

631.423.3 : 546.41 : 546.46 : 545.2

Bepaling van de gehalten aan uitwisselbaar calcium en magnesium van de grond met een complexometrische titratiemethode

door Jac. van der Spek en J. ten Have

*

Bij de complexometrische bepaling van het met NaCl uitwisselbare calcium en magnesium van de grond doen zich speciaal bij de bepaling van het magnesium enkele moeilijkheden voor. Deze kunnen worden opgeheven door behandeling van de extracten met broomwater en toevoeging van KCN bij de titratie, terwijl in plaats van de gebruikelijke ammoniak-salmiak-buffer een soda-buffer wordt genomen.

*

Onder bovenstaande titel is in 1953 een intern rapport verschenen van van der Spek, ten Have en Smit ¹¹). Enigszins verkort, maar aangevuld met de uitkomsten van enkele nadere onderzoekingen, wordt dit thans gepubliceerd.

Een veel toegepaste methode om de gehalten aan uitwisselbaar Ca en Mg van de grond te bepalen is de percolatie met een NaCl-oplossing (25 g grond tot 1 liter). Men bepaalt Ca op de gebruikelijke wijze met ammoniumoxalaat, terwijl Mg in het filtraat als magnesiumpyrofosfaat wordt bepaald.

Bevat het NaCl-extract ijzer of (en) aluminium, hetgeen bij zure gronden veelal het geval is, terwijl de hoeveelheid toeneemt naarmate de grond zuurder is, dan moeten deze bestanddelen voor het neerslaan van de kalk volgens de acetaatmethode verwijderd worden, aangezien het Mg-gehalte anders te hoog zou uitvallen.

Gebleken is (van der Spek ¹⁰, ten Have ⁴)), dat de bepaling van het Mg in het filtraat van de Ca-bepaling met de ortho-oxochinoline-methode van Berg ¹) bij aanwezigheid van veel NaCl en ammoniumzouten niet is te gebruiken zonder verwijdering van deze zouten, waardoor deze methode te omslachtig wordt.

Wanneer het NaCl-extract weinig Mg bevat, is dit als pyrofosfaat niet nauwkeurig te bepalen.

Door ons werd nagegaan of de uitwisselbare Ca en Mg in NaCl-extracten door een complexometrische titratiemethode te bepalen zouden zijn.

Principe van de gebruikte complexometrische titratiemethode.

De titratie wordt uitgevoerd met een oplossing van het dinatriumdihydroaethyleendiaminotetraacetaat. Deze verbinding, het complexon-III, geeft o.a. met Ca- en Mg-ionen bestendige kleurloze complexen. Als indicator wordt gebruikt een kleurstof, die voor het te bepalen metaal specifiek is, d.w.z. met het te bepalen metaal, indien het in overmaat aanwezig is, een specifieke kleur geeft, die duidelijk verschilt van de kleur der indicatorvloeistof. Voor Mg was door Schwarzenbach in het eriochromzwart T een dergelijke kleurstof gevonden. Van pH 8 tot 11 zou deze kleurstof bij afwezigheid van meerwaardige metaalionen blauw zijn. Dit bleek ons alleen het geval te zijn bij aanwezigheid van een weinig van een NH_4 -zout. Wordt deze pH door Na_2CO_3 tot stand gebracht, dan is de kleur violet. Met weinig NH_4Cl wordt zij blauw, maar niet door enkele druppels geconcentreerde ammonia. In het algemeen blijken Na-ionen de violette kleur van het eriochromzwart T roder te maken en NH_4 -ionen blauwer.

Met een overmaat Mg-ionen is deze kleurstof tussen genoemde pH-waarden wijnrood. Het metaalion vormt met de indicator een complex. Voegt men nu de complexon-oplossing toe, dan gaat het metaalion hiermee echter een stabielere complex aan dan met de indicator. Het gevolg hiervan is, dat bij het titreren met de complexon-oplossing de kleur die de indicator met het

metaalion geeft, verdwijnt en wanneer het metaalion geheel aan het complexon gebonden is, omslaat naar de oorspronkelijke kleur van de indicator (bij Mg dus van wijnrood in helder blauw). Deze omslag is zeer scherp.

