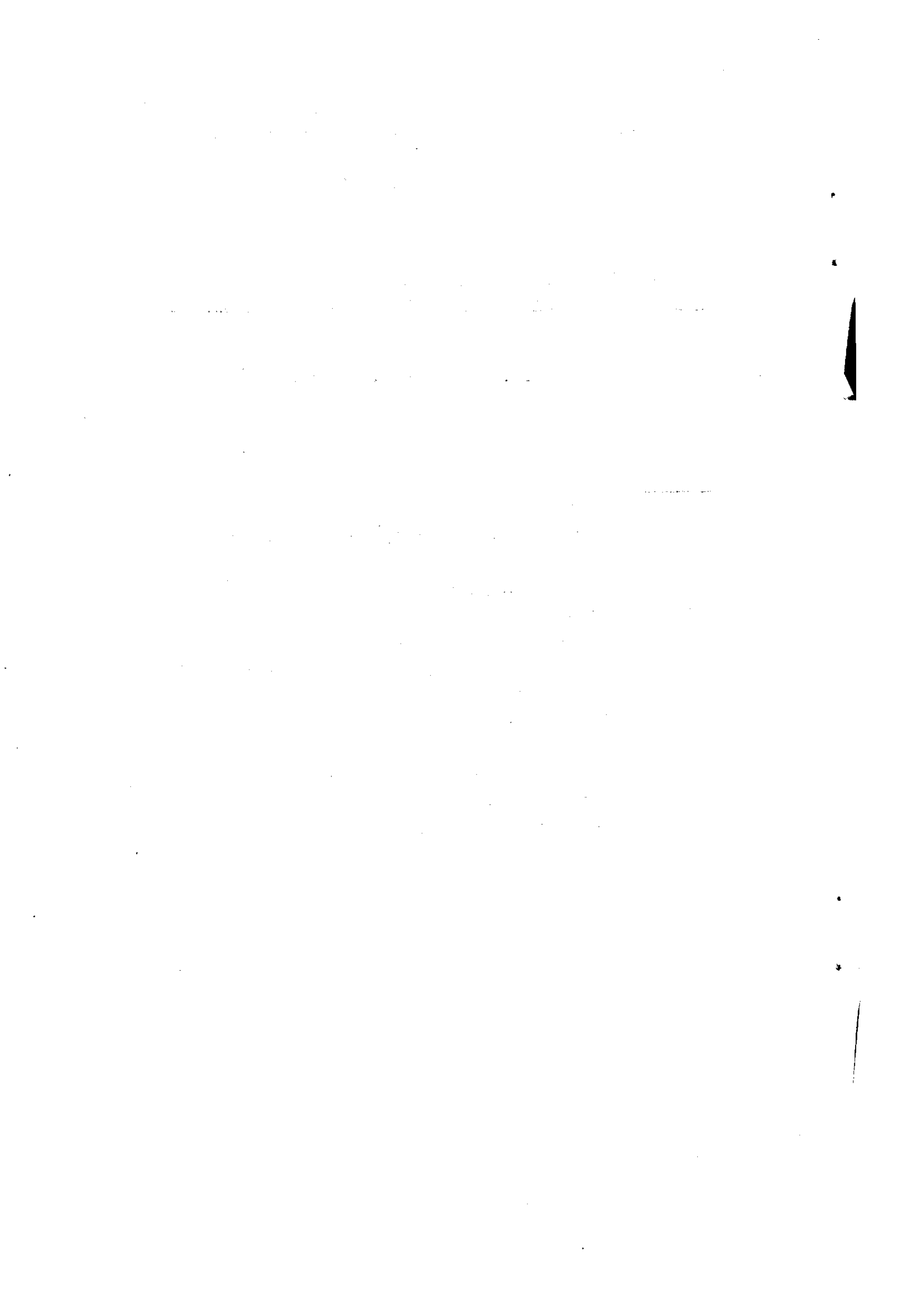
door

Dr W.B. Deijs en H. Hekman

Inhoud.

- § 1 Inleiding
- § 2 De invloed van sporen ijzer op de bestendigheid van de kleur
- § 3 De absorptie-spectra
- § 4 De ijkcurve
- § 5 De storende invloed van calcium
- § 6 Onderzoek naar een eventueel storende werking van andere ionen
- § 7 De invloed van de zuurgraad
- § 8 Voorschrift voor de colorimetrische bepaling van magnesium in gewasmonsters
- § 9 Toetsing van het voorschrift
- § 10 Samenvatting en conclusies
- § 11 Literatuur

2153066



§ 1. Inleiding.

Het is reeds geruime tijd bekend, dat wanneer magnesiumhydroxyde met natriumhydroxyde uit een oplossing wordt neergeslagen bij aanwezigheid van titaangeel een intensieve oranje-rode tot rode kleur optreedt. Het magnesiumhydroxyde vormt hierbij met titaangeel (Na-zout van dehydrothio-p-toluidine sulfonzuur) een adsorbtie-evenwicht. De kleur van de oplossing van de lak, die hierbij ontstaat, wordt gebruikt voor de kwantitatieve bepaling van magnesium in oplossingen.

De voorschriften, die door de verschillende auteurs worden gegeven, wijken in bepaalde opzichten soms sterk van elkaar af. Vaak wordt een beschermend colloïde toegevoegd om te voorkomen, dat spoedig na de vorming van de kleur een neerslag optreedt. Hierover worden o.a. agar, stijfsel, dextrine e.a. gebruikt. Verschillende onderzoekers wijzen ook op de storende werking van andere ionen. Vermeld wordt b.v., dat aluminium en tin de intensiteit van de kleur verminderen, terwijl calcium de intensiteit kan verhogen. Om de storende invloed van het calcium ion weg te nemen, wordt saccharose toegevoegd.

De metingen van de intensiteit van de kleur worden volgens de literatuur verricht met licht, dat een golflengte van 525 - 530 m μ heeft.

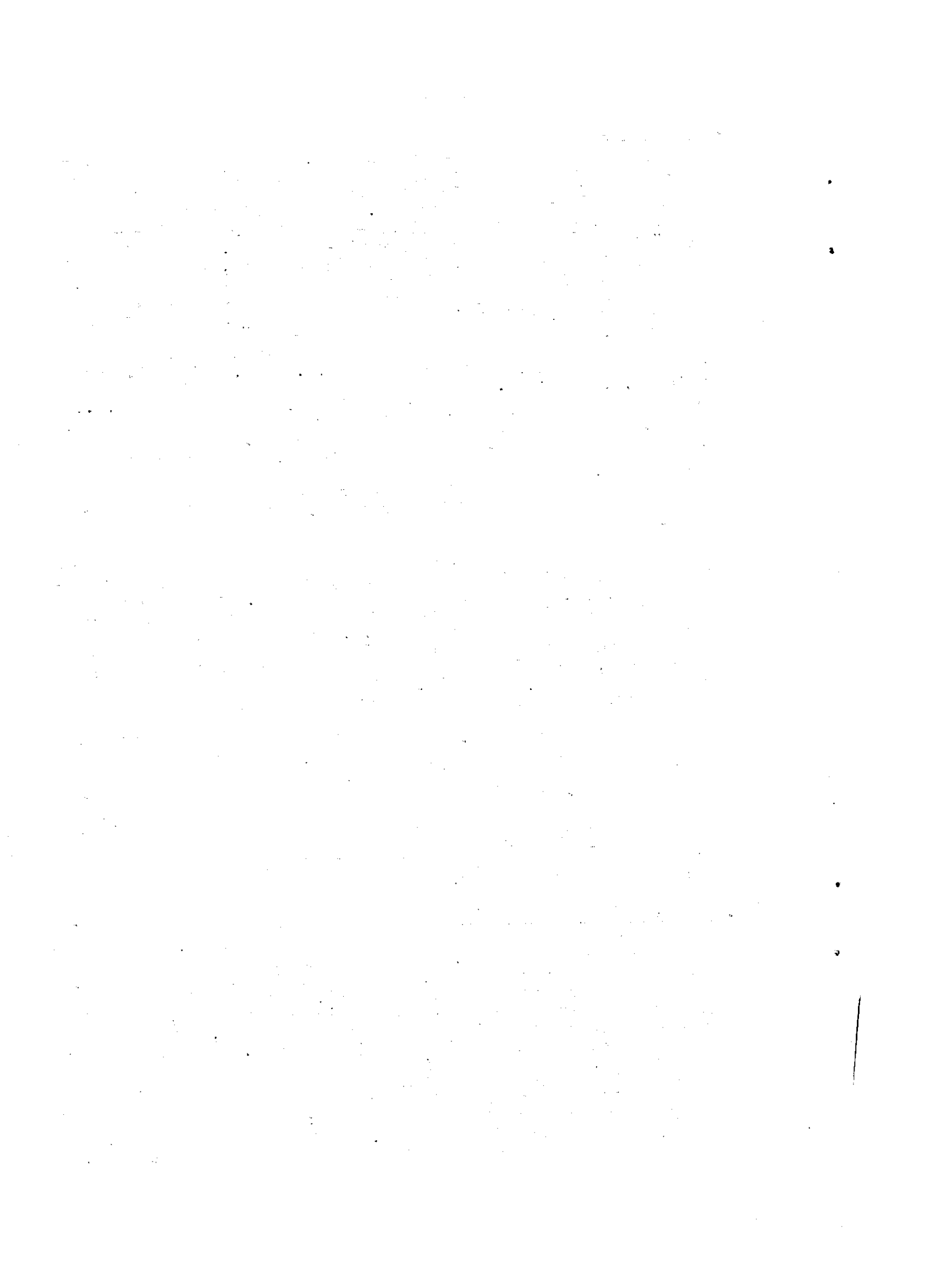
Van dr Rameau ontvingen wij een voorschrift voor de bepaling van magnesium in gewasmonsters, dat op het Landbouwproefstation T.N.O. te Groningen wordt toegepast. Hierbij wordt de kleur in het azijnzure extract van de plantenas met titaangeel en loog ontwikkeld op een z.g. druppelplaat. Met behulp van een standaardreeks, die opklimmende hoeveelheden magnesium bevat, wordt langs visuele weg het gehalte in de te onderzoeken oplossing bepaald. Wij hebben deze methode eveneens toegepast. De resultaten waren van dien aard, dat door ons werd overwogen de kleuren te meten met behulp van een photo-electrische colorimeter. In eerste instantie maakten wij gebruik van de Beckman-spectrophotometer, later bleken ook metingen met een Ilford filter (no. 605) goede resultaten op te leveren. Het uiteindelijke voorschrift voor de ontwikkeling van de kleur is in grote trekken overeenkomstig het voorschrift, dat door dr Rameau wordt gebruikt voor de visuele methode. Bij voortgezet onderzoek bleken echter enige wijzigingen noodzakelijk te zijn, die in de §§ 2 t/m 5 nader zullen worden toegelicht.

