Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk
A
2
P
89

ROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS, TE NAALDWIJK.

Analyses voor grondonderzoek.

door:
Proefstation.

Naaldwijk.

223923a

2516
A/2
P
89

PROEFSTATION
VOOR DE
GROENTEN en FRUITTEELT onder GLAS
NAALDWIJK

INHOUD.

Het ontsluiten der grond	1
a. met koud water.	1
b. behandeling met CO_2-houdend water.	1
c. behandeling met koud gec. HCl	2
d. behandeling met heet gec. HCl	2
e. behandeling met gec. H_2SO_4	3
f. behandeling met HF	3
Vochtbepaling	4
Chemisch gebonden water	4
Humus door gloeiverlies	4
Humus door reductievermogen	5
pH-bepaling	5
Droogrest	6
Carbonaat-gehalte	6
Bepaling zuur door titratie	7
Chloriden als NaCl	7 + 8.
Jodiden	9
Zwavel en sulfaat	10
Stikstof	11
a. totaal stikstof.	11
b. ammoniakstikstof	11
c. nitraatstikstof	12
d. organisch gebonden stikstof	12
Ferrozouten	13
Koper en lood	14
Zink	15
Katalytische kracht	15
Analyseschema van het HCl extract sub. c.	16 + 17.
Fosfor in 1 % Citroenzuur	18 + 19.
Totaal P_2O_5 volgens Lorenz	21 + 21a.
Water oplosbaar fosforzuur	22
Opmerking fosforbepalingen	23
SiO_2-, Ca-, Mg-, SiO_2-bepaling, bep. met acetaatscheiding	24
Ca-bepaling	25
Mg-bepaling	26
Gecombineerde SiO_2 - CaO - MgO - K_2O - Na_2O	27
Na-bepaling volgens Kahane	28 + 29.
Bepaling van Fe en Al volgens de exinmethode	30 + 31.
Slibanalyse	32
Kaliumbepaling	33 + 34.
Kaliumbepaling (grond)	35.

0-0-0-0-0

ONTSLUITEN VAN DE GROND.

a. Behandeling met koud water.

500 g luchtdroge grond worden met 1000 cc water (verminderd met het bij 105 ° C. ontwijkende vocht) 2 dagen geschud. Na bezinken de vloeistof afhevelen en deze vervolgens filtreeren. Het filtraat wordt hierna het "waterig extract" genoemd.

Bij deze behandeling gaan naast eenige humusachtige bestanddeelen vnl. in oplossing Chloriden, Sulfaten en Nitraten van Ca- Mg- K en Na.

b. Behandeling met CO_2 houdend water.

1500 cc ged. H_2O worden met CO_2 verzadigd en tot 6000 cc verdund.

1500 g grond worden met 6000 cc water dat voor 1/4 verzadigd is met CO_2 in een goed sluitende stopflesch 3 dagen geschud. Men laat bezinken, giet 2/3 van de vloeistof (= 1000 g grond) zoo helder mogelijk af en filtreert deze oplossing door een dubbel filter, waarbij men de trechter afdekt met een horlogeglas.

Een deel van het filtraat dampt men in een platina schaal in en droogt bij 125 ° C en weegt.

Hieruit berekent men het totaal gewicht van de stof die in de oplossing gegaan is. Na gloeien en herhaalde malen voorzichtig nagloeien met $(NH_4)_2CO_3$ vindt men het gewicht van de minerale stof die in oplossing zijn gegaan.

Deze gloeirest kan ook voor de verdere bepaling als uitgang dienen.

c. Behandeling met koud gec. HCl.

As-vrij, want as beïnvloedt PO_4 bep.

750 g grond worden met 1500 cc 25 % as-vrij HCl 48 uur bij kamertemperatuur geschud. Bij aanwezigheid van veel carbonaat meer HCl nemen, zóó, dat na inwerking op de carbonaten op 1 gew. dl. luchtdroge grond steeds 2 vol. dl n 25 % HCl aanwezig zijn.

Men dekanteert 1000 cc (= 500 g grond), dampt in op het waterbad onder toevoegen van een weinig HNO_3 ($Fe^{\cdot\cdot}$ —— $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ en oxyd, van de organische bestanddeelen) tot droog en dampt herhaalde malen met HCl droog ter afscheiding van SiO_2. De droogrest neemt men op, verd. HCl, vult aan tot 1000 cc, filtreert (SiO_2) en bepaalt in het filtraat in 3 porties:

1. Fe, Al, Mn, Ca en Mg-zouten
2. SO_4 en Alkaliën
3. Phosphaat

} Zie blz. e.v.

