RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

Kalibepaling in sulfaatrijke Kalizouten,

DOOR

A. VÜRTHEIM.

(*Ingezonden* 17 *September* 1920).

Op het 11e Congres van pharmacie (1) deed VAN 'T KRUIJS een mededeeling over een vergelijking der verschillende bij het bepalen van het kaligehalte in kalizouten toegepaste methoden. Als resultaat van zijn vroeger gedane onderzoekingen over bepaling van sulfaat (2) geeft hij in overweging om bij sulfaatrijke stoffen de grootste hoeveelheid sulfaat te verwijderen met kalk. Daar bariumsulfaat, bij het neerslaan van sulfaat met bariumchloride, grootere of kleinere hoeveelheden kaliumsulfaat insluit, veroorzaakt dit bij stoffen, die sterk sulfaathoudend zijn, een aanmerkelijk verlies aan kali. De aanwezigheid van calcium in de oplossing voorkomt het meeslepen van kalium door bariumsulfaat, daar dan wel calciumzouten, doch geen kaliumzouten worden geocludeerd, zoodat bij het later verwijderen van het nog opgeloste calciumsulfaat, door middel van bariumchloride, het zich nu vormende bariumsulfaat wel calcium, doch geen kalium bevat. Verder wijst VAN 'T KRUIJS op het voordeel, dat na behandelen met kalkzouten (zoutzuur en calciumoxyde) steeds ongeveer een gelijke hoeveelheid bariumchloride noodig is, om het opgeloste gips te precipiteeren; deze hoeveelheid bedraagt voor 1 gram stof ongeveer 1,8 c.M³. bariumchlorideoplossing van 10 procent.

Sedert dien worden de monsters zwavelzure kali, welke aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht ten onderzoek worden ingezonden, steeds volgens deze methode, d.i. de z.g.n. „kalkmethode", onderzocht, waarbij als volgt gewerkt wordt: 10 gram stof wordt in een kolf van 500 c.M³. met ongeveer 300 c.M³. water en 10 c.M³. zoutzuur van 25 procent een half uur gekookt, waarna voorzichtig 10 gram kalivrij calciumoxyde wordt toegevoegd en men daarna nog

(1) Onzième Congrès international de Pharmacie.

(2) Zeitschr. f. anal. Chem. XLIX, 393 (1910) en Chem. Weekbl. 1909, 735.

209536

een half uur laat koken. Na afkoelen, bijvullen en filtreeren, wordt in 50 c.M³. van het filtraat, na aanzuren met zoutzuur, het sulfaat met bariumchlorideoplossing neergeslagen, waarna het nu sulfaatvrije filtraat op de gebruikelijke wijze met overchloorzuur of platinachloride wordt drooggedampt.

Door bijzondere omstandigheden moesten enkele monsters zwavelzurekali in een zuur medium met zoutzuur houdende bariumchlorideoplossing worden geprecipiteerd (een methode, die waarschijnlijk in de Engelsche laboratoria wordt toegepast), waarbij resultaten verkregen werden, welke vrijgoed met die der hiervoor beschreven kalkmethode overeenstemden. Hierbij werd als volgt gewerkt:

5 gram zwavelzurekali werd in een kolf van 500 c.M³. met 350 c.M³. water en 15 c.M³. sterk zoutzuur gekookt, waarna in de kolf met normaal bariumchlorideoplossing, welke per liter 50 c.M³. sterk zoutzuur bevatte, het sulfaat werd neergeslagen, waarvoor ongeveer 60 c.M³. bariumchlorideoplossing noodig waren. Na afkoelen, bijvullen en filtreeren werden 25 c.M³. filtraat met overchloorzuur drooggedampt enz.

Ten einde uit te maken of de verkregen uitkomsten misschien toevallig met die der kalkmethode overeenstemden, hebben wij in zuiver kaliumsulfaat, verkregen door herhaald omkristalliseeren en daarna smelten van het technisch zuiver zout, op verschillende wijzen het kaligehalte bepaald, en wel volgens de platina-reductie-methode van Contamine en Corenwinder (1), volgens de gewone enkelvoudige methode, dus neerslaan van het sulfaat met neutraal bariumchlorideoglossing in een kolfje van 100 c.M³. inhoud (2), volgens de boven beschreven methode met zoutzuurhoudend bariumchloride (3) en volgens de kalkmethode (4).

Het resultaat van dit onderzoek was, dat er bij het precipiteeren van het sulfaat met zoutzuurhoudend bariumchloride een aanmerkelijk verlies van kali door insluiting plaats vond, zie tabel I.

Tabel I.

