CENTRAAL INSTITUUT VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK

Gestencilde Mededelingen
Jaargang 1950
no 14

EEN COLORIMETRISCHE BEPALING VAN KALIUM IN GEWASMONSTERS

door

Dr W.B. Deijs en H. Hekman

Inhoud

§ 1. Inleiding.

Een van de meest bekende methoden voor de bepaling van kalium, waarover een uitgebreide literatuur is verschenen, is wel de precipitatie van kalium met natriumcobaltnitriet. Nadat het neerslag is geisoleerd, kunnen verschillende kleurreacties worden toegepast, zowel op het aanwezige cobalt als op het nitriet, bijv. de vorming van het cobaltrhodanide, dat in een mengsel van aceton en water met een blauwe kleur oplost. Verscheidene auteurs wijzen er op, dat de samenstelling van het met natriumcobaltnitriet gevormde neerslag sterk afhankelijk is van de omstandigheden, waaronder het wordt gevormd, zoals: de concentratie van het reagens, de wijze van precipiteren, de zuurgraad van het milieu, de temperatuur en de natrium-concentratie in de oplossing. De verhouding K : Na in het neerslag kan, afhankelijk van verschillende factoren, varieren van $K_2Na\ Co(NO_2)_6$ tot $KNa_2\ Co(NO_2)_6$. Alle onderzoekers leggen er dan ook de nadruk op, dat men steeds onder dezelfde omstandigheden dient te werken. Verder wordt ook aanbevolen om in zwak zuur milieu te werken, daar men dan de maximale hoeveelheid neerslag verkrijgt. In verband hiermede merkt men ook op, dat de oplosbaarheid van het neerslag in verschillende wasvloeistoffen niet onbelangrijk is, zodat ook dit punt de aandacht verdient.

Over de storing van vreemde ionen is men het in de literatuur niet eens. Ionen als Ca, Ba, Mg, Na, PO_4 zouden volgens sommige auteurs niet, volgens andere wel storend werken. Het NH_4 ion stoort wel, zodat dit ion zeker dient te worden verwijderd. Ter verkrijging van een neerslag met de meest constante samenstelling wordt de toevoeging van een grote overmaat aan Na ionen aanbevolen.

Verschillende van de genoemde punten zijn door ons onderzocht, waarbij wij in hoofdzaak werkten volgens een voorschrift, dat ons werd verstrekt door de Directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht. Voor de toezending van dit voorschrift zeggen wij ook op deze plaats gaarne dank. Ons werd om kritiek gevraagd; onze onderzoekingen geven geen aanleiding daartoe. Wel is het voorschrift op grond van onze ervaringen op enkele punten van ondergeschikte aard gewijzigd (zie § 10).

Hoewel wij voor de volledige werkwijze verwijzen naar § 10, is het nodig de gevolgde methode voor het bepalen van ijklijnpunten reeds hier in het kort te vermelden.

Een bekende hoeveelheid kalium (steeds uitgedrukt als K_2O), opgelost in 2 ml water, werd in een centrifugebuisje van 20 ml met 3 ml van het cobalt-reagens (oplossing van natriumcobaltnitriet) bij kamertemperatuur neergeslagen. Het neerslag werd na een nacht staan bij ca. 0°C afgecentrifugeerd en tweemaal uitgewassen. Het verkregen K-Na-cobaltnitriet werd in 0,5 ml HCl 8 n opgelost; daarna werd achtereenvolgens 1 ml pyrophosphaat-oplossing en 1 ml rhodaanammonium-oplossing toegevoegd en aangevuld met aceton-water mengsel (2 + 1) tot 20 ml. De kleur werd gemeten bij 625 mμ met een Beckman-spectrophotometer.

§ 2. De meting van het absorptie-spectrum van de oplossing van cobaltrhodonide en de bepaling van ijklijnen.

a. Het absorptie-spectrum.

Om na te gaan bij welke golflengte de maximale absorp-

tie optrad werden de optische dichtheden van een volgens § 1 gekleurde oplossing bij verschillende golflengten gemeten met de Beckman-spectrophotometer. De oplossing bevatte 500γ K_2O. Gemeten werd t.o.v. een blanco-oplossing, die was verkregen door in een centrifuge-buisje zonder cobaltreagens 0,5 ml HCl 8 n, 1 ml pyrophosphaatoplossing, 1 ml rhodaanammoniumoplossing met aceton-water mengsel aan te vullen tot 20 ml.

In fig. 1 zijn de optische dichtheden uitgezet tegen de golflengten. De grafiek vertoont een maximale absorptie bij 625 mμ. (Wanneer in het vervolg niet anders wordt vermeld, zijn de metingen verricht met een Beckman-spectrophotometer bij 625 mμ, spleetwijdte 0,08 mm, bandbreedte 4,5 mμ, in cuvettes van 1 cm.)

b. De ijklijnen.

Voor hoeveelheden van 100 tot 1000γ kalium werden ijklijnpunten bepaald volgens het voorschrift in § 1 met een vers bereid cobaltreagens (zie § 3). De ijklijnpunten voor de Beckman-spectrophotometer (625 mμ) zijn samengevat in tabel I. De gemiddelden der gevonden waarden zijn uitgezet in fig. 2 (lijn A).

Tevens werden ijklijnpunten bepaald met behulp van een Ilford filter nr. 607 (cuvette 1 cm). Dit filter vertoont een maximale transmissie bij 600 mμ. In fig. 2 is lijn B de verkregen ijklijn voor het Ilford filter. De bijbehorende optische dichtheden zijn in tabel II opgenomen.