Bij de binding van het metaalion aan het complexon komen H-ionen vrij. Aangezien de blauwe kleur van het eriochroomzwart T geldt voor een pH tussen 8 en 11, moet gedurende de titratie de pH-waarde tussen deze grenzen gehouden worden, waartoe aan de te titreren vloeistof een buffer-oplossing wordt toegevoegd. Hiervoor wordt het best gebruikt 350 ml NH_4OH 25 % en 54 g NH_4Cl met water aangevuld tot 1 liter, waarvan per 100 ml van de te titreren vloeistof 5 ml wordt toegevoegd. Deze ammoniak-salmiak-buffer heeft een pH 10.

Met Ca-ionen geeft het eriochroomzwart T een complexe verbinding, die in alkalisch milieu (pH 8-11) eveneens een wijnrode kleur bezit. Deze kleur onderscheidt zich nauwelijks van die van het Mg-complex. Vermoedelijk is zij een weinig blauwer. De Ca-verbinding is evenwel wat minder stabiel dan de Mg-verbinding. Daar bovendien het complexon-III Ca-ionen sterker bindt dan Mg-ionen, omdat de Ca-verbinding iets minder gedissocieerd is dan de Mg-verbinding, wordt bij de titratie eerst Ca uit de oplossing weggenomen en daarna Mg. Voor de kleuromslag is het dus alsof Mg wordt getitreerd.

Het aantal verbruikte ml titreervloeistof geeft de som van Ca en Mg aan.

De kleuromslag naar blauw is niet scherp indien in de met complexon-III en eriochroomzwart T te titreren oplossing naast Ca geen of weinig Mg aanwezig is. Door een weinig magnesiumcomplexon aan de oplossing toe te voegen wordt deze omslag scherper. Daar het complexon-III Ca-ionen sterker bindt dan Mg-ionen neemt het toegevoegde complexon een hoeveelheid Ca-ionen op aequivalent aan zijn hoeveelheid Mg, zodat de oplossing rijker aan Mg wordt.

Om het gehalte aan Mg te bepalen slaat men Ca op de gebruikelijke wijze met ammoniumoxalaat neer en filtreert het neerslag af. In het filtraat kan men met een complexon-III-oplossing titrimetrisch Mg bepalen.

Ook is het mogelijk het Ca-gehalte in het NaCl-percolaat direct met de complexon-III oplossing door titratie te bepalen. Hiervoor wordt van de kleurstof murexide gebruik gemaakt. Murexide is het zure ammoniumzout van het purperzuur. Het lost in water met purperrode kleur op, die door overmaat KOH in blauw-

violet overgaat. Deze kleurstof vormt wel met Ca-ionen maar niet met Mg-ionen een verbinding. De met Ca-ionen gevormde complexe verbinding bezit in sterk alkalisch milieu (pH 12) een meer of minder rode kleur en de kleurstof zelf, die dus vrijkomt, wanneer de Ca-ionen door het complexon zijn gebonden, een blauw-violette.

Storende invloeden bij de complexometrische titratie.

Het NaCl-percolaat bevat ten opzichte van de hoeveelheid Ca weinig Mg. Een directe bepaling van Mg is daarom gewenst en te verkiezen boven een indirecte bepalingsmethode. Aanvankelijk was Mg in het filtraat van de oplossing, waaruit Ca met ammoniumoxalaat was verwijderd, door een complexometrische titratie niet te bepalen. Bij toevoegen van de indicator aan het met ammoniak-salmiak gebufferde filtraat van de Ca-afschieding werd de kleur blauw-violet, in sommige gevallen zelfs blauw. Het scheen, alsof er geen Mg meer in oplossing aanwezig was. Bij oplossingen in water van zuivere Ca- en Mg-zouten, waarin Ca met een kleine overmaat ammoniumoxalaat kan worden neergeslagen, was in het filtraat van de Ca-afschieding Mg wel te bepalen. Bij een NaCl-percolaat van de grond moet evenwel een grote overmaat ammoniumoxalaat worden toegevoegd om Ca volledig neer te slaan.