Het zoutzure extract.

d. Behandeling met heet gec. HCl.

150 g grond wordt in 750 cc erlemeyer bedeeld met 300 cc 30 % HCl (j. 1.15) en onder voortdurend omschudden tot koken verhit en aan een terugvloeikoeler gedurende 1 uur gekookt. Na afkoelen overgespoeld in een liter maatkolf en aangevuld.

Na filtreeren legt men een bepaald volume van het filtraat voor en analyseert als sub. c.

e. Behandeling met gec. H_2SO_4.

De onopl. rest van sub d. wordt na drogen gewogen en hiervan een deel gebruikt ter ontsluiting met gec. H_2SO_4, waarvoor het monster in een Pt-schaal met gec. H_2SO_4 tot een dunne brij wordt aangeroerd waarna het H_2SO_4 op kleine vlam wordt uitgedreven. Dit herhaalt men nog 2 x.
Het residu wordt met HCl enkele malen drooggedampt, gedroogd, met HCl-houdend water opgenomen en gefiltreerd. In het filtraat worden Al - Fe, Ca, Mg, K en Na bepaald als sub. c. In het residu bevinden zich SiO_2, zand en Silicaten.
Door koken met Na_2CO_3 wordt het opgesloten kiezelzuur in oplossing gebracht, zoodat in het residu nog kwartszand en silicaten aanwezig zijn. Dit residu wordt na drogen en verasschen van het filter gewogen in een Agaath-mortier verwreven.
Een deel hiervan dient ter ontsluiting met HF.

f. Behandeling met HF.

Men brengt een afgewogen hoeveelheid residu sub. e. in een Pt-schaal, bevochtigt met water en overgiet hierna met Gec. HF. Men laat 2 - 3 dagen staan en roert van tijd tot tijd met een Pt-spatel om, totdat de massa brijachtig geworden is. Vervolgens wordt het gevormde SiF_4 op het waterbad uitgedreven en tot droog ingedampt, enkele druppels gec. H_2SO_4 toegevoegd en afgedampt op een kleine vlam. Het residu wordt in HCl-houdend water opgenomen en gekookt, wanneer niet alles oplost, filtreert men en behandelt het residu opnieuw met HF.
In de vereenigde filtraten worden Al - Ca - Mg - K en Na bepaald als sub. e.

VOCHTBEPALING.

10 g (luchtdroge) grond worden 2 uur gedroogd bij 100 - 105 ° C.

CHEMISCH GEBONDEN WATER.

Deze bepaling is niet zonder bedenkingen.

10 g grond werden gedroogd bij 140 ° C. waarbij men aanneemt dat het vocht + het chemisch gebonden water verdwijnt en er met de organische stoffen niets gebeurt. (Bij veengrond en andere humusrijke gronden is dit laatste zeker niet het geval).

Vervolgens gloeit men en enkele malen zwak nagloeien met $(NH_4)_2CO_3$.

Men heeft dus:

a. Vocht.

b. Vocht + Chemisch gebonden water.

c. Gloeiverlies door organische stof.

HUMUSBEPALING DOOR GLOEIVERLIES.

10 g grond (2 uur bij 105 ° C. gedroogd) wordt 2 uur gegloeid in een moffeloven, waarvan de toptemperatuur 1000 ° C. is.

Hierbij verbrandt alle organische stof, alle chemisch gebonden water vervluchtigt, $CaCO_3$ —— $CaO + CO_2$., en sulfiden ontleden.

Het gloeiverlies wordt als "humus" aangerekend waarbij een correctie aangebracht wordt voor:

1. $\underset{100}{CaCO_3}$ —— $\underset{56}{CaO} + \underset{44}{CO_2}$. Dus in mindering te brengen 44 % van het $CaCO_3$ %.

Bij gronden met meer dan 1/2 % $CaCO_3$ eerst voorbehandelen met verdund HNO_3 —— $Ca(NO_3)_2$.

2. Bij kleigronden wordt 6 % van het klei % in mindering gebracht.

3. Bij humusarme gronden kan men het chemisch gebonden water in mindering brengen.

4. Correctie voor NaCl en/of sulfide.

HUMUSBEPALING DOOR REDUCTIEVERMOGEN.