§ 2. De invloed van sporen ijzer op de bestendigheid van de kleur.

Door verschillende onderzoekers wordt vermeld, dat de intensiteit van de kleur, veroorzaakt door een alkalische Mg-oplossing met titaangeel, gedurende het bewaren verbleekt. Wij hebben dit eveneens geconstateerd, wanneer wij werkten met zuivere natronloog (Natrium Hydricum purum, EKA, Sweden); werd daarentegen technische natronloog gebruikt, dan bleef de kleur gedurende een zeer lange tijd constant. Een nader onderzoek bewees, dat dit verschijnsel kan worden verklaard met de aanwezigheid van sporen ijzer in de technische loog.

De bij deze onderzoekingen toegepaste methode voor de ontwikkeling van de kleur is als volgt:

In een maatkolfje van 25 ml. pipetteert men enige ml. van een oplossing met een bekend gehalte aan magnesium.



Achtereenvolgens voegt men toe:

5 ml azijnzuur 1 n

4 ml zetmeeloplossing 2 %

2 ml titaangeeloplossing 1 ‰.

5 ml NaOH 4,5 n.

Daarna wordt met gedestilleerd water aangevuld tot 25 ml; de oplossing wordt krachtig geschud. Na 30 minuten meet men de kleur ten opzichte van een blanco bepaling, waaraan geen magnesium is toegevoegd.

(Zie voor dit voorschrift ook § 8.)

In tabel I worden de transmissies in % gegeven, die wij vonden na het bewaren van de gekleurde oplossing gedurende verschillende tijden. De hoeveelheid magnesium als MgO^1), in 25 ml van de gekleurde oplossing was 200 μ . De transmissies werden gemeten met een Beckman-spectrophotometer met golflengte 550 $m\mu$, bandbreedte 2,0 $m\mu$, in een cuvette van 1 cm.

Tabel I

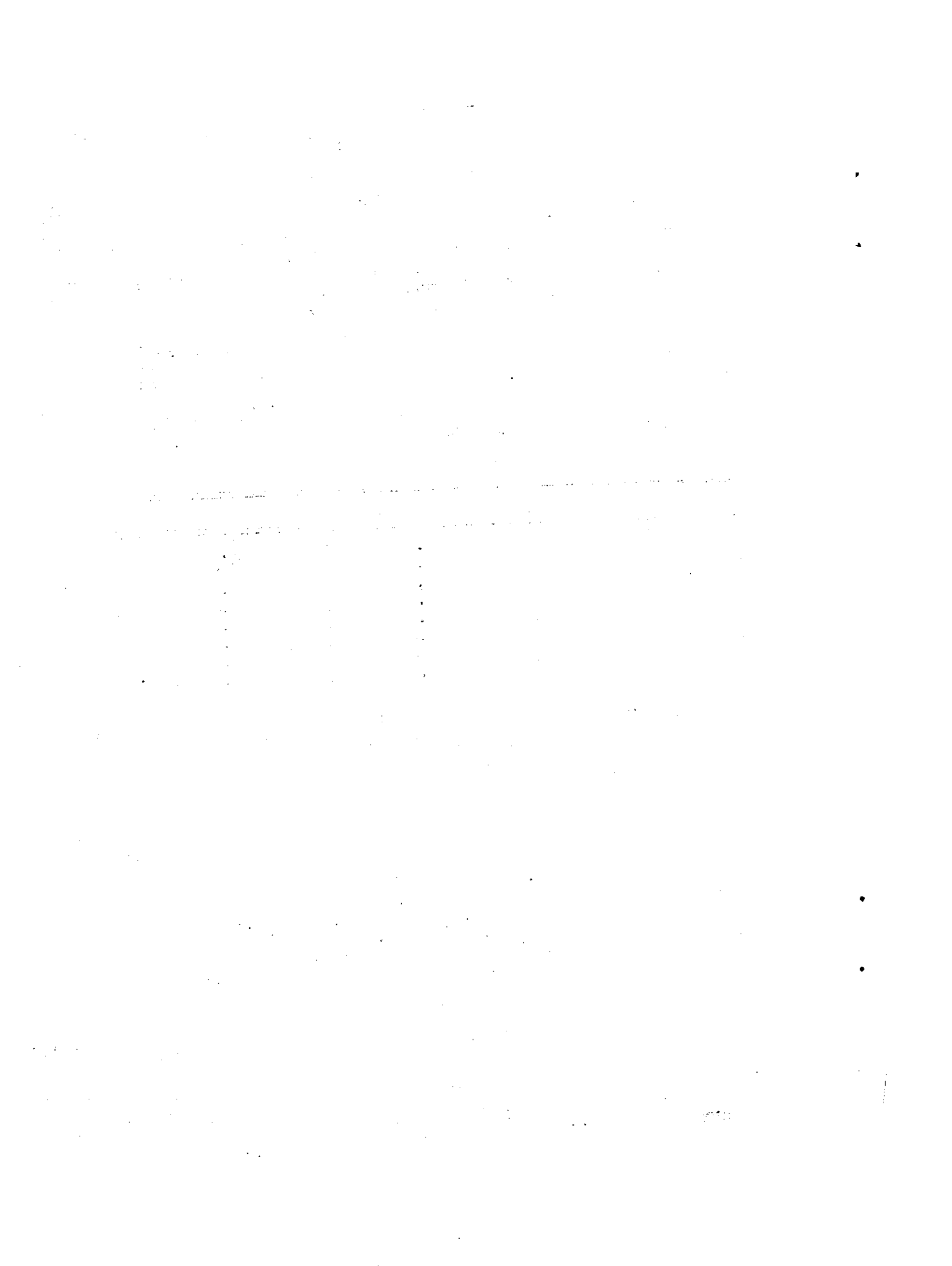
Tijd in minuten	Zuivere NaOH	Technische NaOH
0	47,9	41,0
5	48,2	40,5
10	48,8	40,4
15	49,5	40,3
35	51,5	40,0
55	53,1	40,1
65	53,8	40,1
90	55,2	40,1

Uit bovenstaande tabel volgt:

- 1) Dat de kleur constant blijft bij gebruik van technische loog en vrij snel terugloopt met zuivere loog.
- 2) Met technische loog is de kleur intensiever dan met zuivere loog.

Om na te gaan, of de aanwezigheid van ijzer in de technische loog de kleuren bij het bewaren meer constant maakt, voegden wij aan de gebruikte loog respectievelijk per liter 1,2 mg, 7,4 mg en 11,2 mg ijzer toe in de vorm van ferri ammoniumsulfaat. Uit tabel II blijkt, dat 1,2 mg Fe^{+++} per liter loog nog niet voldoende is, maar dat 7,4 en 11,2 mg Fe^{+++} per liter loog de kleuren stabiliseren. De bewaring geschiedde bij kamertemperatuur in diffuus daglicht. De metingen werden weer verricht bij 550 $m\mu$ met een cuvette van 1 cm.

¹⁾ Zoals op het Centraal Instituut voor Landbouwkundig Onderzoek gebruikelijk is, worden de magnesiumgehalten uitgedrukt als MgO . Men vindt de gehalten aan Mg door deze waarden met de factor 0,603 te vermenigvuldigen.



Tabel II

Transmissie in %	1,2 mg Fe ⁺⁺⁺ /l	7,4 mg Fe ⁺⁺⁺ /l	11,2 mg Fe ⁺⁺⁺ /l
Bewaartijd			
30 min.	42,2	43,9	42,6
60 min.	43,3	43,6	42,3
120 min.	44,4	43,5	42,1
18 uren	49,0	42,1	42,1

In de technische loog (tabel I) kwam 4 mg Fe⁺⁺⁺ per liter voor. Op grond van bovenstaande resultaten werd door ons voor het verdere onderzoek steeds loog gebruikt, waaraan per liter 10 mg Fe⁺⁺⁺ was toegevoegd. Bij gebruik van deze loog vonden wij steeds, dat de kleuren over een zeer lange tijd constant bleven. Na lang staan bleek het evenwel gewenst, de oplossing voor het meten weer krachtig te schudden.

Dat de kleur bij het gebruik van technische loog donkerder is dan met zuivere loog, ook nog na de toevoeging van ijzer, wordt veroorzaakt door een verontreiniging van calcium (zie volgende §).