Tabel I (Beckman)

Hoeveelheid K_2O in γ	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Optische dichtheden	0,090	0,188	0,292	0,403	0,506	0,617	0,694	0,810	0,883	0,995
	0,111	0,206	0,313	0,406	0,513	0,606	0,697	0,833	0,921	1,022
	0,105	0,205	-	0,405	0,504	0,588	0,726	0,814	0,895	1,020
	0,101	0,231	0,302	0,409	-	0,620	0,717	0,815	0,886	-
	0,095	0,197	0,291	0,396	0,485	0,606	0,718	0,796	0,909	0,999
	0,109	0,215	0,309	0,409	0,513	0,597	0,724	0,818	0,932	1,027
	0,086	0,200	0,300	0,407	0,516	0,601	0,720	0,809	0,909	0,999
	0,089	0,192	0,302	0,393	0,506	0,603	0,694	0,803	0,888	0,990
	0,096	0,196	0,292	0,389	0,493	0,596	0,706	0,787	0,880	0,973
Gemiddeld	0,098	0,203	0,301	0,402	0,505	0,604	0,711	0,809	0,900	1,002

Voor 100γ K_2O kan een optische dichtheid van 0,101 worden aangenomen.

Tabel II (Ilford filter nr.607)

Hoeveelheid K_2O in γ	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Optische dichtheden	0,053	0,110	0,169	0,222	0,285	0,346	0,409	0,449	0,502	0,556

Gemiddeld voor 100γ K_2O: optische dichtheid 0,056.

Voor de ijklijn met het Ilford filter is dus slechts een serie punten bepaald. Dat de door deze punten getrokken ijklijn toch juist is, wordt nog bevestigd door de cijfers, die in tabel III zijn vermeld. Hierin zijn opgenomen de verhoudingen van de optische dichtheden, bepaald met het Ilford filter en met de Beckman spetrophotometer. Uit 20 dergelijke verhoudingen kwamen wij tot een gemiddelde verhouding van 0,562, terwijl deze volgens de tabellen I en II (zie ook fig. 2) moet zijn: $\frac{0,0564}{0,1006} = 0,561$.

Tabel III

D Ilford filter / D Beckman	D Ilford filter / D Beckman
179/332 = 0,553	188/339 = 0,555
366/656 = 0,558	215/383 = 0,562
356/625 = 0,570	193/345 = 0,559
352/622 = 0,566	142/257 = 0,553
454/827 = 0,549	247/438 = 0,564
458/824 = 0,556	328/583 = 0,563
228/705 = 0,565	249/441 = 0,565
193/344 = 0,561	243/426 = 0,570
260/457 = 0,570	260/456 = 0,570
253/447 = 0,566	228/402 = 0,567

§ 3. De wijze waarop het cobalt-reagens moet worden toegevoegd.

Volgens het in § 1 genoemde voorschrift van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht voegt men het cobaltreagens aan de te onderzoeken oplossing toe door achtereenvolgens in het centrifuge-buisje te pipetteren:

1 ml bufferoplossing
1 ml oplossing van natriumnitriet
1 ml cobaltnitraatoplossing.

Voor de concentraties van deze oplossingen wordt verwezen naar § 10.

Deze werkwijze heeft het bezwaar, dat de blanco-waarde, die wordt veroorzaakt door de kalium-verontreinigingen van de genoemde reagentia, soms zeer hoog kan zijn. Bovendien bleek de spreiding van de aldus bepaalde ijklijnpunten om de te verwachten rechte lijn nogal groot te zijn (zie tabel IV). Om deze redenen werd de oplossing van natriumcobaltnitriet steeds van te voren gemaakt door gelijke volumina van bovenstaande oplossingen bijeen te voegen en gedurende een uur lucht door het mengsel te leiden. Het als verontreiniging aanwezige kalium slaat dan neer. Het neerslag kan daarna door filtreren door een filterkroes 63 AG 4 of 1 G 4 of nog beter door afcentrifugeren worden verwijderd. De blanco-bepaling met dit cobalt-reagens vertoont dan een zeer lage optische dichtheid (0,000 tot 0,026). De extinctie van de blanco was zeer veel hoger en veel minder constant, wanneer het reagens niet van te voren werd bereid. De optische dichtheden in tabel IV zijn gevonden door de kleuren te meten t.o.v. blancobepalingen, waarbij geen kalium werd toegevoegd.

Tabel IV

Hoeveelheid K (in γ K_2O)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Oplossingen afzonderlijk toegevoegd	0,107	0,256	0,354	0,457	0,638	0,693	0,793	0,886	0,967	1,046
K-vrij mengsel toegevoegd	0,108	0,206	0,313	0,406	0,508	0,597	0,712	0,824	0,908	1,021

§ 4. De houdbaarheid van het cobaltreagens.

Om na te gaan in hoeverre een volgens § 3 vers bereide oplossing van natriumcobaltnitriet houdbaar was, werd een hoeveelheid van dit reagens in een bruine fles in het donker bij kamertemperatuur bewaard. Na respectievelijk 3, 7 en 15 dagen staan, werd met dit mengsel een serie ijklijnen bepaald volgens de methode in §§ 1 en 2. De resultaten zijn in tabel V vermeld.

Tabel V

γ K_2O	Co-mengsel vers	Co-mengsel na 3 dagen	Co-mengsel na 7 dagen	Co-mengsel na 15 dagen
	Optische dichtheden t.o.v. blanco gemeten			
100	0,108	0,090	0,087	0,102
200	0,206	0,188	0,180	0,200
300	0,313	0,292	0,272	0,297
400	0,406	0,403	0,377	0,396
500	0,508	0,504	0,469	0,497
600	0,597	0,617	0,582	0,594
700	0,712	0,694	0,681	0,714
800	0,824	0,810	0,776	0,793
900	0,908	0,884	0,888	0,893
1000	1,021	0,995	0,978	0,997
D gemiddeld voor 100 γ K_2O	0,102	0,100	0,096	0,100

Men ziet, dat de gemiddelde optische dichtheden voor 100 γ K_2O, berekend door de tien waarnemingen van een kolom op te tellen en door 55 te delen, onderling practisch niet verschillen. Uit de tabel kan in elk geval worden afgeleid, dat het reagens ten minste drie dagen houdbaar is, wanneer het in het donker in een gesloten fles bewaard wordt bij kamertemperatuur.