OXYDATIE MET 0.1 N K MnO_4 VOLGENS ISCHTSCHERREKOW.

500 mg fijngewreven grond wordt in een erlenmeyer van 300 cc bedeeld met 100 cc 0.1 N K MnO_4 en 10 cc N H_2SO_4 en goed omgeschud.
De erlenmeyer wordt met ingeplaatste thermometer op een goed kokend waterbad geplaatst. Nu wordt te rekenen vanaf het tijdstip, waarop de kolf een temperatuur van 90 ° C bereikt heeft nog 50 minuten op het waterbad verwarmd. Hierbij wordt de kolf elke 10 minuten krachtig omgeschud. Na toevoeging van 20 cc H_2SO_4 1 : 10 en 50 cc 0.2 N $(COOH)_2$ wordt zachtjes opgekookt tot al het bruinsteen verdwenen is.
Na afkoeling op ± 70 ° C wordt de overmaat $(COOH)_2$ met 0.1 N K MnO_4 teruggetitreerd.
Bij de berekening houdt men aan:

19.44 cc 0.1 N $KMnO_4$ = 0.01 g Humus.
1.00 cc 0.1 N $KMnO_4$ = 0.5144 mg Humus.
1.00 cc 0.1 N $KMnO_4$ = 0.10288 % Humus.

PH-BEPALING.

Men laat 20 g grond met 50 cc ged. H_2O één nacht overstaan en bepaalt van deze suspensie met de chinhydron-electrode de pH.

DROOGREST.

Algeheele zoutconcentratie van de grond.

In het waterig extract, verkregen door 30 g grond met 150 cc water te bedeelen en 18 uur te laten staan, wordt na filtreeren de weerstand gemeten van de "Philoscoop" (speciale uitvoering van de brug van Wheatstone).

Er is proefondervindelijk een verband gevonden tusschen "Geleidingsvermogen" en de "droogrest". Men kan dus uit de gevonden weerstand in tabellen de droogrest opzoeken. Oorspronkelijk werd de droogrest bepaald door 100 cc van het waterig extract (filtraat) in te dampen in een porceleinen schaal op het waterbad en te drogen bij 105 ° C. Het gevonden gewicht is de droogrest.

CARBONAATGEHALTE.

De bepaling wordt verricht volgens Passon of Scheibler of met behulp van het apparaat van Geissler. Bij Passon en Scheibler doet men enkele bepalingen met 1g0 mg $CaCO_3$ p.a. 180 mg $BaCO_3$ = 1.8 m grol = 1.8 x 22.2 cm^3 CO_2 = 40 cc CO_2 van 0 ° C. en 760 mm Hg. Hieruit berekent men de factor om de aflezing van het apparaat om te rekenen op cm^3 van 0 ° C. 760 m M Hg. Uit de berekende volumina's van de monsters berekent men tenslotte het % $CaCO_3$ van het monster.

Tabel 1.

Weerstand - Glosirest.

met de Philoscoop.

(dompelcel factor 2 .10).

W 18 °	Zand + klei	Veen	W 18 °	Zand + klei	Veen	Temperatuur correctie factor v/d Weerstand.	
						° C.	factor
10500	0.02	0.03	414	0.51	0.60	15	0.911
7000	0.03	0.04	397	0.53	0.62	15½	0.925
5250	0.04	0.05	381	0.56	0.65	16	0.938
4200	0.05	0.06	366	0.58	0.68	16½	0.951
3500	0.06	0.07	353	0.60	0.70	17	0.968
3000	0.07	0.08	340	0.62	0.73	17½	0.984
2625	0.08	0.09	330	0.64	0.75	18	1 .000
2400	0.09	0.80	320	0.66	0.78	18½	1.014
2100	0.10	0.12	310	0.68	0.80	19	1.031
1905	0.11	0.13	300	0.70	0.83	19½	1.045
1750	0.12	0.14	290	0.72	0.86	20	1.059
1588	0.13	0.16	280	0.75	0.89	20½	1.072
1500	0.14	0.17	270	0.78	0.92	21	1.068
1361	0.16	0.18	260	0.81	0.95	21½	1.098
1235	0.17	0.20	250	0.84	0.99	22	1.109
1190	0.18	0.21	240	0.87	1.03	22½	1.122
1059	0.20	0.23	230	0.91	1.08	23	1.132
953	0.22	0.26	220	0.95	1.13	23½	1.143
865	0.24	0.29	210	1.00	1.18	24	1.154
793	0.27	0.31	200	1.05	1.24	24½	1.162
732	0.29	0.34	190	1.11	1.31	25	1.171
680	0.31	0.36	180	1.17	1.38	25½	1.180
635	0.33	0.39	170	1.24	1.46	26	1.187
595	0.36	0.42	160	1.31	1.55	26½	1.196
560	0.38	0.44	150	1.40	1.65	27	1.204
529	0.40	0.47	140	1.5 0	1.77	27½	1.211
501	0.42	0.49	130	1.64	1.91	28	1.219
476	0.44	0.52	120	1.75	2.07		
454	0.47	0.55	110	1.92	2.25		
423	0.49	0.57	100	210	248		