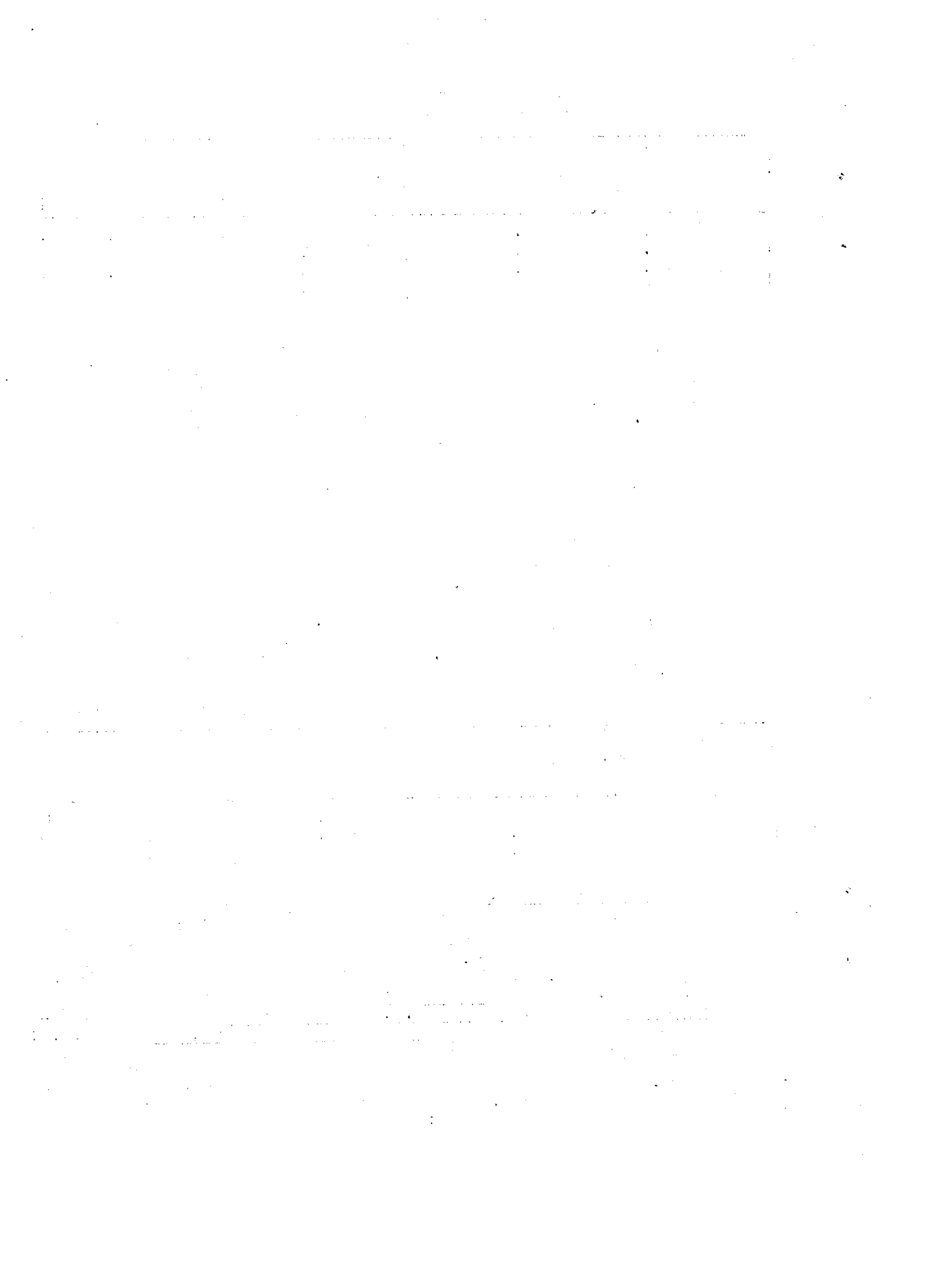
In sommige publicaties wordt vermeld, dat door toevoeging van hydroxylamine de intensiteit van de kleur gedurende het bewaren constant blijft. Wij hebben dit nagegaan, doch vonden, dat hydroxylamine een veel geringer effect heeft dan sporen ijzer, zoals tabel III te zien geeft. Bij de ontwikkeling van de kleur werd 1 ml NH₂OH 2 % toegevoegd. De hoeveelheid Mg kwam overeen met 240 μ g MgO. Meting bij 550 m μ in cuvette van 1 cm.

Tabel III

Optische dichtheid	Zonder Fe ⁺⁺⁺	Zonder Fe ⁺⁺⁺ met NH ₂ OH	Met Fe ⁺⁺⁺
Bewaartijd			
1 uur	0,344	0,373	0,399
3 uur	0,282	0,298	0,400
21 uur	0,222	0,254	0,410

§ 3. De absorptie-spectra.

Om na te gaan bij welke golflengten de metingen het best konden worden uitgevoerd, werden door ons de absorptie-spectra bepaald voor een blanco oplossing (geen magnesium aanwezig) en voor een oplossing, die 240 μ g MgO (in de vorm van MgCl₂) bevatte. In fig. 1 geeft curve A het absorptie-spectrum van de blanco oplossing weer, gemeten t.o.v. water; curve B is het absorptie-spectrum van de oplossing, die het Mg bevat, gemeten t.o.v. de blanco. De colorimetrie werd uitgevoerd volgens het voorschrift in § 2; aan de loog was 10 mg Fe⁺⁺⁺ per liter toegevoegd. De metingen werden verricht met de Beckman-spectrophotometer (cuvette 1 cm). Om een indruk te geven van de bandbreedte dienen de volgende cijfers:



Tabel IV

Golflengte	Bandbreedte
400 m μ	1,0 m μ
450 m μ	1,4 m μ
500 m μ	1,5 m μ
550 m μ	2,0 m μ
600 m μ	2,6 m μ

Op grond van de waarnemingen vermeld in fig. 1 hebben wij voor onze metingen een golflengte van 550 m μ gekozen. Daarbij is de absorptie, veroorzaakt door het Mg-complex vrijwel maximaal, terwijl de absorptie van de blanco-bepaling t.o.v. water redelijk laag is.

§ 4. De ijkcurve.

Tabel V bevat de gegevens, die werden gevonden voor de ijkcurve met behulp van de Beckman-spectrophotometer, cuvette 1 cm, golflengte 550 m μ , bandbreedte 2,0 m.

In tabel VI zijn de cijfers opgenomen, die werden gevonden met het Ilford filter no. 605 (cuvette 1 cm). Dit filter heeft een maximale transmissie bij 550 m μ .

De bepalingen werden verricht met 4,5 n. NaOH, welke 10 mg Fe⁺⁺⁺ per liter bevatte. De optische dichtheden werden gemeten t.o.v. de blanco.

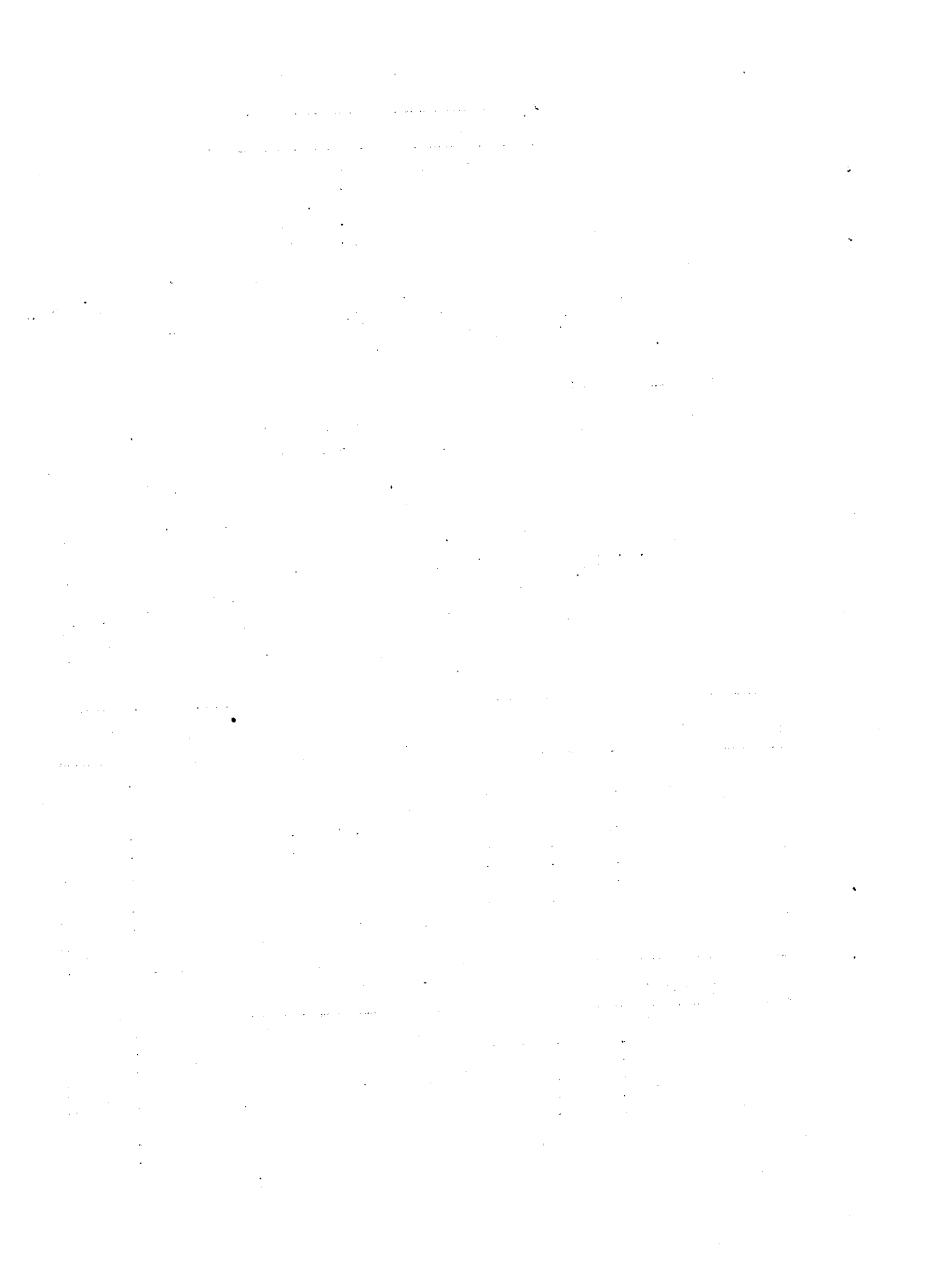
In fig. 2 wordt de ijklijn, die geldt voor de Beckman-spectrophotometer (550 m μ) aangegeven met A, de lijn voor het Ilford filter 605 met B. Uit de tabellen V en VI blijkt, dat bij nauwkeurig werken de gevonden punten niet meer dan $\pm 5\%$ van deze ijklijnen behoeven af te wijken.