Een bevredigende oplossing werd gevonden door aan het filtraat van de Ca-afschieding in plaats van de ammoniak-salmiak-buffer een soda-buffer toe te voegen. *Sijderius*¹²⁾ had reeds gevonden, dat de totale hardheid van water met een oplossing van Na_2CO_3 als buffer dezelfde resultaten gaf als met de ammoniak-salmiak-buffer.

Bij toevoegen van 25 ml van een Na_2CO_3 -oplossing, welke 80 g watervrij Na_2CO_3 per liter bevat, aan het filtraat van de Ca-afschieding (ongeveer 200 ml) werd met eriochroomzwart een mooie rode kleur verkregen, die bij de titratie met de complexon-oplossing zeer scherp in blauw omsloeg. De pH van de vloeistof is bij deze hoeveelheid soda-buffer ongeveer 9.7.

De storende invloed bij de complexometrische titratie van Mg in het NaCl-percolaat na afschieding van Ca bij gebruik van de ammoniak-salmiak-buffer moet vermoedelijk aan de grote hoeveelheid NH_4 -ionen ten opzichte van de geringe hoeveelheid Mg-ionen in de vloeistof worden toegeschreven. Wij wezen er reeds op, dat NH_4 -ionen de violette kleur van het eriochroomzwart T blauwer bleken te maken, Na-ionen

Tabel I.

| | complexometrisch | | | colorimetrisch | |
|-------------------------|----------------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | zonder broomw. behandeling | | na behandeling t.t. broomwater | direct in het extract | na behandeling met broomwater |
| | 5 ml KCN | 10 ml KCN | 10 ml KCN | | |
| B 1435 rivierslib | 0.037 | 0.034 | 0.031 | 0.024 | 0.028 |
| 23 BO39 Oostpolder | 0.033 | 0.032 | 0.031 | 0.024 | 0.025 |
| 23 BO68 St. Philipsland | 0.029 | 0.025 | 0.021 | 0.018 | 0.020 |
| Brouwer-Scheemda | 0.060 | 0.053 | 0.046 | 0.044 | 0.045 |
| 23 BO37 Blijham | 0.086 | 0.082 | 0.071 | 0.064 | 0.068 |
| Mengmonster zand | 0.017 | 0.008 | 0.000 | 0.004 | 0.002 |
| Tuinb. pr. vak I | 0.037 | 0.031 | 0.028 | 0.020 | 0.026 |

Vergelijking van de complexometrische met de colorimetrische methode ter bepaling van Mg in NaCl-extracten voor en na behandeling met broomwater en bij toevoeging van meer of minder KCN bij de complexometrische methode (in proc. MgO).

daarentegen roder. Vandaar dat met een soda-buffer goede resultaten werden verkregen.

Uitvoerige onderzoekingen over de mogelijke storing van ammoniumoxalaat bij de complexometrische Mg-bepaling zijn verricht door Faber³⁾. Dat deze niet de voorkeur kan geven aan de soda-buffer boven de ammoniak-salmiak-buffer kan zijn oorzaak daarin vinden, dat door de toevoeging van NH_4Cl bij de afscheiding van Ca in grondextracten veel meer NH_4 -ionen in de oplossing aanwezig zijn dan alleen afkomstig van het toegevoegde ammoniumoxalaat.

Andere meerwaardige metaalionen dan Ca en Mg vormen met eriochroomzwart T eveneens complexe verbindingen, terwijl zij dit ook met het complexon-III kunnen doen.

In de NaCl-percolaten van grond zullen we meestal te maken hebben met de aanwezigheid van sporen Fe^{+++} , Fe^{++} , Al^{+++} , Cu^{++} , Mn^{++} en Zn^{++} . Deze metalen geven met het eriochroomzwart T stabielere verbindingen dan Mg^{++} . In het door de ammoniak-salmiak-buffer alkalische milieu van pH 10 zijn deze metaalverbindingen meer of minder rood gekleurd.

Wanneer zoveel van deze metaalionen in de vloeistof aanwezig zijn, dat alle toegevoegde kleurstof zich hiermee kan verbinden, zullen tengevolge van de stabielere binding van deze ionen aanwezige Mg-ionen en ook Ca-ionen (die met het eriochroomzwart een minder stabiele verbinding aangaan dan de Mg-ionen) zich niet met de kleurstof kunnen verbinden. Nadat de Ca- en Mg-ionen bij de titratie aan het complexon zijn gebonden, komt er geen kleurstof vrij, zodat geen kleuromslag in blauw plaatsvindt en het eindpunt van de titratie niet is te bepalen. Ook bij aanwezigheid van overmaat eriochroomzwart T blijft de rode bijmenging storen.