Platina reductie meth. (1)	Enkelv. methode (2)	Meth. met zoutzuurh. bariumchloride. (3)	Kalkmethode. (4)
401,5 mgr. $KClO_4$	401,4 mgr. $KClO_4$	397,1 mgr. $KClO_4$	401,6 mgr. $KClO_4$
401,9 „ „	401,4 „ „	398,0 „ „	401,7 „ „

Het aantal milligrammen platina, gewogen bij de platina-reductiemethode (1), zijn ter vergelijking omgerekend op $KClO_4$.

Het bariumsulfaatneerslag, verkregen bij (3), bleek kaliumsulfaat

te bevatten; door insluiting gaat er dus bij deze methode kali verloren. De eerder gevonden overeenkomst schijnt dus een toevallige te zijn, en daarom zijn de vier boven omschreven bepalingswijzen nogmaals met een reeks handelszouten, zwavelzurekali en zwavelzure kalimagnesia (patentkali) herhaald, waarvan het resultaat in tabel II is opgenomen.

Ook hierbij zijn de gevonden milligrammen platina volgens de platina-reductie-methode, omgerekend op kaliumperchloraat.

Ook hierbij blijkt, dat, zoowel bij zwavelzurekali als bij zwavelzure kalimagnesia, methode (4), dat is de „kalkmethode", in de meeste gevallen uitkomsten geeft overeenstemmende met methode (1), dat is de platina-reductie-methode, terwijl, zoowel volgens methode (2) als volgens methode (3), een aanmerkelijk verlies aan kali valt waar te nemen.

Tabel II.

N°.	SOORT.	Platina-reductie-meth. (1) mgr. $KClO_4$.	Enkelv. meth. (2)	Meth. met zoutzuurh. barium-chloride. (3)	Kalk meth. (4)
B 23	Zwavelzurekali	333,5	329,0	331,0	332,2
„ 324	„	370,0	367,2	366,5	371,4
„ 320	„	383,9	376,8	377,8	380,8
„ 357	„	394,9	388,5	389,6	396,1
„ 258	„	369,4	365,2	364,7	369,0
„ 1588	Patentkali.	204,6	202,8	203,7	204,4
„ 1595	„	200,1	195,5	194,2	198,3
„ 1609	„	199.5	198,0	198.9	198,6
„ 1615	„	201,2	199,0	201,4	199,4
„ 1624	„	206,5	202,8	203,4	207,7

Aangezien aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht tot heden de kalkmethode niet bij patentkali wordt toegepast en er hierbij toch ook een niet te verwaarloozen verlies aan kali door insluiting optreedt, gelijk blijkt uit tabel III, waarin het resultaat van het onderzoek van een aantal monsters patentkali volgens de enkelvoudige en de kalkmethode is opnenomen, zal het noodig zijn dat in het vervolg ook het bepalen van kali in patentkali volgens de kalkmethode geschiedt.

Uitgedrukt in procenten kali bedraagt het verlies, werkende volgens de enkelvoudige methode, gemiddeld 0,7 pct. kali, uitgaande van 1 gram stof. Dat in een enkel geval dit verlies minder bedraagt, b.v. bij n°. B 2069, kan zijn oorzaak vinden in de samenstelling van de te onderzoeken stof. De meerdere of mindere mate van insluiting van kali door bariumsulfaat is afhankelijk van de hoeveelheid

gevormd bariumsulfaat; bestaat derhalve de te onderzoeken patentkali uit een mengsel van kaliumsulfaat en kieseriet (magnesiumsulfaat met 1 molekuul kristalwater), dan zal, door de moeielijke oplosbaarheid van het kieseriet er aanmerkelijk minder sulfaat in oplossing gaan, dan bij patentkali's, welke uit het dubbelzout kaliummagnesiumsulfaat of uit mengsels van kaliumsulfaat en bitterzout (magnesiumsulfaat met 7 molekulen kristalwater) bestaan.

Tabel III.

Enkelvoudige methode.			Kalkmethode.		
n°.	mgr. $KClO_4$.	pct. K_2O.	mgr. $KClO_4$	pct. K_2O.	verschil.
B 1664	389,8	26,5	403,4	27,4	+ 0,9 pct.
„ 1671	384,8	26,2	398,0	27,1	+ 0,9 „
„ 1678	382,2	26,0	398,6	27,1	+ 1,1 „
„ 1685	384,2	26,1	390,6	26,6	+ 0,5 „
„ 1686	392,0	26,7	401,2	27,3	+ 0,6 „
„ 1693	378,8	25,8	388,8	26,4	+ 0,6 „
„ 1713	389,2	26,5	400,2	27,2	+ 0,7 „
„ 2069	408,6	27,8	411,8	28,0	+ 0,2 „
„ 2070	391,8	26,6	403.6	27,4	+ 0,8 „
„ 2071	393,6	26,8	402,8	27,4	+ 0,6 „

Conclusie. Zoowel bij zwavelzurekali, als bij patentkali vindt men volgens de kalkmethode uitkomsten, die goed overenstemmen met de resultaten, verkregen met de platina-reductie-methode en die het dichtst bij de waarheid liggen. Insluiting van kali door bariumsulfaat wordt bij deze methode voorkomen.