Een analoge proef werd verricht met een Co-mengsel, dat respectievelijk 1 dag en 5 dagen in een geopende fles in daglicht bij kamertemperatuur werd bewaard.

Tabel VI

γK_2O	Co-mengsel vers	Co-mengsel na 1 dag in het licht	Co-mengsel na 5 dagen in het licht
	Optische dichtheden t.o.v. blanco		
100	0,108	0,095	
200	0,206	0,185	0,177
300	0,313	0,291	
400	0,406	0,386	0,405
500	0,508	0,491	
600	0,597	0,587	0,546
700	0,712	0,685	
800	0,824	0,792	0,773
900	0,908	0,856	
1000	1,021	0,957	0,956
D gemiddeld voor 100 γK_2O	0,102	0,097	0,095

De in tabel VI vermelde resultaten tonen aan, dat het bewaren van het Co-reagens open in het licht niet zo gunstig is als het bewaren in het donker in een gesloten fles, hoewel ook de afwijkingen in tabel VI niet bijzonder groot zijn.

Opm. Bij deze proeven werden de oplossingen, die de neerslagen van K.cobaltnitriet bevatten, voor het centrifugeren gedurende een nacht bij ca.0°C bewaard (zie § 1 en § 10).

§ 5. De verandering van de samenstelling van het neerslag van K-Na-cobaltnitriet.

Volgens het in § 1 genoemde voorschrift moeten de met het Co-reagens gevormde neerslagen gedurende een nacht bij ca. 0°C bewaard worden. Het was interessant om te weten, of de samenstelling van het neerslag bij kortere bewaartijden veel van dat na een bewaartijd van een nacht zou afwijken. Daarom bewaarden wij bij enige series proeven de oplossingen, waarin het kalium was neergeslagen met vers bereid Na-Cobaltreagens, voor het centrifugeren:

a. bij ca. 0°C gedurende 40 min. en $1\frac{3}{4}$ uur in een ijskast;
b. bij kamertemperatuur gedurende $\frac{1}{2}$ uur, $1\frac{1}{2}$ uur (bij diffuus daglicht) en gedurende een nacht.

De resultaten vergeleken wij met de cijfers voor 1 nacht staan bij ca. 0°C.

De resultaten voor a. zijn vermeld in tabel VII, die voor b. in tabel VIII. De kleuren werden ontwikkeld volgens §§ 1 en 2.

Tabel VII

γK_2O	Neerslag 1 nacht bewaard bij 0°C	Neerslag 40 min. bewaard bij 0°C	Neerslag 1¾ uur bewaard bij 0°C
	Optische dichtheden t.o.v. blanco		
100	0,108	0,095	0,109
200	0,206	0,197	0,215
300	0,313	0,291	0,309
400	0,406	0,396	0,409
500	0,508	0,485	0,513
600	0,597	0,605	0,597
700	0,712	0,718	0,724
800	0,824	0,796	0,818
900	0,904	0,909	0,932
1000	1,021	0,999	1,027
D gemiddeld voor 100 γK_2O	0,102	0,100	0,103

Tabel VIII

γK_2O	Neerslag 1 nacht staan bij 0°C	Neerslag ½ uur staan bij ±20°C	Neerslag 1½ uur staan bij ±20 C	Neerslag 1 nacht staan bij ±20°C
	Optische dichtheden t.o.v. blanco			
100	0,108	0,086	0,089	0,119
200	0,206	0,200	0,193	0,230
300	0,313	0,300	0,302	0,331
400	0,406	0,407	0,393	0,435
500	0,508	0,516	0,506	0,538
600	0,597	0,601	0,603	0,638
700	0,712	0,720	0,694	0,747
800	0,824	0,809	0,803	0,857
900	0,904	0,909	0,888	0,955
1000	1,021	0,999	0,990	1,066
D gem. voor 100 γK_2O	0,102	0,101	0,099	0,108

Uit beide tabellen blijkt, dat men na ½ uur bewaren bij 0°C reeds practisch hetzelfde neerslag heeft als na 1 nacht bewaren bij 0°C, en dat men ook bij bewaren bij ± 20°C gedurende ½ tot 1½ uur nog zo goed als hetzelfde neerslag krijgt als bij 1 nacht staan in de ijskast. Toch achten wij het raadzaam het neerslag in een ijskast tot stand te laten komen.

§ 6. Centrifugeren met en zonder AgCl.

Aangezien alle bepalingen werden gecentrifugeerd, nadat een neerslag van AgCl was gevormd (zie voorschrift § 10), werd ook nagegaan of de aanwezigheid van AgCl noodzakelijk was. Daartoe werd een serie kaliumoplossingen met een vers bereid Co-reagens neergeslagen, gedurende 1 nacht bij 0°C bewaard en gecentrifugeerd zonder AgCl. Uit tabel IX blijkt,

dat de aanwezigheid van AgCl niet noodzakelijk is.

Tabel IX

γ K_2O	Met AgCL	Zonder AgCl
	Optische dichtheden	
100	0,108	0,101
200	0,206	0,221
300	0,313	0,302
400	0,406	0,409
500	0,508	0,544
600	0,597	0,620
700	0,712	0,717
800	0,824	0,813
900	0,901	0,886
1000	1,021	1,056
D gemiddeld voor 100γ K_2O	0,102	0,104

Daar het neerslag bij het afzuigen van de bovenstaande vloeistof na centrifugeren (zie § 10) zonder een beschermend AgCl-neerslag spoediger opwervelt, werd de methode met AgCl toch steeds toegepast.