Bepaling totaal zuur door titratie.(Methode Daikuhara).

100 gram grond worden met 250 cc N KCl-oplossing (neutraal t.o.v. P.P/) 1 uur geschud.

Na bezinken wordt 125 cc helder afgeheveld (gefiltreerd) opgekookt om het CO_2 uit te drijven en na afkoelen getitreerd met $\frac{N}{10}$ NaOH op P.P.

Stel het verbruik y_1 cc $\frac{N}{10}$ NaOH.

Bij het residu in de schudflesch voegt men weer 125 cc N KCl-oplossing en schudt weer 1 uur, enz. Stel het verbruik y_2 cc $\frac{N}{10}$ NaOH.

Bij onderzoekingen is gebleken dat de afname van de zuuruitwisseling regelmatig afneemt.

Daikuhara berekent het totaalzuur-gehalte van den grond uit de navolgende formule. $S = 2 (y_1 + \frac{A_1}{1 - K})$.

Hierin is y_1, de waarde van de eerste titratie $A_1 = y_2 - \frac{y_1}{2}$; k is een constante en is het quotient uit A_2 en A_1, A_3 en A_2 enz. meestal 0.85. Meestal is de totale aciditeit 3 + 3.5 x grooter dan de waarde, gevonden uit de eerste titratie.

Bij benadering vindt dus het totaal zuur door de eerste titratie y_1, te vermenigvuldigen met 3 + 3.5

CHLORIDEN ALS NaCl.

a. In een waterig extract als bij de droogrest bepaalt men volgens Volhard in 25 cc van het filtraat het Cl, 5 cc 0.05 N $AgNO_3$ is meestal ruim voldoende overmaat.

   Het gevonden Cl wordt als NaCl berekend.

   $CaSO_4$ toevoegen om een helder filtraat te krijgen en de humuskleur wegoxydeeren met H_2O_2 30 %.

b. 300 g grond bedeelt met zooveel water dat in aanmerking genomen de vochtigheid van de grond de totale hoeveelheid 900 cc bedraagt. Onder herhaald omschudden laat men 48 uur staan, filtreert 450 cc af en dampt dit filtraat onder toevoeging van wat Na_2CO_3 in tot 200 cc en

hierin titrimetrisch of gewichtsanal. het Cl'.

Bevat de grond veel organische stof, dan voegt men wat $KMnO_4$ toe, kookt op, filtreert en bepaalt in het filtraat het CL' na aanzuren met HNO_3 gravimetrisch.

JODIDEN.

Met water gaan slechts geringe hoeveelheden Anorg. gebonden in oplossing. Met KCl-oplossing meer, echter ook onvolledig n.l. een deel van de organisch gebonden.

Volgens Köhler (Zeitschrift f. angew. Ch. 42.192 1929) gaat men als volgt te werk.

25 g grond worden in een ijzeren kroes met een K_2CO_3-oplossing van bekende sterkte goed doordrenkt, zoodat nog een laagje vloeistof boven blijft staan.

Men dampt voorzichtig droog onder voortdurend omroeren met een N_D-spatel, waarbij men zorg moet dragen dat de massa niet samenklontert, zoo noodig met een agaatspatel fijnwrijven en nu verder verhitten, totdat de bodem van den kroes zwak roodgloeiend is.

Na afkoelen (in afgedekte kroes) bedeeld men met ged. water, verwarmt zachtjes en dekanteert. Dit herhaalt men 2 - 3 maal en filtreert ten slotte af.