Tabel V (Beckman 550 m μ)

Hoeveelheid Mg (als MgO ind ^l)	Optische dichtheden t.o.v. de blanco	D(gemiddeld)
40	0,056	0,056
80	0,118 0,119 0,116 0,120 0,120	0,119
120	0,195 0,184	0,190
160	0,237 0,257 0,251 0,256 0,249 0,258	0,251
200	0,313 0,313 0,318 0,327 0,320 0,331 0,324	0,321
240	0,393 0,397 0,385 0,399 0,396 0,387 0,376 0,398 0,384	0,390
280	0,467 0,456 0,461	0,461
320	0,526 0,538 0,536 0,533 0,537	0,534

Tabel VI (Ilford filter 605)

Hoeveelheid Mg (als MgO ind ^l)	Optische dichtheid t.o.v. de blanco	D(gemiddeld)
40	0,046	0,046
80	0,090 0,091 0,077 0,089	0,087
120	0,126 0,316	0,131
160	0,170 0,160 0,171 0,154 0,173	0,165
200	0,216 0,191 0,191 0,195 0,214	0,201
240	0,232 0,254 0,244	0,244
280	0,287	0,287
320	0,317 0,327	0,322



Op grond van deze ijklijnen kan men aannemen, dat met 0,1 mg MgO bij de toepassing van het voorschrift volgens de §§ 2 en 8 de volgende optische dichtheden overeenkomen.

Bij de Beckman spectrophotometer (550 $m\mu$, cuvette 1 cm):
D = 0,160.

Met het Ilford filter 605 (cuvette 1 cm):
D = 0,102.

Ook werd een serie metingen verricht met de Beckman-spectrophotometer bij 540 $m\mu$ in plaats van bij 550 m. Wanneer men de onderstaande cijfers in tabel VII vergelijkt met tabel V blijkt, dat hierbij geen grote verschillen werden gevonden. Dit is geheel in overeenstemming met het absorptie-spectrum (zie fig. 1).

Tabel VII

Hoeveelheid MgO in \mathcal{J}	Optische dichtheid
80	0,111
120	0,173
160	0,258
200	0,325
240	0,403
280	0,482
320	0,562

In § 2 werd reeds aangetoond, dat door de toevoeging van sporen ijzer aan de te gebruiken loog de houdbaarheid van de gekleurde oplossingen zeer gunstig wordt beïnvloed. Wij gingen de houdbaarheid ook nog na bij de aanwezigheid van verschillende hoeveelheden magnesium (zie tabel VIII). Daarbij werden de kleuren niet gemeten t.o.v. de blanco, zoals gebruikelijk is, docht t.o.v. gedestilleerd water. Hierbij kwam vast te staan, dat door de toevoeging van een spoor Fe⁺⁺⁺ zowel de door magnesium gekleurde oplossingen als de blanco constant bleven gedurende het bewaren. De oplossingen werden bewaard in diffuus daglicht. De metingen werden verricht met licht van 550 $m\mu$ golflengte.

Tabel VIII

(Optische dichtheden t.o.v. water)

Bewaartijd	Blanco	80 \mathcal{J} MgO	160 \mathcal{J} MgO	240 \mathcal{J} MgO	320 \mathcal{J} MgO
30 min.	0,148	0,259	0,399	0,538	0,682
2½ uur	0,145	0,255	0,396	0,533	0,684
5 uur	0,143	0,257	0,395	0,530	0,688
21 uur	0,140	0,254	0,390	0,527	0,688

§ 5. De storende invloed van calcium.

Om na te gaan of calcium-ionen storend werken, werden enige proeven genomen volgens het voorschrift, vermeld in § 2, waarbij op een hoeveelheid magnesium, overeenkomende met 200 MgO, werden toegevoegd resp. 0,5 en 1 mg CaO (in de vorm van een zeer verdunde oplossing van CaCl₂, die 0,5 mg CaO per



ml bevatte).

Uit tabel IX volgt, dat inderdaad het Ca-ion storend werkt en dat deze storing kan worden opgeheven door aan de stijfsel-oplossing 3 % saccharose toe te voegen. (Meting weer bij 550 m μ met cuvettes van 1 cm)

Tabel IX

Toegevoegd CaO (als CaCl ₂)	Optische dichtheid	
	Zonder saccharose	Met saccharose
0 mg	0,331 0,320	0,324
0,5 mg	0,364	0,322
1 mg	0,367 0,360	0,327

In § 2 werd reeds opgemerkt, dat de kleur, verkregen met technische loog, donkerder was dan wanneer zuivere loog werd gebruikt (zie tabel I). Zelfs na toevoeging van ijzer wordt de kleur nog niet zo donker als met technische loog. Dit bleek een gevolg te zijn van de aanwezigheid van calcium in de technische loog, hetgeen af te leiden valt uit het feit, dat met de technische loog zonder toevoeging van saccharose voor 200 MgO een optische dichtheid van 0,397 (transmissie 40,1 %) gemeten werd, terwijl met behulp van dezelfde loog na toevoeging van saccharose een optische dichtheid van 0,328 (transmissie 47,0 %) werd gevonden, welke laatste waarde overeenkomt met de waarden in de laatste kolom van tabel IX.

Bij de analyse van gewasmonsters, die steeds calcium bevatten, is het dus gewenst aan de stijfseloplossing 3 % saccharose toe te voegen.

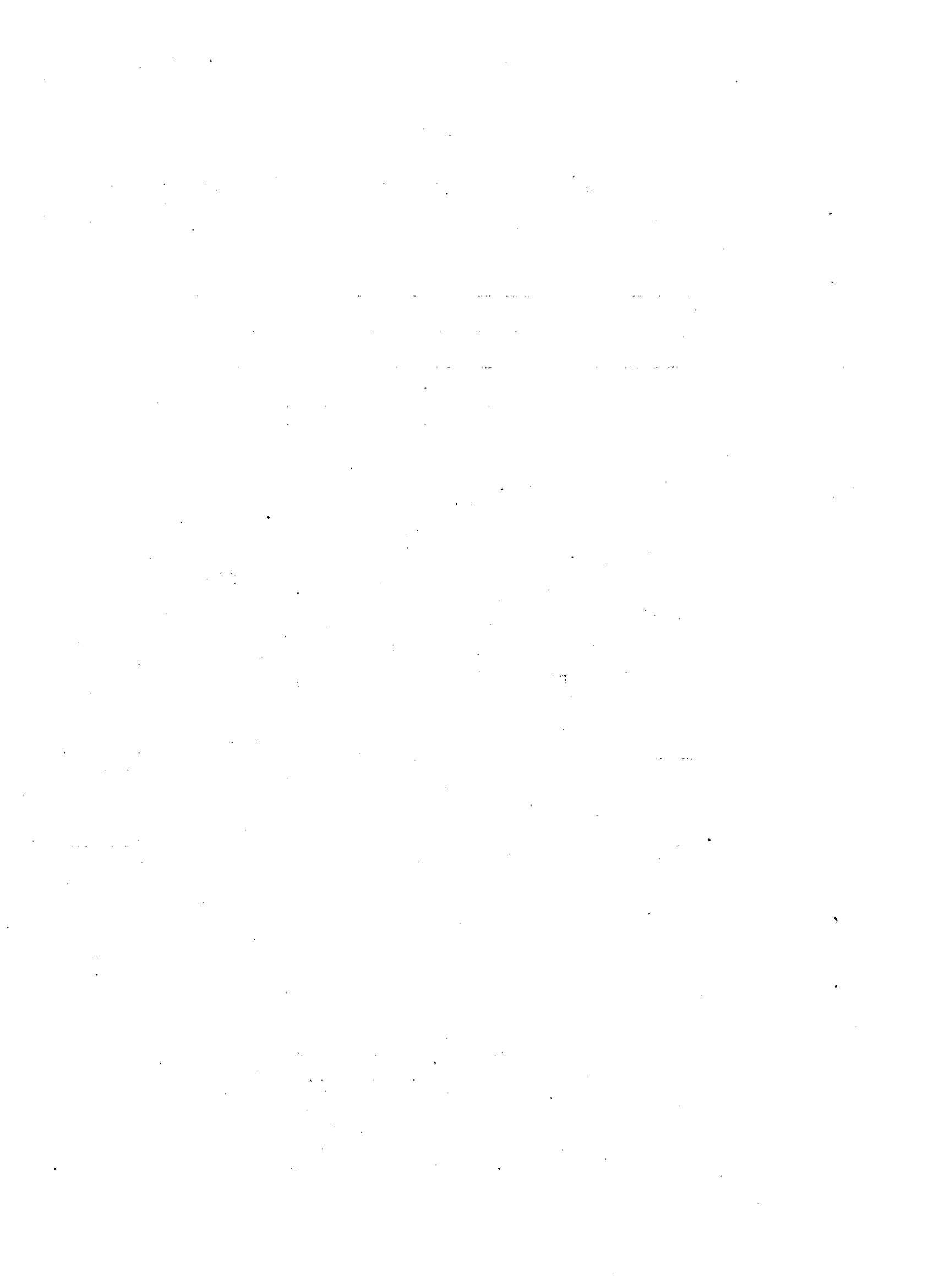
OPMERKING. De in tabel IX gegeven toevoegingen van 0,5 resp. 1 mg CaO bij de kleurreactie komen overeen met 1 resp. 2 % CaO in een gewasmonster, wanneer men dit analyseert volgens het voorschrift, dat in § 8 zal worden gegeven.

§ 6. Onderzoek naar een eventuele storende werking van andere ionen.

Voor dit onderzoek werd de volgende serie verdunde oplossingen bereid.

- a) 10 mg MgO (als MgCl₂) in 100 ml azijnzuur 0,5n.
- b) Oplossing als onder a) + 50 mg Na₂HPO₄.
- c) idem +100 mg Na₂HPO₄.
- d) idem + 45 mg K₂SO₄ Al₂(SO₄)₃ 24 H₂O.
- e) idem + 90 mg K₂SO₄ Al₂(SO₄)₃ 24 H₂O.
- f) idem + 50 mg KNO₃.
- g) idem +100 mg KNO₃.