Volgens Schwarzenbach⁴⁾ stoort de aanwezigheid van de meerwaardige metaalionen van Zn, Cu, Co, Ni, Ca en Mg niet, wanneer KCN wordt toegevoegd. De hoeveelheid KCN wordt niet aangegeven. Daarom werd in 200 ml van de NaCl-percolaten van enkele grondmonsters na de verwijdering van Ca in de filtraten hiervan, na toevoeging van 5 en 10 ml van een 5%-ige KCN-oplossing een complexometrische titratie verricht. De resultaten hiervan werden berekend als MgO . Bij de toevoeging van 10 ml KCN vallen de cijfers iets lager uit (tabel 1 kolommen 2 en 3).

Bij vergelijking van de complexometrische titratie op de hierboven genoemde wijze uitgevoerd met de colorimetrische druppelmethode volgens Morgan⁵⁾, gewijzigd door Venema¹³⁾, direct in de NaCl-extracten, werden volgens de eerste methode hogere waarden gevonden dan volgens de laatste (tabel 1 — kolommen 3 en 5). Deze verschillen moeten waarschijnlijk worden toegeschreven aan de aanwezigheid van andere metalen dan de hierboven genoemde, voornamelijk van Fe, Al en Mn. Om deze te verwijderen werden de percolaten gekookt met broomwater, hetgeen ook reeds door Cheng en Bray²⁾ werd gedaan, in ammoniakaal milieu nadat eerst enig NH_4Cl was toegevoegd. Bij deze bewerking wordt meteen bij sommige gekleurde extracten een groot deel van de humus verwijderd. In de filtraten wordt Ca neergeslagen met ammoniumoxalaat en in de filtraten hiervan Mg complexometrisch getitreerd na toevoeging van 10 ml 5%-ige KCN-oplossing (tabel 1, kolom 4). De resultaten vallen iets lager uit.

Ook voor de colorimetrische bepaling van Mg werden de extracten evenzo met broomwater behandeld, doch geen Ca verwijderd (tabel I, kolom 6).

De resultaten van de complexometrische- en van de colorimetrische methode stemmen na de behandeling

met broomwater vrijwel overeen. In aanmerking moet worden genomen, dat de colorimetrische methode een schattingsmethode is.

De colorimetrische bepaling werd op de volgende wijze uitgevoerd:

Nodige reagentia:

- Een oplossing van thiazolgeel in water $\frac{1}{2}$ -1 %.
- 15 g NaOH in 100 ml water.
- 100 g Na-acetaat. 3 H_2O oplossen in 500 ml water; 29.5 ml ijszijn toevoegen en aanvullen met water tot een liter — de pH moet 4.8 bedragen.
- Magnesiumstandaardoplossing: een oplossing van MgSO_4 in oplossing C, bevattende 20 mg MgO (= 122 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) per liter.
- Zetmeeloplossing van 2 % (Peech en English⁷⁾).

Van de te onderzoeken oplossingen worden 1-5 druppels op een druppelplaat gebracht en verdund tot 10 druppels met oplossing C. Nu worden 2 dr. zetmeeloplossing toegevoegd en daarna 1 dr. A en 4 dr. B, waarna wordt omgeroerd. Na 1 minuut wordt de intensiteit van de kleur vergeleken met die van een standaardreeks van 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 en 0 dr. D, eveneens verdund tot 10 dr. met oplossing C en verder behandeld als het monster.

In verband met het vorige werd de invloed nagegaan van Mn, Zn, Fe en Al op de complexometrische titratie van Mg. Hiervoor werd uitgegaan van 5 ml 0.1 N CaCl_2 + 2 ml 0.1 N MgSO_4 , samen 7.0 ml 0.1 N. Vóór de titratie werden 5 ml NH_4Cl van 10 % toegevoegd en verdund tot 200 ml. Getitreerd werd met toevoegen van ammoniak-salmiak-buffer bij 30° à 40° en van sodabuffer bij kamertemperatuur. In tabel II zijn de gemiddelden van beide titraties opgenomen.