Nog zij opgemerkt, dat in de literatuur gepoederd Jenaglas als centrifugeermiddel wordt aanbevolen.

§ 7. <u>De intensiteit der kleuren in verschillende aceton-water mengsels.</u>

Volgens het voorschrift wordt de uiteindelijke kleur ontwikkeld in een aceton-water mengsel van 2 volume delen aceton + 1 volume deel water. Daar het van belang was te weten of afwijkingen van deze verhouding van invloed zijn op de intensiteit der kleuren, werden metingen verricht in aceton-water mengsels van varierende samenstelling. De resultaten zijn in tabel X vermeld.

Tabel X

A volume delen aceton + B volume delen water		100γ K_2O	500γ K_2O	1000γ K_2O
A	B	Optische dichtheden t.o.v.blanco		
0	10	0,000	0,000	0,000
1	9	0,000	0,000	0,000
2	8	0,000	0,008	0,019
3	7	0,016	0,090	0,191
4	6	0,057	0,349	0,706
5	5	0,068	0,428	0,914
6	4	0,069	0,447	0,921
7	3	0,086	0,471	0,959
8	2	0,088	0,492	0,959

Figuur 3 geeft het verloop der intensiteiten aan. Kromme A behoort bij het kleurverloop met 100 γ K_2O, kromme B bij het verloop met 500 γ K_2O en kromme C bij dat met 1000 γ K_2O.

Bij 9 volume delen aceton + 1 volume deel water trad een troebeling op; met aceton zonder water ontstond een zwaar neerslag.

Uit de figuur blijkt, dat een kleine verandering in de samenstelling van het in het voorschrift gebruikte aceton-water mengsel (6,67 vol. delen aceton + 3,33 vol. delen water) op de intensiteit van de kleur practisch van geen invloed is.

§ 8. De stabiliteit der kleuren tijdens het bewaren.

Reeds bij het opnemen van het absorptiespectrum werd geconstateerd, dat voor de oplossingen na resp. 2 en 6½ uren na het begin der metingen nog nagenoeg dezelfde transmissie werd gevonden. In tabel XI worden de optische dichtheden vergeleken direct na de bereiding van de oplossingen en na 16½ uren bewaren in het donker. Uit de resultaten volgt, dat de kleuren ten minste gedurende 16½ uren constant blijven.

Tabel XI

nr. v.d.proef	D (direct na de bereiding)	D (na 16½ uren staan in het donker)
1	0,296	0,299
2	0,580	0,583
3	0,308	0,312
4	0,585	0,587
5	0,310	0,316
6	0,597	0,597
7	0,292	0,292
8	0,292	0,294
9	0,572	0,575
10	0,569	0,572

§ 9. Ionenstoringen.

Het is zonder meer duidelijk, dat het NH_4 ion zal storen. Dit is door ons niet verder nagegaan; wel daarentegen de eventuele storing van de voornaamste ionen, die in een plantenas kunnen voorkomen, n.l.
Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, PO_4^{---}, NO_3^-, SO_4^{--} en Cl^-. Wij gingen daarbij als volgt te werk.

Eerst werd 2 g Na_2HPO_4, 3 g $Ca(NO_3)_2$, 3,5 g Na_2SO_4 en 3 g $MgCl_2$ met zo weinig mogelijk zoutzuur opgelost in 100 ml water. Van deze oplossing werd 1 resp. 2 ml met een oplossing van 15 resp. 30 mg K_2O verdund met water tot 100 ml. Wij verkregen aldus een oplossing van een "synthetische as", die per 100 ml naast 15 of 30 mg K_2O nog bevatte: 20 resp. 40 mg Na_2HPO_4, 30 resp. 60 mg $Ca(NO_3)_2$, 35 resp. 70 mg Na_2SO_4 en 30 resp. 60 mg $MgCl_2$. De concentraties der ionen zijn dan ruimschoots van de orde van grootte van de concentraties, die men kan verwachten, wanneer 1 gram van een monster gedroogd gras wordt verast en verder verwerkt. De bepaling werd geheel

volgens het voorschrift (§ 10) uitgevoerd in 2 ml van de verkregen oplossing. Op grond van de resultaten, vermeld in tabel XII, kan men bij de analyse van gewasmonsters een storing door de genoemde ionen verwaarlozen.

Tabel XII

Hoeveelheid K_2O (in γ)	Zonder toevoeging van "synthetische as"	Na toevoeging van "synth.as"	
		enkele hoeveelheid	dubbele hoeveelh.
300	0,296	0,292	0,292
600	0,580	0,579	0,575

§ 10. Het voorschrift voor de bepaling van kalium in gewasmonsters.

Benodigde reagentia.

Zoutzuur 25 %.
Zoutzuur 8 n.
0,1 grammol. NaCl per liter.
0,05 grammol. $AgNO_3$ per liter.

Cobalt reagens. Voor de bereiding van dit reagens maakt men de volgende oplossingen.

a) 250 g $Co(NO_3)_2.6\ H_2O$ per liter.
b) Een buffermengsel: 520 gram natriumacetaat en 200 ml ijsazijn per liter.
c) 500 g $NaNO_2$ per liter.

Men mengt gelijke volumina van de oplossingen a, b en c en leidt gedurende 1 uur lucht door het mengsel. Daarna verwijdert men het neerslag door centrifugeren (10 min. bij 3000 - 3500 toeren). Dit reagens kan in een gesloten fles in het donker ten minste 3 dagen worden bewaard.

Wasvloeistof. 10 g natriumacetaat en 10 ml ijsazijn per liter.