Van elk der bovenstaande oplossingen werd 2 ml genomen bij de kleurontwikkeling, die in § 2 is beschreven. Er werd geen saccharose toegevoegd. Per meting komt hier nu dus steeds 200 MgO voor. In tabel X zijn de verkregen resultaten der metingen vermeld, alsmede de toevoegingen van genoemde zouten en de percentages in gewasmonsters, waarmee deze toevoegingen overeenkomen, wanneer men een monster onderzoekt volgens het voorschrift in § 8. (Meting bij 550 m μ met cuvettes van 1 cm.)



Tabel X

Toevoeging	Overeenkomend gehalte in monsters	Optische dichtheid
geen	-	0,332
1 mg Na ₂ HPO ₄	1 % P ₂ O ₅	0,334
2 mg Na ₂ HPO ₄	2 % P ₂ O ₅	0,338
0,9 mg K ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ 24 H ₂ O	0,2 % Al ₂ O ₃	0,329
1,8 mg K ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ 24 H ₂ O	0,4 % Al ₂ O ₃	0,337
1 mg KNO ₃	2 % KNO ₃	0,328
2 mg KNO ₃	4 % KNO ₃	0,338

Ook werd een aantal proeven genomen waarbij vóór de ontwikkeling van de kleur 1,0 mg NaCl, Na₂SO₄, KCl, K₂SO₄ of NH₄Cl werd toegevoegd. Deze toevoeging zou overeenkomen met een gehalte van 2 % van de genoemde zouten in een gewasmonster, wanneer dit werd geanalyseerd volgens het voorschrift in § 8. In geen der gevallen kon een storing worden geconstateerd.

Evenmin trad storing op, wanneer een zoutzure oplossing werd toegevoegd, die 1,0 mg Na₂HPO₄, 2,0 mg CaCl₂ en 1,2 mg KNO₃ bevatte. (De storende werking van calcium moest in dit geval met een zetmeel-saccharose-oplossing worden opgeheven.)

Tenslotte werd geconstateerd, dat een mangaangehalte van 1000 mg per kg droge stof in het te onderzoeken monster zeker niet storend werkte althans wanneer de as voor het oplossen met zoutzuur werd afgerookt, waarbij het eventueel gevormde KMnO₄ werd ontleed.

§ 7. De invloed van de zuurgraad.

Bij de ontwikkeling van de kleur wordt 5 ml azijnzuur 1 n en 5 ml NaOH 4,5 n toegevoegd (zie § 2 en § 8). Het was van belang te weten, of de intensiteit van de kleur sterk afhankelijk is van de uiteindelijke zuurgraad, daar de aciditeit van de te onderzoeken oplossing niet steeds precies dezelfde is. De hoeveelheid zoutzuur kan b.v. uiteenlopen. Wij namen daartoe proeven met 5 ml loog van 4 n in plaats van 4,5 n. Ook werd het aantal ml. loog gevarieerd. Uit de resultaten, vermeld in de tabellen XI en XII concluderen wij, dat bij de door ons gevolgde methode de uiteindelijke zuurgraad binnen zekere grenzen van geen grote invloed is. De metingen werden weer uitgevoerd bij 550 m μ met cuvettes van 1 cm.

Tabel XI

Hoeveelheid Mg (in μ MgO)	Optische dichtheden	
	5 ml NaOH(+Fe ⁺⁺⁺)4n	5 ml NaOH(+Fe ⁺⁺⁺)4,5 n
80	0,116	0,119
160	0,249	0,251
240	0,376	0,390
320	0,537	0,534

Zie voor de laatste kolom van tabel XI ook tabel V, waaruit deze waarden zijn overgenomen.

Tabel XII

Hoeveelheid loog	Hoeveelheid Mg (in μ MgO)	Optische dichtheid
4,7 ml 4 n. NaOH (8,8 mg Fe ⁺⁺⁺ /L)	240	0,387
5,0 ml idem	240	0,374
5,3 ml idem	240	0,393
4,5 ml 4,5 n. NaOH (10 mg Fe ⁺⁺⁺ /L)	200	0,302
5,0 ml idem	200	0,313
5,5 ml idem	200	0,316

Wij hebben ons ook de vraag gesteld, of het nodig was 5 ml azijnzuur 1 n toe te voegen, en daarna 5 ml NaOH 4,5 n. Daarom namen wij enige proeven, waarbij het azijnzuur werd weggelaten, en slechts 4 ml NaOH 4,5 n (10 mg Fe⁺⁺⁺/L) toegevoegd, zodat ongeveer dezelfde eindconcentratie aan loog werd verkregen. Het bleek, dat de verkregen ijkcurve niet recht was. Bij de lagere Mg-gehalten (beneden 240 μ MgO) waren de optische dichtheden lager dan bij het gebruik van azijnzuur. Voor deze invloed van het azijnzuur hebben wij geen verklaring.

§ 8. Voorschrift voor de colorimetrische bepaling van magnesium in gewasmonsters.

In het onderstaande wordt een uitvoerig voorschrift gegeven voor de bepaling van magnesium met behulp van titaangeel, alsmede de voorschriften voor de bepalingen van calcium en natrium, die in combinatie daarmee kunnen worden verricht.

I. Er behoeft uitsluitend magnesium te worden bepaald.

1 gram van het gemalen luchtdroge monster wordt in een porceleinen kroesje verast bij 550°C. Desgewenst kan eerst het vochtgehalte bepaald worden door droging bij 105° C. De verkregen as wordt in het kroesje op een kokend waterbad tweemaal met 5 à 6 druppels HCl 25 % afgerookt tot droog. Daarna voegt men ca. 8 druppels HCl 25 % (0,4 ml) toe en spoelt, na 10 minuten staan, de inhoud over in een maatkolffje van 100 ml. Na aanvullen en mengen wordt de oplossing gefiltreerd (Filtraat A).

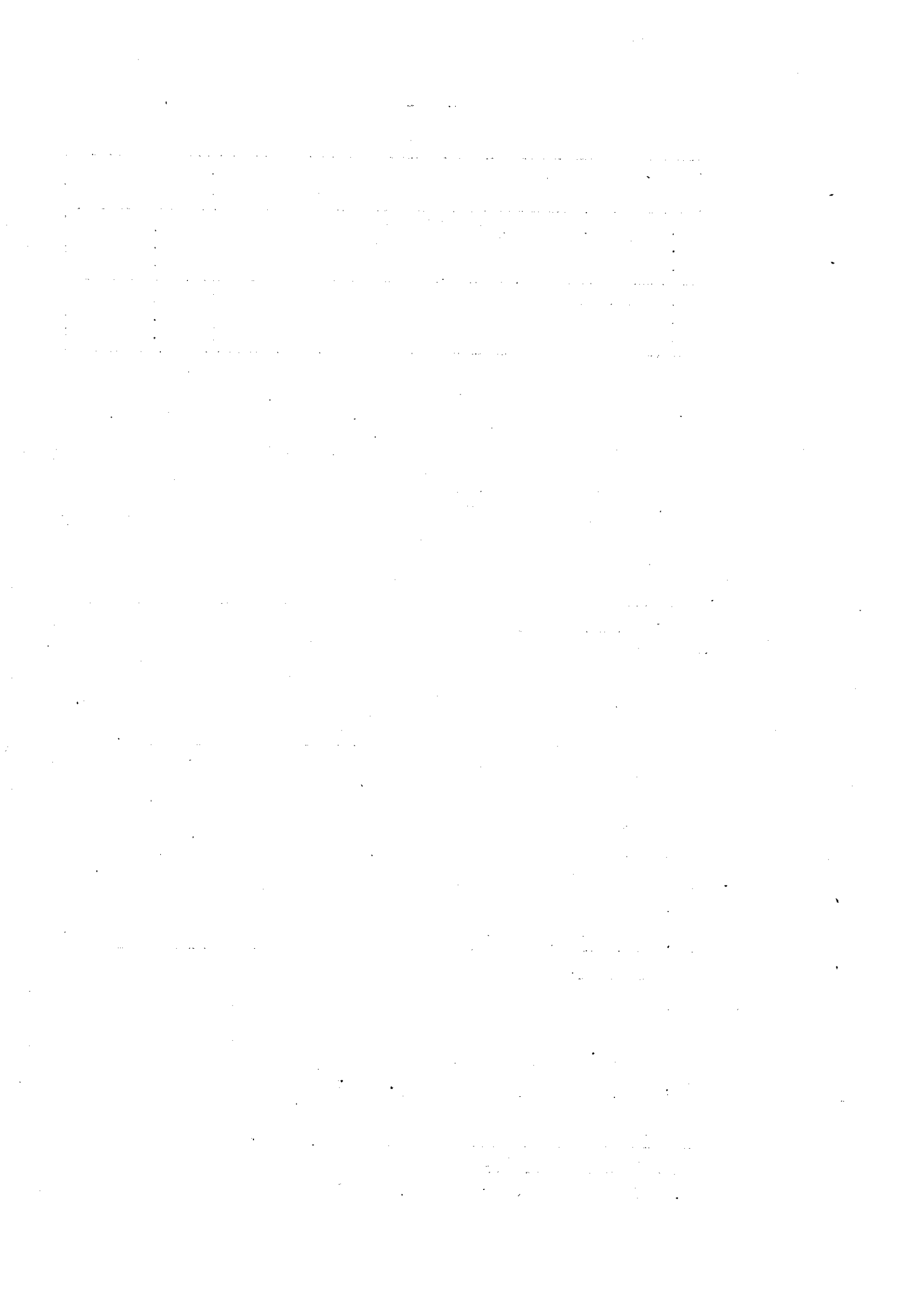
II. Magnesium, calcium en natrium worden in dezelfde oplossing bepaald.