De storende invloed van Zn wordt dus door toevoegen van voldoende KCN volledig opgeheven. Aanwezigheid van Mn geeft hogere waarden. De invloed van Al is gering en bij aanwezigheid van Fe is de titratie moeilijk of niet uit te voeren.

Daar Ca in de NaCl-extracten op andere wijze wordt bepaald (door precipitatie met ammoniumoxalaat), komt de gehele fout bij de titratie door de aanwezigheid van storende elementen ten laste van de magnesiumcijfers. In vele gevallen zal dit praktisch van weinig betekenis zijn, maar wanneer nauwkeurige cijfers voor het magnesiumgehalte worden verlangd is afscheiding van de storende elementen noodzakelijk.

Uitvoering van de methode.

25 g luchtdroge grond mengt men met 150 g met zoutzuur gezuiverd glaszand of zilverzand en brengt dit in een percolatiebuis (lengte 50 cm, diameter 28 mm). Het puntvormig uitgetrokken onderende van de buis sluit men van binnen af door er een propje nat filtreerpapier vrij vast in te drukken. Op dit propje brengt men een schepje van het zand, daarop het grond-zand-mengsel en hierop nog een schepje zand. Gepercoleerd wordt met één liter 0.5 N NaCl-oplossing.

Gebleken is, dat het percoleren langzaam moet plaatsvinden, aangezien anders niet alle uitwisselbare Ca- en Mg-ionen worden uitgewisseld. Bij te snelle percolatie vindt men voor genoemde uitwisselbare basen waarden, die lager zijn dan die verkregen volgens de oude methode van Hissink⁸⁾. Teneinde de percolatiesnelheid te kunnen regelen is het gewenst het puntvormige uiteinde van de buis te voorzien van een stukje gummislang met een klemkraantje. Het percolaat wordt aangevuld tot één liter.

Van dit percolaat wordt aan 200 ml in een beker-glas 5 ml van een NH_4Cl -oplossing van 10 %, enige

Tabel II.

| toegevoegd aan 5 ml 0.1 N Ca + 2 ml 0.1 N Mg | 0.1 N complexon in ml | | | | | |
|---|-----------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------|--------------|
| | geen KCN | 5 ml KCN van 5 % | 10 ml KCN van 5 % | na behandeling met broomwater | | |
| | | | | geen KCN | 5 ml KCN | 10 ml KCN |
| 4 mg ZnO (als ZnSO ₄) | 8.04 | 7.20 | 6.99 | | | |
| 2 mg Mn ₂ O ₃ (als MnSO ₄) | 7.50 | | 7.49 | | | |
| 2 mg Al ₂ O ₃ (als K.Al.sulf.) | 7.11 | | 7.00 | | | |
| 3.4 mg Fe ₂ O ₃ (als FeCl ₃) | 7.45 ¹⁾ | | 6.94 ¹⁾ | | | |
| 2 mg ZnO + 2 mg Mn ₂ O ₃ + 1 mg Al ₂ O ₃ + 0.8 mg Fe ₂ O ₃ | 8.46 ¹⁾ | 7.05 ¹⁾ | 7.62 ¹⁾ | 6.97 | 7.01 | 6.98 |

¹⁾ De kleuromslag bij de titratie is slecht te zien.
Invloed van Zn, Mn, Al en Fe bij de complexometrische titratie van Ca en Mg met en zonder toevoegen van KCN en na behandeling met broomwater in ammoniakaal milieu.

ml broomwater en NH₄OH tot flink alkalische reactie toegevoegd. Daarna wordt enige minuten gekookt tot het neerslag zich behoorlijk heeft afgescheiden. Het meestal zeer geringe neerslag wordt afgefiltreerd en uitgewassen met heet water. Het filtraat wordt verwarmd tot koken; Ca wordt neergeslagen met 5 ml hete verzadigde ammoniumoxalaat-oplossing. Men laat enige tijd op een klein vlammetje staan en daarna minstens een uur op een kokend waterbad.