Natriumpyrophosphaat (verzadigde oplossing, één dag houdbaar)

Rhodaanammonium. 600 g NH_4CNS in water oplossen tot 1000 ml. Men vermijde bij het maken van deze oplossing sporen ijzer (hoornen spatel gebruiken).

Aceton-water mengsel. In 1 volume deel water worden 2 volume delen aceton gegoten, daarna goed mengen.

De voorbewerking.

1 gram van het luchtdroge gewasmonster wordt verast bij 500°C in een porceleinen kroesje. De as wordt daarna op een waterbad afgerookt met 5 à 6 druppels zoutzuur 25 %. Daarna voegt men 8 druppels (ca. 0,4 ml) zoutzuur 25 % toe en spoelt de inhoud van het kroesje na 10 min. over in een maatkolfje van 100 ml, vult aan, mengt en filtreert.

Het neerslaan van kalium.

Van het filtraat pipetteert men 2 ml in een op 20 ml geijkt centrifuge-buisje, voegt 3 ml cobaltreagens toe en mengt de inhoud. Laat gedurende een nacht staan in een ijskast bij ca. 0°C.

Het centrifugeren.

Vóór het centrifugeren voegt men 5 druppels NaCl oplossing en 3 druppels $AgNO_3$ oplossing toe. Daarna wordt gedurende 6 minuten bij 3000 - 3500 toeren per min. gecentrifugeerd en de bovenstaande vloeistof afgezogen. Vervolgens voegt men 2 ml wasvloeistof toe, wervelt met een dun roerstaafje het neerslag op en spoelt het staafje af met 3 ml wasvloeistof. Daarna voegt men 3 druppels NaCl oplossing en 1 druppel $AgNO_3$

oplossing toe en centrifugeert weer gedurende 6 min. Men zuigt de bovenstaande vloeistof weer af. Dan wordt nogmaals 2 ml wasvloeistof toegevoegd, het neerslag opgewerveld, het roerstaafje afgespoeld met 3 ml wasvloeistof en (nu zonder nieuw AgCl-neerslag) gedurende 6 min. gecentrifugeerd. Tenslotte zuigt men de bovenstaande vloeistof af.

Opmerkingen.

1. De centrifuge moet symmetrisch worden belast.

2. Voor het afzuigen van de vloeistof kan met succes gebruik worden gemaakt van een wasflesje, dat aan een vacuumleiding is verbonden en voorzien is van een slang van ca. 50 cm lengte met een omgebogen, aan de punt uitgetrokken buisje van ca. 20 cm lengte.

De colorimetrie.

Men voegt aan het neerslag in het buisje 0,5 ml HCl (8n) toe. Het buisje wordt gedurende 15 min. in een kokend waterbad geplaatst. Daarna koelt men de oplossing af in een koud waterbad en voegt achtereenvolgens 1 ml pyrophosphaatoplossing en 1 ml rhodaanammonium-oplossing toe. Men schudt de vloeistof, vult daarna tot 20 ml aan met aceton-water mengsel en mengt opnieuw (omschudden). Het buisje wordt gesloten met een kurk om verdamping van aceton te voorkomen.

De optische dichtheid wordt t.o.v. een blanco gemeten:

1. Met een Beckman-spectrophotometer bij 625 mμ in een cuvette van 1 cm (spleetwijdte 0,08 mm).

2. Of met een Ilford filter nr. 607 in een cuvette van 1 cm.

De blanco-bepaling.

In plaats van 2 ml van de asoplossing gaat men uit van 2 ml water en past daarop het volledige voorschrift toe. Bij gebruik van K-vrij gemaakt Co-reagens is deze blanco zeer laag (optische dichtheid 0,000 - 0,026). Zonder een fout van betekenis te maken, kan men ook meten t.o.v. een blanco, waarbij men in een centrifuge-buisje uitsluitend met 0,5 ml HCl (8n) de kleurreactie met pyrophosphaat, ammoniumrhodanide en aceton-water mengsel toepast. In dit geval gebruikt men dus geen cobaltreagens.

De berekening.

De ijklijnen, die gelden voor de Beckman-spectrophotometer en het Ilford filter nr. 607 zijn beide recht met een meetbereik (uitgedrukt in optische dichtheden) van:

a) Voor de Beckman-spectrophotometer van 0,000 tot ten minste 1,010.
b) Voor het Ilford filter van 0,000 tot ten minste 0,560.

Voorts geldt, dat de optische dichtheid voor 100γ = 0,1 mg K_2O de volgende waarde heeft:

a) Voor de Beckman-spectrophotometer: D = 0,101.
b) Voor het Ilford filter D = 0,056.

Indien een monster geheel volgens het voorschrift wordt geanalyseerd, vindt men:

a) $\frac{x}{0,101}$ x 0,5 % K_2O (x = optische dichtheid, bepaald met de Beckman-spectrophotometer)

b) $\frac{y}{0,056}$ x 0,5 % K_2O (y = optische dichtheid, bepaald met het Ilford filter nr. 607)

Contrôle.

1e. Met behulp van een standaard monster, waarvan het gehalte aan K_2O bekend is.
2e. Met 2 ml van een standaardoplossing, die b.v. 250 γ K_2O per ml bevat. De optische dichtheid moet dan zijn 0,485 à 0,525 (Beckman) of 0,270 à 0,290 (Ilford filter).

De bereiding van de standaardoplossing.

Men lost ~~6,766~~ 7,914 g KCl p.a. (gegloeid bij 450 - 500°C), overeenkomende met 5,000 g K_2O, in gedestilleerd water op in een maatkolfje tot 1000 ml.

1 ml van deze oplossing bevat dus 5 mg K_2O. Van deze oplossing leidt men een serie standaardoplossingen af door resp. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 en 10 ml met gedestilleerd water te verdunnen tot 100 ml. Wanneer men 2 ml van deze oplossingen in centrifugebuisjes pipetteert, heeft men resp. 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 en 1000 γ K_2O in bewerking. Men kan dan de ijklijnpunten volgens het voorschrift bepalen.