20 gram gemalen luchtdroog materiaal wordt verast in een porceleinen kroes bij 550° C. Daarna rookt men de verkregen as in de kroes af met 4 ml sterk zoutzuur (25 %) op een kokend waterbad tot droog. Het residu wordt met 20 ml HCl 10 % en water overgebracht in een maatkolffje van 200 ml. Nadat de kolf half gevuld is, wordt 10 minuten gekookt. Na afkoeling en aanvullen wordt de vloeistof gefiltreerd (Filtraat B).

De colorimetrische bepaling van magnesium.

Benodigde reagentia.

1. Azijnzuur 1 n. Verdun 56,8 ml ijsazijn (99 - 100 %) tot



- 1000 ml.
2. Zetmeel-saccharose-oplossing. Los 3 gram saccharose in een maatkolfje op in ca. 75 ml heet water. Voeg daarna 2 gram zetmeel toe (dat met weinig water eerst tot een brij is aangeroerd) en vul na afkoeling aan tot 100 ml. Deze oplossing is ongeveer 2 dagen houdbaar.
 3. Titaangeel 1%. Los 1 gram titaangeel op in 1000 cm³ gedestilleerd water. Deze oplossing is lange tijd houdbaar.
 4. 4,5 n. NaOH(+ Fe⁺⁺⁺). Los 180 gram zuiver NaOH op in ongeveer 750 ml water. Voeg daarna langzaam en onder schudden 10 mg Fe⁺⁺⁺ toe. Na afkoeling aanvullen tot 1000 cm³. Voor de toevoeging van Fe⁺⁺⁺ gebruikt men een oplossing, die 861 mg ferriammoniumsulfaat in 100 ml water bevat. Om 10 mg Fe⁺⁺⁺ te krijgen neemt men hiervan 10 ml (861 mg (NH₄)₂SO₄.Fe₂(SO₄)₃.24 H₂O → 100 mg Fe⁺⁺⁺).
 5. Standaard MgO-oplossing. Zuiver MgO wordt op een blaasvlam in een platina kroes gegloeid, om het CO₂ te verwijderen. Daarna wordt 1000 mg met wat water in een maatkolf van 1 liter inhoud gespoeld. Het MgO wordt opgelost met zo weinig mogelijk (sterk) zoutzuur; daarna vult men aan tot 1000 ml. Deze standaard-oplossing bevat dus 1 mg MgO per ml. Voor de controle van de ijklijn wordt deze oplossing 25 x verdund; dan bevat 1 ml dus 40 μ (1 μ = 10⁻³ mg) MgO.

De colorimetrie.

In een maatkolfje van 25 ml pipetteert men 5 ml van oplossing A, of 5 ml van de 10 x verdunde oplossing B (10 ml opl. B verdunnen tot 100 ml). Achtereenvolgens voegt men toe:

5 ml azijnzuur 1 n.

4 ml saccharose-zetmeeloplossing.

2 ml titaangeeloplossing.

5 ml NaOH 4,5 n, die per ml 10 μ Fe⁺⁺⁺ bevat. Daarna aanvullen tot 25 ml met water. De inhoud van het maatkolfje moet goed gemengd worden (krachtig schudden!). Na $\frac{1}{2}$ à 1 uur kan men de kleur meten in een cuvette van 1 cm. De oplossingen behoeven niet in het donker te worden bewaard. Wanneer men lange tijd na het bereiden der oplossingen de optische dichtheid bepaalt, is het raadzaam de vloeistof, vooral de blanco bepaling, eerst enige malen om te schudden.

Wanneer men werkt met de Beckman-Spectrophotometer meet men bij een golflengte van 550 m μ en een spleetwijdte van ca. 0,03 mm ten opzichte van een blanco. Deze blanco wordt samengesteld zoals hierboven is aangegeven. Men neemt dan in plaats van 5 ml oplossing 5 ml water.

Ook kan men de kleur ten opzichte van de blanco meten met een Ilford filter (no. 605).

Voor de Beckman-Spectrophotometer kan men van 0 tot 300 μ MgO per 25 ml gekleurde oplossing (optische dichtheid van 0 tot ca. 0,485) een rechte ijklijn aannemen. Dan geldt dat 0,1 mg MgO ten opzichte van de blanco in een cuvette van 1 cm een optische dichtheid van 0,160 veroorzaakt.

Bij gebruik van het Ilford filter no. 605 kan men eveneens tot 300 μ MgO per 25 ml gekleurde oplossing (tot een optische dichtheid van ca. 0,324) een rechte ijklijn aannemen. Dan geldt, dat 0,1 mg MgO ten opzichte van de blanco in een cuvette van 1 cm een optische dichtheid van 0,102 oplevert.



De berekening.

Verondersteld wordt, dat men bij gebruik van 5 ml van oplossing A, of 5 ml van de 10 x verdunde oplossing B een optische dichtheid vindt van D.

Het MgO gehalte is dan:

1. Bij gebruik van de Beckman-Spectrophotometer:

$$\frac{0,2 \times D}{0,160} \%$$

2. Bij gebruik van het Ilford filter no. 605: $\frac{0,2 \times D}{0,102} \%$.

De contrôle.

- a. Met behulp van een standaard-monster, waarvan het MgO-gehalte nauwkeurig bekend is.
 b. Met 5 ml van de standaardoplossing, die 40% per ml bevat, verricht men een bepaling.
 De gevonden optische dichtheid moet bij een meting met de Beckman-Spectrophotometer (550 m μ spleet: 0,03 mm) liggen tussen 0,305 en 0,335; bij een meting met het Ilford filter no. 605 tussen 0,205 en 0,225.

Bepaling van calcium.Benodigde reagentia.

Ammoniumchloride 10 %.
 Methylooranje (indicator).
 Ammoniumoxalaat (verzadigde oplossing).
 Ammoniumacetaat 10 %.
 Zwavelzuur 1 : 1.
 0,1 n Kaliumpermanganaat.

Methode.

Van Filtraat B pipetteert men 50 ml in een bekerglas van 300 ml, voegt 50 ml gedestilleerd water toe, daarna 10 ml 10 % ammoniumchloride-oplossing en enkele druppels methylooranje. De oplossing wordt aan de kook gebracht. Zodra de vloeistof kookt, voegt men 15 ml verzadigde ammonium-oxalaat oplossing toe. Als de vloeistof weer kookt, wordt het bekerglas van de vlam genomen en onder voortdurend roeren wordt langzaam 10 % ammoniumacetaat-oplossing toegevoegd, totdat de vloeistof neutraal is op methylooranje. (Is de vloeistof erg zuur, dan wordt voor het toevoegen van ammoniumacetaat eerst met een weinig ammonia gneutraliseerd.)

De oplossing laat men nog minstens 4 uur op een kokend waterbad staan, waarna men afzuigt door een Gooch-kroesje met papieren filttertje. Men spuit bekerglas en kroesje goed om met heet gedestilleerd water. Daarna spuit men het neerslag en het filttertje met heet gedestilleerd water in het bekerglas. Men voegt 20 ml H₂SO₄ 1 : 1 toe en brengt het volume met gedestilleerd water op ongeveer 200 ml.

Nu verhit men de vloeistof tot koken en titreert het oxaalzuur met 0,1 n KMnO₄, waarna uit het aantal verbruikte ml. KMnO₄ het CaO gehalte berekend wordt.



Berekening.

1 ml 0,1 n KMnO_4 komt overeen met 2,805 mg CaO. Wanneer men dus volgens bovenstaand voorschrift uitgaat van 20 g luchtdroge stof is het gehalte aan CaO bij een verbruik van m ml 0,1 n KMnO_4

$$\frac{m \times 2,805}{50} \% \text{ CaO.}$$

Wanneer geen natrium behoeft te worden bepaald, kan men voor de verassing uitgaan van 10 g luchtdroge stof. Men rookt af met 2 ml HCl 25 %, voegt daarna 10 ml HCl 10 % toe en vult aan tot 100 ml. De MgO en CaO bepalingen en de berekening worden hierdoor niet gewijzigd.

Bepaling van natrium.Benodigde reagentia.

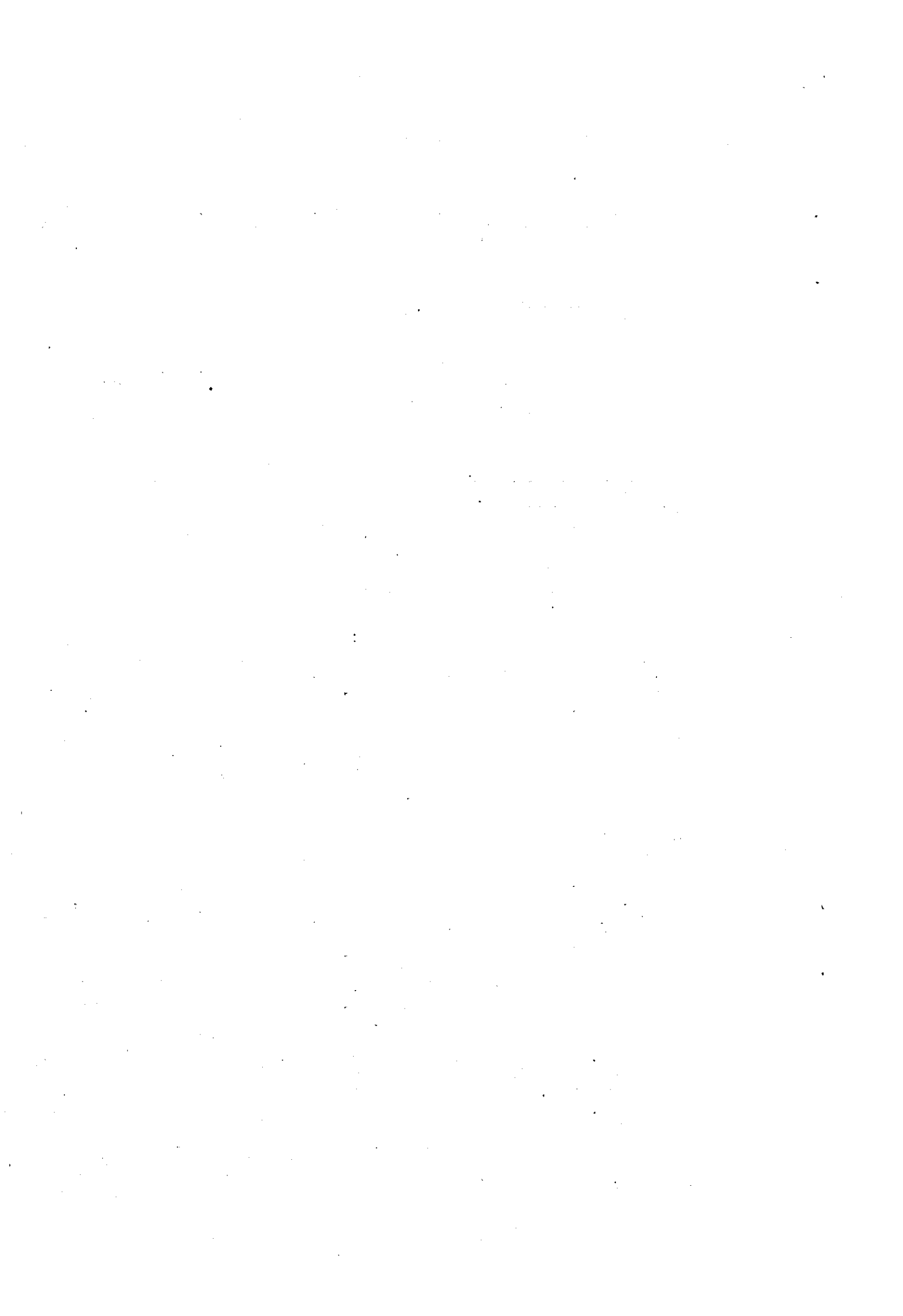
Poedervormig CaO (natriumvrij).
Phenolphthaleine (indicator).
Overchlorzuur 20 %.
Poedervormig MgO (natriumvrij).
Alcohol 96 %.