Het neerslag filtreert men af over een glasfilterkroesje 63aG4 (Jena) en wast men met warm water uit. Het kroesje brengt men terug in het bekerglas waarin het Ca werd neergeslagen. Het calciumoxalaat wordt in 80 ml 2 N H₂SO₄ opgelost en heet getitreerd met 0.1 N KMnO₄-oplossing.

Het filtraat van de Ca-afscheiding vangt men op in een bekerglas van 500 ml en brengt de vloeistof op ongeveer 200 ml. Aan de tot kamertemperatuur afgekoelde vloeistof voegt men achtereenvolgens toe 10 ml KCN-oplossing van 5 %, 25 ml soda-buffer (80 g waterdrij Na₂CO₃ in een liter) en 12 druppels indicatoroplossing. De vloeistof krijgt een rode kleur. Daarna laat men direct de complexon-III-oplossing toevoelen tot de kleur in zuiver blauw omslaat.

Ter controle kan men ook de som van Ca en Mg bepalen door eveneens in 200 ml van het percolaat de complexometrische titratie te verrichten in het filtraat, verkregen na de behandeling met broomwater.

Als titervloeistof wordt gebruikt 0.1 N complexon-III-oplossing, bevattende 18.605 g per liter. Daar het zout hygroscopisch is wordt bijna 19 g afgewogen. De titer van deze oplossing is met calciumcarbonaat p.a. onder toevoeging van enig magnesiumcomplexon of met MgSO₄ · 7 H₂O p.a. te controleren.

De indicator-vloeistof bereidt men het best door 0.5 g eriochroomzwart T met 4.5 g zoutzure hydroxylamine onder zacht verwarmen in 100 ml aethylalcohol op te lossen (Sijderius¹²⁾). Zij is minstens een paar maanden houdbaar.

Zoals reeds is opgemerkt, kan het Ca-gehalte in het NaCl-percolaat ook direct met de complexon-III-oplossing door titratie bepaald worden door als indicator de kleurstof murexide te gebruiken. Het murexide wordt gewoonlijk in de vorm van een verzadigde oplossing in water gebruikt. Deze oplossing is evenwel niet houdbaar en moet telkens vers bereid worden. Daarom kan men beter gebruik maken van een mengsel van 200 mg murexide en 100 g NaCl, dat in een mortier tot een fijn poeder is gewreven (Sijderius¹²⁾).

Aan 100 ml van het NaCl-percolaat, waaraan zoveel sterke NaOH is toegevoegd, dat de pH ten minste 12 is (1 ml 4 N NaOH is voldoende), voegt men ongeveer 50 mg van het indicatormengsel toe. De kleur van de

te titreren vloeistof wordt dan zalmkleurig rood. Zonder deze te verwarmen laat men direct de complexon-oplossing toevoelen, totdat de kleur in blauw-violet omslaat en verder toevoegen geen verandering van de kleur meer geeft. Dit omslagpunt is na enige oefening vrij scherp te bepalen. Ook bij gebruik van murexide heeft men last van storende invloeden.

Koolzurekalkhoudende gronden.

Bij gronden, die CaCO₃ bevatten, lost bij de percolatie met een NaCl-oplossing ook iets hiervan op, zodat het gehalte aan uitwisselbaar Ca geringer is dan het gehalte aan Ca, dat in het percolaat gevonden wordt. Door Hissink⁵⁾ is aangenomen, dat bij extractie van twee liters in de tweede liter evenveel Ca van het CaCO₃ in oplossing gaat als in de eerste liter, maar geen uitwisselbaar Ca meer. Aftrekken van het gehalte aan Ca in de tweede liter aanwezig van dat in de eerste liter zou het gehalte aan uitwisselbaar Ca geven. Door de wetenschappelijke afdeling van de Noord-oostpolderwerken te Kampen wordt de alkaliteit van het eerste literpercolaat bepaald. Aangenomen wordt, dat deze alkaliteit afkomstig is van de CaCO₃, die in het NaCl-percolaat is opgelost. Is deze onderstelling juist, dan moet het gehalte aan CaCO₃ in de met NaCl extraheerde grond plus het gehalte aan CaCO₃ in het eerste liter-extract uit de alkaliteit berekend, gelijk zijn aan het CaCO₃-gehalte van de oorspronkelijke grond.