OPMERKING. Wanneer men naast elkaar Mg, Ca, Na en K moet bepalen, kan men het voorschrift, vermeld in CILO stencil no. S 756 (1950) toepassen, waarbij dan voor de bepaling van kalium 2 ml van het in dat voorschrift vermelde filtraat A, of 2 ml van het 10 x verdunde filtraat B in bewerking worden genomen.

§ 11. Is de verwijdering van NH_4 ionen na de verassing nodig?

Wanneer men vreest, dat na de verassing nog NH_4 ionen aanwezig zijn, kunnen deze als volgt worden verwijdert. Voor de toevoeging van Cobalt-reagens maakt men de 2 ml as-oplossing alkalisch ten opzichte van phenolphtaleine met natronloog en laat het buisje in een kokend waterbad staan, totdat alle eventueel aanwezige ammoniak verdreven is. Ook in de literatuur wordt een dergelijke bewerking soms nodig geacht.

Deze bewerking achten wij overbodig. Moeilijk kan worden aangenomen, dat na een verassing bij 450 - 550°C gedurende ca. 1½ uur nog ammonium zouten aanwezig zijn! Om dit na te gaan, werden NH_4Cl en $(NH_4)_2SO_4$ in een moffeloven geplaatst bij verschillende temperaturen. Ook werd uitgegloeid KCl op dezelfde manier verhit. Uit tabel XIII volgt, dat ammoniumzouten snel vervluchtigen en dat KCl de verhitting bij het verassen zonder verlies doorstaat.

Tabel XIII

	Temperatuur	Duur v.d. verhitting	Gewicht na het gloeien
147,4 mg KCl	550-560°C	1½ uur	147,3
150 mg NH_4Cl	475-500°C	1 uur	nihil
150 mg $(NH_4)_2SO_4$	475-500°C	½ uur	nihil

Het behoeft o.i. geen verwondering te wekken, dat wij dezelfde resultaten vonden, wanneer de behandeling met loog al of niet werd toegepast.

§ 12. De toetsing van het voorschrift.

Ter contrôle van de methode werd resp. 1 g en 2 g van een monster gedroogd gras geanalyseerd volgens het voorschrift, dat in § 10 uitvoerig werd gegeven. Zoals uit onderstaande cijfers blijkt, werd voor 2 gram inderdaad hetzelfde resultaat gevonden als wanneer men uitging van 1 gram.

In bewerking	Opt.dichtheid	% K_2O
1 gram	0,322; 0,339	1,68
2 gram	0,656	1,66

Verder werden aan 1 gram van het monster bekende percentages K_2O toegevoegd; deze hoeveelheden K_2O werden volledig teruggevonden

Tabel XIV

In bewerking:	Opt.dichtheid:	% K_2O
1 gram van het monster	0,322; 0,339	1,68
1 gram van het monster + 15 mg (1,5 %) K_2O	0,625; 0,622	3,16
1 gram van het monster + 25 mg (2,5 %) K_2O	0,827; 0,824	4,18

§ 13. Samenvatting en conclusies.

Onderzocht werd de bepaling van kalium met natriumcobaltnitriet. In het verkregen neerslag werd het cobalt colorimetrisch bepaald als cobaltrhodanide.

Uit de onderzoekingen bleek:
a) dat het reagens (een gebufferde oplossing van Na-cobaltnitriet) lange tijd houdbaar is;
b) dat het neerslag van kalium-natriumcobaltnitriet zich vrij snel volledig vormt;
c) dat de samenstelling van dit neerslag, mits bij Ca 0°C bewaard, slechts zeer langzaam verandert;
d) dat het gebruik van een centrifugeer-middel niet essentieel is, doch uit technisch oogpunt wel moet worden aanbevolen;
e) dat geringe wijzigingen van de samenstelling van het aceton-water mengsel slechts van zeer geringe invloed zijn op de colorimetrie;
f) dat van de voornaamste in een gewasmonster voorkomende ionen geen storing te duchten is.
g) dat de bereide kleuren gedurende lange tijd stabiel blijven;
h) dat na een verassing bij ca. 500°C geen NH_4 ionen meer aanwezig zijn.

§ 14. Literatuur.

Als uitgangspunt voor dit onderzoek diende een voorschrift voor de bepaling van kalium, dat door de Directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht welwillend aan ons werd afgestaan.

Voorts werd geraadpleegd:

1) F.D.Snell and C.T.Snell, Colorimetric methods of analysis, D.van Nostrand Comp., New York 1949.