Uranylreagens, als volgt bereid:

23,5 g ammoniumuranaat, $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7$, en 28 g MgO wordt met wat water in een mortier aangewreven. Daarna brengt men het mengsel met ca. 200 ml water over in een maatkolf van 1 liter. Men voegt voorzichtig 102 g ijszijn toe, daarna nog 100 ml water en kookt de oplossing kalm gedurende een uur. Na afkoeling wordt 500 ml alcohol 90 % toegevoegd, aangevuld tot 1000 ml. Na twee dagen filtreert men de oplossing in een bruine fles en bewaart deze in het donker.

Methode.

Men pipetteert 50 ml van oplossing B in een maatkolfje van 100 ml, voegt 1 g CaO toe en enige druppels phenolphthaleine. De vloeistof wordt voorzichtig aan de kook gebracht, waarna men nog 10 minuten doorkookt. Na afkoeling wordt aangevuld tot 100 ml en gefiltreerd. Van de oplossing pipetteert men 40 ml in een blauw schaalpje, voegt 4 ml overchlorzuur toe en dampt op een waterbad in, totdat de blauwe nevels van overchlorzuur zich ontwikkelen. Dan laat men het schaalpje afkoelen en voegt zuiver MgO toe, totdat de overmaat overchlorzuur geneutraliseerd is. De inhoud van het schaalpje wordt met alcohol 96 % overgespoeld in een maatkolfje van 50 ml met stop. Men laat een nacht overstaan, vult aan en filtreert. 25 ml van het filtraat wordt gepipetteerd in een wit porcelainen schaalpje. Men dampt het filtraat droog op een waterbad, voegt ca. 4 ml water toe en na afkoeling 20 ml uranylreagens. Dan zwenkt men het schaalpje een halve minuut om en laat het een nacht in het donker staan. Het neerslag wordt gefiltreerd in een vooraf gedroogd en gewogen Gooch-kroes met papieren filtertje. Men wast met alcohol 96 % uit, droogt gedurende een



half uur bij 105° C. Uit de gewichtstoename van het kroesje berekent men het gehalte aan Na₂O. Dit gewicht wordt vermindert met het gewicht, dat wordt verkregen bij een blanco-bepaling, verricht met dezelfde chemicaliën.

Berekening.

100 mg geel neerslag komt overeen met 2,022 mg Na₂O. Wanneer men bij de verassing uitgaat van 20 g luchtdroog materiaal, is het Na₂O gehalte bij een gewichtstoename van het kroesje van g mg (gecorrigeerd met het resultaat van de blanco-bepaling):

$$\frac{g}{1000} \times 2,022 \%$$

§ 9. Toetsing van het voorschrift.

In de eerste plaats werd een aantal monsters onderzocht volgens het in § 8 gegeven voorschrift voor de colorimetrische bepaling van magnesium en volgens de door ons tot dusver toegepaste gravimetrische methode, waarbij het magnesium, na de verwijdering van calcium wordt neergeslagen als MgNH₄PO₄.6 H₂O en als zodanig gewogen. De resultaten zijn samengevat in tabel XIII, waaruit volgt, dat de overeenkomst tussen de resultaten zeer bevredigend is.

Tabel XIII

No.	Aard v.h.monster	% MgO in de droge stof	
		Colorimetrisch	Gravimetrisch
M1	Gedroogd gras	0,44	0,45
M2	"	0,44	0,45
17891	"	0,18	0,18
17898	"	0,19	0,16
17899	"	0,16	0,13
17901	"	0,25	0,27
17902	"	0,32	0,34
17903	"	0,33	0,33
17911	"	0,30	0,32
17912	"	0,30	0,31
17914	"	0,48	0,46
17927	"	0,28	0,28
17928	"	0,29	0,26
50898	Aardappelloof	2,23	2,31
50906	Aardappelen	0,22	0,22
50930	Erwtenstro	0,43	0,40

Bij de analyse van een tweetal monsters gedroogd gras werd zowel van 1 gram als van 2 gram luchtdroog materiaal uitgegaan. Tevens werd nagegaan, of magnesium, dat toegevoegd was voor de verassing, bij de analyse geheel werd teruggevonden. Volgens tabel XIV waren de resultaten volkomen bevredigend.



Tabel XIV

Monster no.	Hoeveelheid	Toegevoegd (% MgO)	Gevonden (% MgO)
A	1 gram	-	0,28 ⁵
A	2 "	-	0,28 ⁵
B	1 "	-	0,16 ⁵
B	2 "	-	0,15 ⁵
B	1 "	0,20	0,35 ⁵
C	1 "	-	0,16
C	1 "	0,30	0,45
D	1 "	-	0,16
D	1 "	0,20	0,35

Volledigheidshalve geven wij hieronder het voorschrift voor de gravimetrische bepaling van magnesium, dat werd gevolgd voor de magnesium-bepalingen, vermeld in tabel XIII. Reeds bij oppervlakkige lezing is het duidelijk, dat de colorimetrische methode een aanzienlijke tijdsbesparing geeft.

De gravimetrische magnesiumbepaling.

Benodigde reagentia.

Geconcentreerd zoutzuur (s.g. 1,19).

Verdund zoutzuur (1 dl gec. zoutzuur + 4 dln water).

" " (1 dl gec. " + 19 " ").

Verdunde ammonia (1 dl gec. ammonia + 4 dln water).

" " (1 dl gec. " + 50 dln ").

" " (1 dl gec. " + 1 dl ").

Methylrood (indicator).

Oxaalzuuroplossing (25 g per liter).

Verzadigde oplossing van ammoniumoxalaat.

Natriumacetaat (500 g per liter).

Verdund zwavelzuur (1 : 1).

Kaliumpermanganaat (0,1 n).

Natriumcitraat (100 g per liter).

Natriumphosfaat (100 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ per liter).

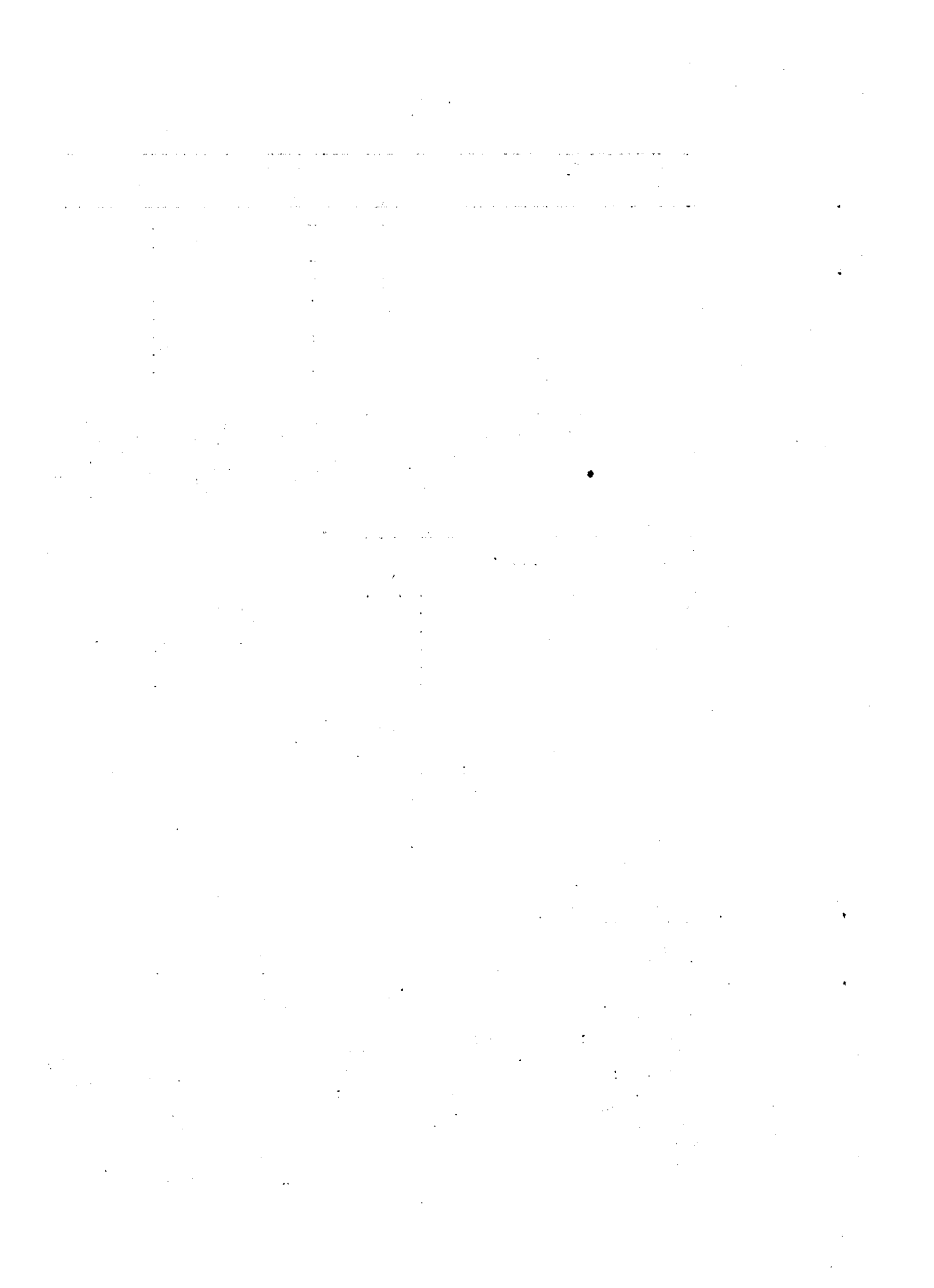
Phenolphthaleine (indicator).