Om dit na te gaan is van de oorspronkelijke grond van enkele monsters het CaCO₃-gehalte bepaald volgens de methode Schollenberger⁸⁾.

Van enkele grondmonsters met verschillende gehalten aan CaCO₃ werd het carbonaatgehalte bepaald van de oorspronkelijke luchtdroge monsters zowel als van de met NaCl op een filter gepercoleerde monsters. Deze laatste werden niet van te voren gedroogd. In de percolaten werd de alkaliteit bepaald door titratie met 0.1 N zwavelzuur met methyloranje als indicator. Bij omrekening van de alkaliteit op CaCO₃ bleek altijd iets minder te worden gevonden dan bij het berekenen van het verlies aan CaCO₃ uit het verschil tussen de gehalten van de oorspronkelijke en de met NaCl gepercoleerde grond. De alkaliteit geeft iets te lage verliezen aan CaCO₃ aan, waardoor de gehalten aan uitwisselbaar Ca iets te hoog uitvallen. Bij een ruimere verhouding tussen grond en NaCl-oplossing wordt de fout groter. Bij een percolatie van 25 g grond met één liter 0.5 N NaCl, zoals door ons bij de bepaling van het uitwisselbaar Ca wordt gebruikt, is de fout van weinig betekenis. Bij deze verhouding is het dus wel toelaatbaar de in het NaCl-percolaat opgeloste CaCO₃ berekend uit de alkaliteit, in rekening te brengen.

Naarmate de grond meer CaCO₃ bevat, is de alkali-

teit in het percolaat groter. Dit is het geval tot ongeveer 3 % CaCO_3 . Bij hogere gehalten neemt de alkaliteit praktisch niet meer toe. Bij 3 % CaCO_3 bedraagt de alkaliteit ongeveer 0,75 milligramaequivalenten per liter, d.i. 84 mg CaO per 100 g grond. De hoeveelheid CaCO_3 , die in het percolaat oplost, zal afhankelijk zijn van de fijnheid van het CaCO_3 , dus bij eenzelfde CaCO_3 -gehalte iets kunnen variëren.

Het is gebleken, dat NaCl-percolaten van gronden, die volgens de Scheibler-methode geen CaCO_3 bevatten en een pH-waarde beneden 7 bezitten, toch nog een te titreren alkaliteit hebben. Vooral wanneer deze percolaten door humaten meer of minder bruin gekleurd zijn, kan een vrij aanzienlijke alkaliteit gevonden worden. In deze gevallen kan de pH-waarde van de grond soms wel ongeveer 5,6 bedragen. Bij deze lage pH-waarden moet de alkaliteit vrij zeker aan de aanwezigheid van humaten en silicaten in de percolaten worden toegeschreven. Daarom geven wij er de voorkeur aan bij gronden met een pH-waarde beneden 6,5 de in de NaCl-percolaten gevonden alkaliteit niet in rekening te brengen.

De alkaliteit wordt door ons op de volgende wijze bepaald. Aan 200 ml van het NaCl-percolaat worden 5 druppels van een mengindicator (gelijke delen methylrood en broomkresolgroen, die elk 1 g per liter aethylalcohol 96 % bevatten) toegevoegd. Uit een buret laat men vervolgens 1 ml 0,1 N H_2SO_4 toevoelen. Is de vloeistof nog groen, dan moet meer zwavelzuur worden toegevoegd tot de kleur van de oplossing flink rood is. Men kookt 1 minuut om alle koolzuur uit de oplossing te verwijderen. Na afkoelen titreert men de overmaat zuur terug met 0,1 N NaOH-oplossing. De omslag van rood naar groen is zeer scherp. Deze omslag is scherper dan wanneer in het NaCl-extract de alkaliteit direct, zonder opkoken, met 0,1 N H_2SO_4 of HCl met de mengindicator bepaald wordt. De eerstgenoemde methode is dus te verkiezen.

Samenvatting.