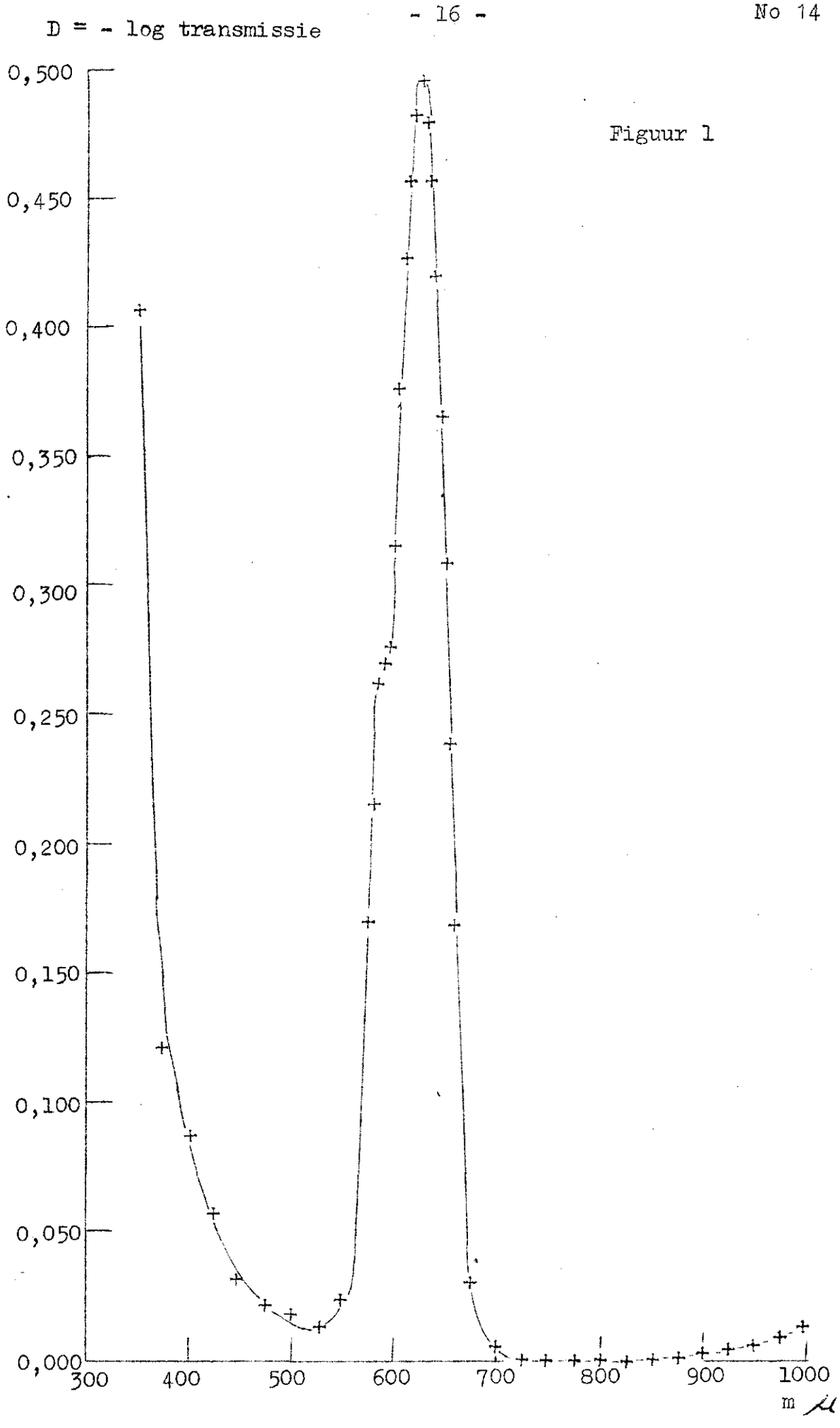
2) E.B.Sandell, Colorimetric determination of traces of metals, Interscience publishers, New York 1944.

3) C.S.Piper, Soil and Plant analysis, Adelaide 1950.

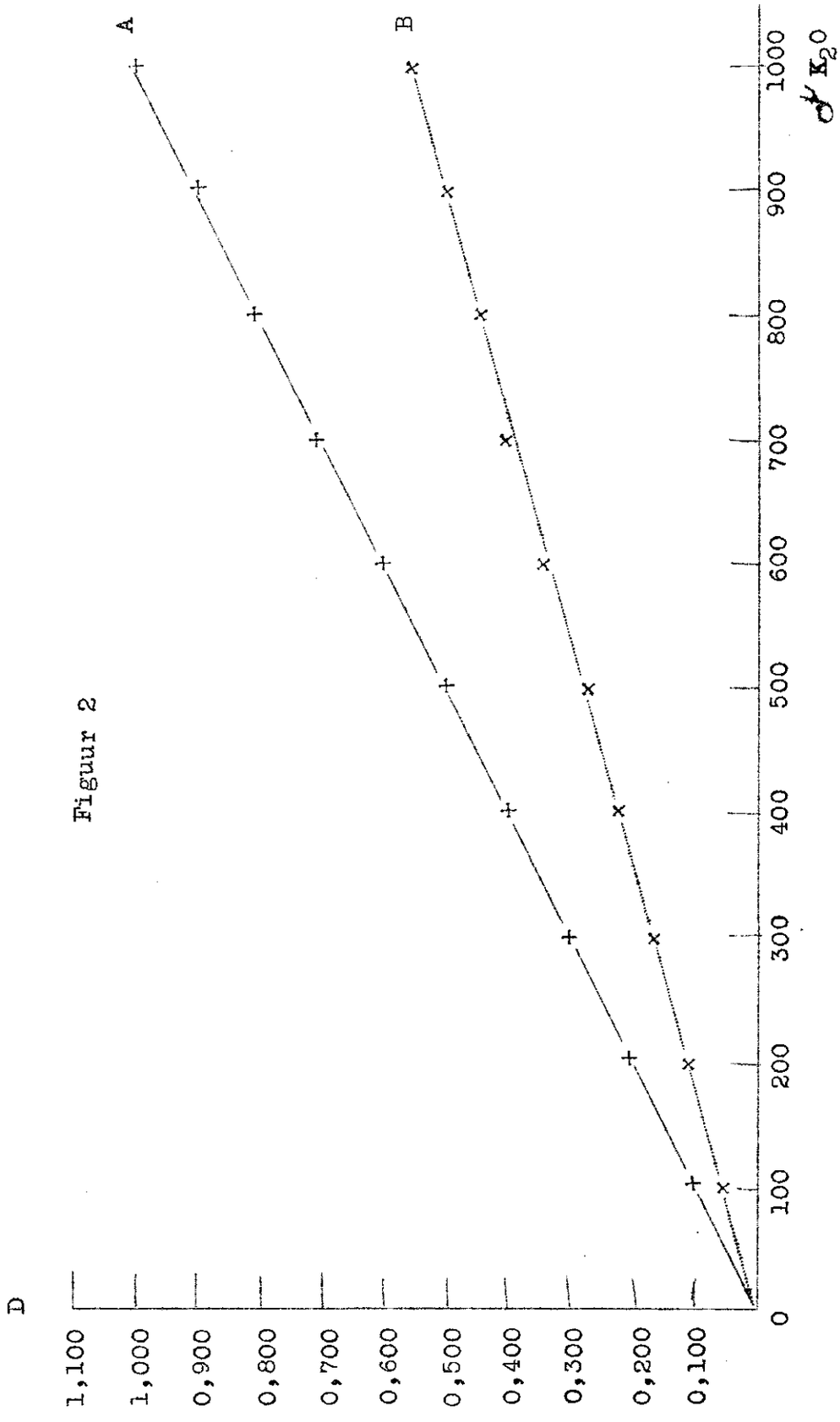
4) J.ten Have, De bepaling van kalium in grond en plantaardig materiaal volgens de cobaltnitrietmethode, Chem. Weekblad 34 (1948) p. 484 - 488.