Alcohol.

Aether.

A. Calciumbepaling.

Pipetteer 50 ml van filtraat B (zie § 8) in een bekersglas van 300 ml; voeg achtereenvolgens 50 ml water, 5 ml gec. zoutzuur en 3 druppels methylrood toe. Onder voortdurend roeren (om te vermijden, dat door plaatselijke alcaliteit calcium- of magnesiumphosfaat neerslaat) wordt aan de niet verwarmde vloeistof ammonia (1 : 4) toegevoegd totdat de kleur van de indicator duidelijk geel is. Daarna neutraliseert men met verdund zoutzuur (1 : 4) totdat de indicator juist rood wordt. Voeg na 5 à 10 min. 10 ml verdund zoutzuur (1 : 19) en vervolgens 10 ml oxaalzuur-oplossing toe, verhit tot koken en voeg met behulp van een pipet onder roeren druppelsgewijs 10 ml van de warme verzadigde oplossing van ammoniumoxalaat toe. Men laat 1 à 2 minuten doorkoken om het neerslag grof korrelig te maken. Na afkoeling brengt men met natriumacetaat-oplossing onder roeren



de pH op 5. (De indicator heeft dan een tussentint, meer rood dan geel.) Daarna laat men de oplossing tot de volgende dag staan, filtreert het neerslag kwantitatief af, wast uit met koud water tot chloorvrij. Nu lost het neerslag op in verdund zwavelzuur, voegt 20 ml zwavelzuur (1 : 1) toe en titreert tenslotte met KMnO_4 (0,1 n).

B Magnesiumbepaling (gravimetrisch).

Men dampst het filtraat van de calciumbepaling in tot ongeveer 100 ml, voegt daarna 5 ml gec. zoutzuur toe en verhit tot koken. Dan voegt men 20 ml natriumcitraat-oplossing en 15 ml natriumphosfaat-oplossing toe en neutraliseert de oplossing met ammonia (1 : 1) t.o.v. phenolphthaleïne. Voeg daarna een overmaat ammonia (1 : 1) toe, gelijk aan $\frac{1}{3}$ van het volume van de oplossing. Filtreer het neerslag de volgende dag af door een glazen filterkroesje 1 G 3 en was het neerslag met verdunde ammonia (1 : 50) tot chloorvrij, daarna met alcohol en aether. Nadat goed drooggezogen is, wordt het neerslag een half uur gedroogd in een vacuumexsiccator. Het gewicht van het neerslag ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) vermenigvuldigd met 0,1643 geeft de hoeveelheid MgO .

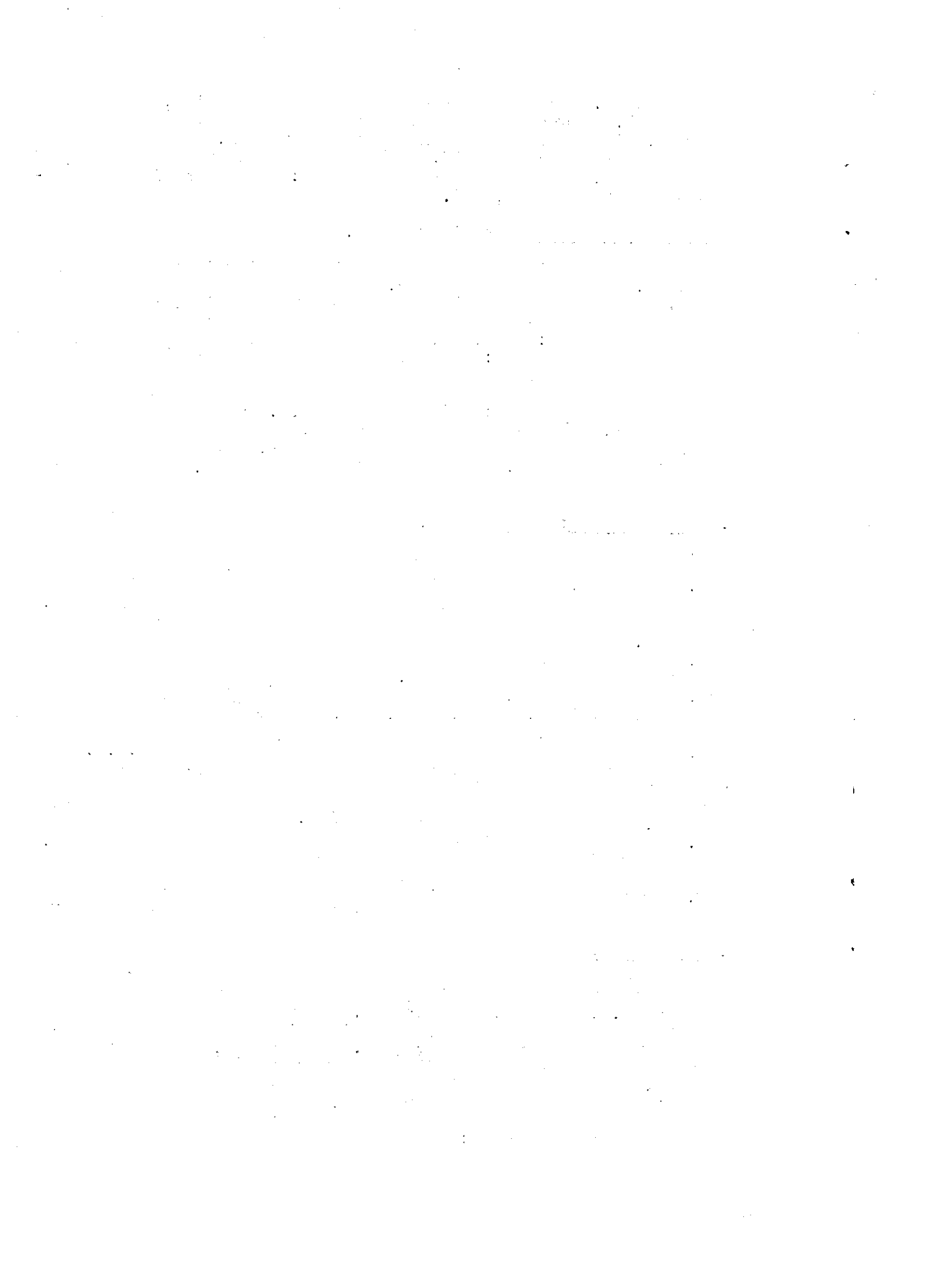
§ 10. Samenvatting en conclusies.

1. De colorimetrische bepaling van magnesium in gewasmonsters met behulp van titaangeel werd onderzocht.
2. Het bleek, dat sporen ijzer de kleur van de oplossing van het $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -titaangeel complex in sterke mate stabiliseert. Het stabiliserend effect van hydroxylamine was veel geringer.
3. De storende werking van Ca-ionen werd voorkomen door de toevoeging van rietsuiker.
4. In hoeveelheden, die voorkomen in gewasmonsters, werkten Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{+++} , Mn^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- en PO_4^{--} niet storend.
5. De optische dichtheden van de oplossingen kunnen t.o.v. een blanco worden gemeten bij 550 m μ (Beckman-spectrophotometer) of met het Ilford filter 605.
6. Een uitvoerig voorschrift werd gegeven voor de bepaling van Mg, Ca en Na in dezelfde oplossing.
7. Met de colorimetrische methode werden resultaten verkregen, die goed overeenkwamen met de gehalten, gevonden volgens de gravimetrische methode.
8. Vergeleken met de gravimetrische methode geeft de colorimetrische methode een grote besparing aan tijd en chemicaliën.

§ 11. Literatuur.

Over de bepaling van magnesium met behulp van titaangeel bestaat een uitvoerige literatuur. Een der eerste publicaties is van I.M.Kolthoff, "Een nieuwe, specifieke kleurreactie op magnesium en een eenvoudige colorimetrische methode ter bepaling van sporen magnesium", Chem. Weekblad 24, 254-255 (1927). Naderhand werden vele wijzigingen en voorschriften gepubliceerd. In geen der publicaties wordt over de stabiliserende invloed van sporen ijzer gesproken.

Voor een overzicht van de literatuur verwijzen wij naar de volgende handboeken:



E.B.Sandell, Colorimetric determination of traces of metals,
New York 1944.

F.D.Snell and C.T.Snell, Colorimetric methods of analysis,
New York 1949.

Het voorschrift voor de gravimetrische bepaling van magnesium
is, behoudens kleine wijzigingen, overgenomen uit:
C.S.Piper, Soil and Plant analysis, New York 1944.

Figuur 1