Bij de bepaling van het uitwisselbare Ca en Mg in de grond met NaCl levert die van het Mg in vele gevallen moeilijkheden op. Het is mogelijk Mg met een complexometrische titratiemethode direct in het filtraat van de Ca-afscheiding te bepalen. Hierbij moet in plaats van de meestal gebruikte ammoniak-salmiak-buffer een soda-buffer genomen worden. Tevens kan met deze titratiemethode de som van het uitwisselbare

Ca en Mg worden bepaald. Door ook het afgescheiden Ca na oplossen in zwavelzuur met een KMnO_4 -oplossing te bepalen heeft men een controle op het gevonden Mg-gehalte.

Het principe van de complexometrische titratie-methode en de uitvoering van deze methode worden besproken, alsmede invloeden, die de titratie storen. Aangegeven wordt, dat de invloed van storende elementen kan worden opgeheven door behandeling van de NaCl-extracten met broomwater en toevoeging van een voldoende hoeveelheid KCN bij de titratie.

De complexometrische titratie wordt vergeleken met de colorimetrische druppelmethode met thiazolgeel volgens *Morgan-Venema*.

Verder wordt nog gewezen op de correctie, welke bij de bepaling van het uitwisselbare Ca in carbonaat-houdende gronden moet worden aangebracht voor het in NaCl opgeloste CaCO_3 .

Summary.

At the determination of exchangeable calcium and magnesium in the soil that of magnesium offers difficulties in many cases.

After precipitation of calcium magnesium can be titrated directly in the filtrate by means of a complexometric method. At this the usual ammonia-ammonium chloride buffer must be replaced by a soda buffer. With this method also the sum of the exchangeable calcium and magnesium can be determined. By dissolving the precipitated calcium in sulphuric acid and titrating with permanganate one has a control for the magnesium content found.

The principle and the procedure of the complexometric method are described, as well as the factors interfering with the titration. The influence of interfering elements can be neutralized by treating the soil extracts with bromine water and adding a sufficient amount of potassium cyanide at the titration.

The complexometric titration is compared with the colorimetric thiazol yellow method according to *Morgan-Venema*.

At the determination of exchangeable calcium in soils containing calcium carbonate a correction has to be made for calcium carbonate dissolved in the sodium chloride extract.

Groningen, Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O., oktober 1956.

- 1) *Berg, R.* Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin“) und seiner Derivate (1939) 28.
- 2) *Cheng, K. L.* en *Bray, R. H.* Determination of calcium and magnesium in soil and plant material. *Soil Sci.* 72, 449-458 (1951).
- 3) *Faber, J. S.* De complexometrische titratiemethode bij het onderzoek van geneesmiddelen (proefschrift 1955).
- 4) *Have, J. ten.* De bepaling van magnesium met o-oxychinoline in zoutzure grondextracten en in plantaardig materiaal. *Chem. Weekblad* 44, 721-725 (1948).
- 5) *Hissink, D. J.* Bijdragen tot de kennis van de adsorptie-verschijnselen in de bodem. *Versl. Landbk. Onderz.* 24, 144-248 (1920).
- 6) *Morgan, M. F.* The universal soil testing system. *Conn. Agr. Expt. Sta. Bull.* 392 (1937).
- 7) *Peech, M.* en *English, L.* Rapid microchemical soil tests. *Soil Sci.* 57, 167-195 (1944).

- 8) *Schollenberger, C. J.* Determination of carbonates in soil. *Soil Sci.* 30, 307-324 (1930).
- 9) *Schwarzenbach, G.* Die Komplexometrische Titration (1955) 52.
- 10) *Spek, Jac van der* en *Dekker, M.* Bepaling van het uitwisselbare magnesium, kalium en natrium in de grond volgens nieuw toegepaste analysemethoden. *Versl. Landbk. Onderz.* 44, 613-622 (1938).
- 11) *Spek, Jac van der, Have, J. ten* en *Smit, E.* Mededeling van het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O. V, (1953).
- 12) *Sijderius, R.* De titrimetrische bepaling van de totale hardheid en de kalkhardheid van water met aethyleendiaminetetraacetaat. *Chem. Weekblad* 48, 378-382 (1952).
- 13) *Venema, K. C. W.* Voorschriften voor de uitvoering van microchemische bodemanalysen door het laboratorium van de landbouwkundige afdeling van de Aziatische Handel Mij, voor Meeststoffen (Batavia 1938), roneobundel no. 1.