5) F.A.Uhl, Die Bestimmung kleiner Kalimengen mit einfachen Mitteln,Z.f.Anal. Chem. 123 (1942) p. 322 - 333.

nr. S 757
100 ex.

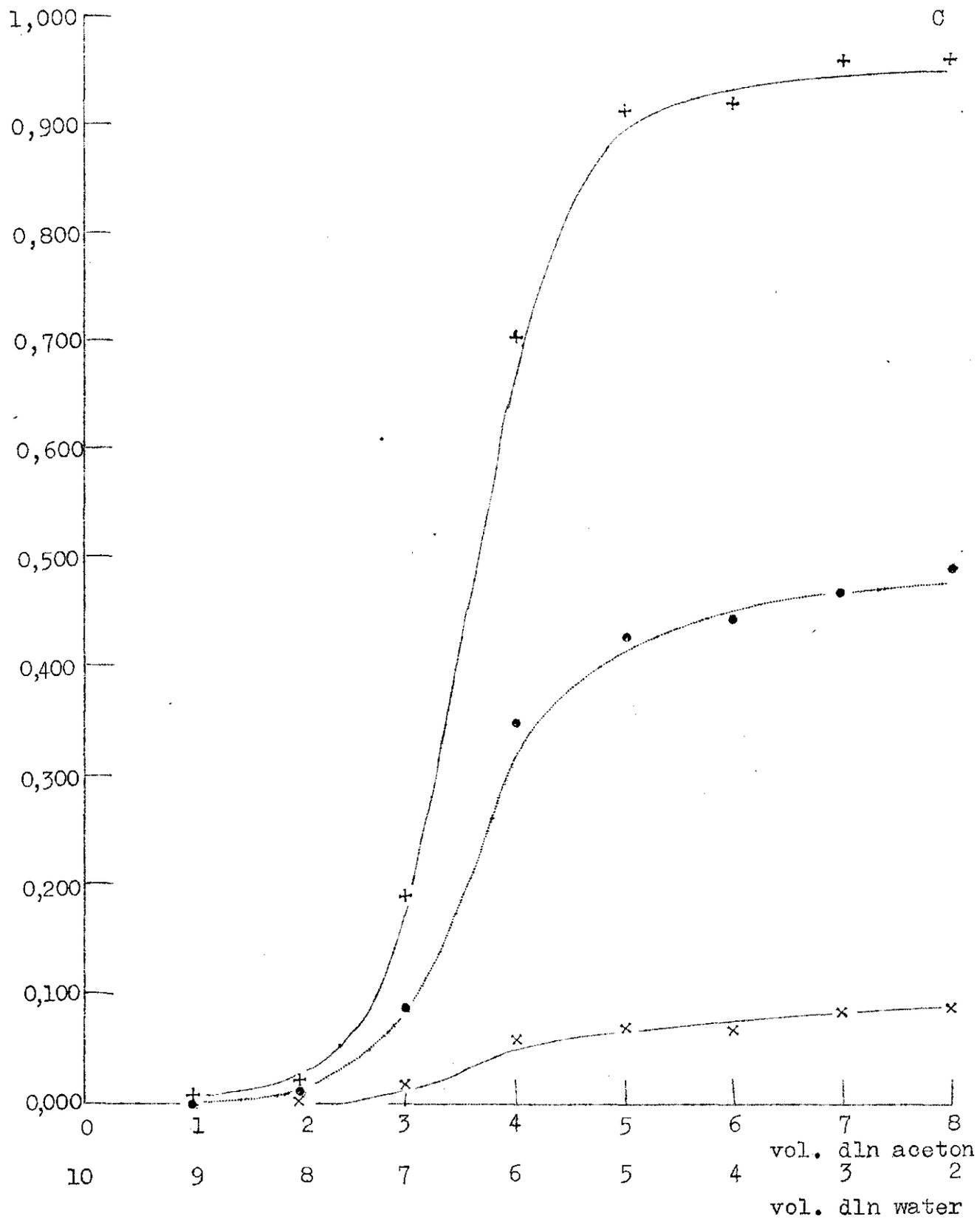

D = - log transmissie
0,500
0,450
0,400
0,350
0,300
0,250
0,200
0,150
0,100
0,050
0,000
300
400
500
600
700
800
900
1000
m μ

Figuur 1


D
1,100
1,000
0,900
0,800
0,700
0,600
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
γ K2O
A
B

Figuur 2

Figuur 3


D
C
1,000
0,900
0,800
0,700
0,600
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
0,000
0
1
2
3
4
5
6
7
8
vol. dln aceton
10
9
8
7
6
5
4
3
2
vol. dln water