Het verdient daarom aanbeveling, voor alle sulfaatrijke stoffen de kalkmethode toetepassen.

Die Bestimmung des Kaliums in sulfathaltigen Kaliumsalzen.

(*Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen*).

Beim Fällen von Sulfat mittels Bariumchloridlösung, enthält das sich bildende Bariumsulfat noch schwefelsaures Kalium, wodurch ein bedeutender Verlust an Kalium entsteht. Auch wenn das Fällen in saurer Lösung mit salzsaurem Bariumchlorid vor sich geht, lässt sich in dem entstandenen Bariumsulfat noch Kalium nachweisen.

Wird jedoch der grösste Teil des Sulfats mittels Kalk als Calciumsulfat gefällt, so wird der Verlust an Kalium vermieden. Ebenso wird durch das Vorhandensein des Calciumion das Mitfällen von

Kalium bein Ausscheiden des noch in Lösung befindlichen Calciumsulfats mit Bariumchlorid verhindert.

Nach dieser sogenannten Kalkmethode, erhält man, sowohl beim schwefelsauren Kalium, als auch beim schwefelsauren Kalium Magnesium, Werte, die sehr gut mit den mittels der Platin Reduktionsmethode gefunden Resultaten übereinstimmen und die der Wahrheit am nächsten liegen. Kaliumverlust wird bei dieser Methode nach Zufügung von Bariumchlorid vermieden. Die Kalkmethode kann daher bei allen sulfathaltigen Substanzen nur empfolen werden.

LIJST VAN OPSTELLEN, voorkomende in Nos. I—XXIII der **Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations.**

(Behalve de met * gemerkte zijn deze opstellen voorzien van een résumé in de Duitsche taal.)

Bemestingsleer en kennis van den grond.

No. I (1907). Proeven over de omzettingen in en de werking van stalmest.

„ II (1907). Proeven over de werking der nieuwere kunstmeststoffen, kalkstikstof, stikstofkalk en kalksalpeter.

„ III (1908). Onderzoek naar de samenstelling van ruwe Peru-guano met het oog op de eischen, welke aan deze meststof door de proefstations gesteld kunnen worden.

„ V (1909). Onderzoek naar de oorzaken der vruchtbaarheidsafname van enkele gronden in de Groningsche en Drenthsche veenkoloniën.

„ VI (1909). Scheikundig bodemonderzoek. Bijdrage tot de kennis van de binding der ammoniakstikstof door zeolitisch materiaal.

„ VII (1910). Bemestingsproeven met verschillende soorten Thomasmeel. Proeven over omzetting in en de werking van stalmest. Entproeven met bacteriëncultuur „Farmogerm".

„ VIII (1910). Over het keileem in het Nederlandsch diluvium.

„ IX (1911). Verslag over het onderzoek naar de scheikundige samenstelling der zoutlagen van de diepboring „Plantegaarde" in het jaar 1909 *.

„ X (1911). Reactieverandering van den bodem ten gevolge van plantengroei en bemesting.

„ X (1911). Proeven omtrent den invloed van eene keukenzout- en eene groenbemesting op opbrengst en samenstelling van de suikerbiet benevens de nawerking daarvan.

„ XI (1912). Enkele beschouwingen over de tot nu toe aangewende pogingen om door scheikundig onderzoek de hoeveelheid beschikbaar plantenvoedsel in bodem en meststoffen te leeren kennen, meer in 't bijzonder naar aanleiding van onderzoekingen van E. Mitscherli.

„ XI (1912). Vergelijkend onderzoek naar het gedrag van verschillende phosphaten bij voortgezette behandeling met koolzuurhoudend water (resp. met eene oplossing van citroenzuur). Eene bijdrage tot de kennis dezer stoffen als meststof.

„ XII (1912). Onderzoek naar de veranderingen, welke door plantengroei en bemesting in den bouwgrond teweeggebracht worden.

„ XII (1912). Het ontstaan van schadelijke afwijkingen in humusrijke zandgronden, als gevolg van bemesting met minerale stoffen.