In de verzamelde filtraten bepaalt men het Jodium volgens de methode von Fellenberg. Het filtraat wordt aangezuurd met H_2SO_4 en de Jodzuurzouten gereduceerd met een waterige H_2SO_3-oplossing. Vervolgens oxydeert met het KJ met $NaNO_3$-oplossing en schudt het afgescheiden J_2 met chloroform uit. Het J_2 wordt colorimetrisch bepaald. De standaardstoffen worden met K J gemaakt waarbij evenveel water, $NaNO_3$-oplossing en $CHCl_3$ gebruikt worden.

Bij grootere hoeveelheden kan men het J % beter titrimetrisch bepalen. Hiertoe oxydeert men met Br_2-water, kookt het Br_2 uit, afkoelen, K J toevoegen en na aanzuren met enkele druppels verd. H_2SO_4 titreert men het afgeschéiden J met 1 / 100 N Na_2SO_3.

Men brengt een correctie aan voor de titratie van een zelfde hoeveelheid K J. Opgeven als mg J' per g grond.

Zwavel en Sulfaat.

In 100 cc filtraat van het waterig extract, zooals bij de droogrest, wordt na aanzuren met HCl het sulfaat met $BaCl_2$ als $BaSO_4$ neergeslagen. Hierbij vindt men alleen de als sulfaat aanwezige zwavel. Colloïdaal opgeloste humus wordt met H_2SO_4-vrij H_2O_2 30 % weggeoxydeerd.
Om een indruk te krijgen van de zwavel in sulfide vorm aanwezig (b.v. Ca_f en FeS) gloeit men 20 g met water geëxtraheerde gronden met $KNaCO_3$ + KNO_3 + MgO. Na afkoelen neemt men de massa in water op, voegt Br_2 water toe om eventueel sulfiet ___ sulfaat te oxydeeren, kookt zachtjes, vervolgens wordt de overmaat Br_2 na HCl toevoegen uitgekookt en na filtreeren het SO_4 met $BaCl_2$ neergeslagen. Deze methode is echter niet goed bruikbaar wanneer groote hoeveelheden gips aanwezig zijn.

STIKSTOF a. TOTAAL STIKSTOF.

Bij afwezigheid van salpeterzuur wordt de totaal N volgens Kjeldahl bepaald. Van Humus- en Veengrond legt men 1 - 2 g voor, van humusachtige zandgrond 2 - 5 g en van gemiddelde bouwgrond 5 - 10 g.
Toev. b.v. 8 g Seleenmengsel of 1 g Hg of K_2SO_4 en 20 - 25 cc gec. H_2SO_4.
Overdestilleeren na verdunnen en alkalisch maken in overmaat $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.
Bij aanwezigheid van HNO_3 dan bezigt men de methode Jodlbauer.
Deze methode berust op het feit dat, het uit de nitraten door H_2SO_4 vrijgemaakte HNO_3 aan phenol gebonden wordt, zoodat geen stikstofverliezen optreden. Het nitrophenol wordt met behulp van Zn-stof gereduceerd tot Amidophenol dat door koken met H_2SO_4 omgezet wordt in $(NH_4)_2SO_4$.
Phenolzwavelzuur is 40 g Phenol in 1 liter gec. H_2SO_4.
Men destrueert met 20 cc phenol-H_2SO_4, nadat men onder voortdurend afkoelen 2 - 3 g Zn-stof heeft toegevoegd, totdat de vloeistof helder is.

b. AMMONIAK STIKSTOF.

Ammoniak stikstof komt over het algemeen weinig voor in de grond.
100 g grond worden bedeeld met 500 cc water waarin 5 g uitgegloeid MgO fijn verdeeld is en hiervan 200 cc op een zandbad overgedestilleerd in overmaat $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.
De resultaten kunnen te hoog uitvallen, aangezien sommige organische N-verbindingen onder deze omstandigheden ontleden.

c. NITRAAT STIKSTOF.

1000 g luchtdroge grond wordt overgoten met 2000 cc water (inbegrepen het vocht %). Onder herhaald omschudden laat men 48 uur staan, filtreert de heldere vloeistof en dampt 1000 cc filtraat onder toevoegen van wat Na_2CO_3 in tot een klein volume.
Is veel humus aanwezig dan kookt men de vloeistof met kalkmelk op, filtreert, slaat de overmaat $Ca(OH)_2$ met CO_2 neer (niet te lang inleiden ___ $Ca(HCO_3)_2$!!) filtreert weer en bepaalt in dit filtraat het NO_3 volgens Ulsch of Schlösing.

Methode Ulsch.

Voeg toe 5 g (Fe-poeder) gereduceerd in H_2 -stroom en vervolgens 10 cc H_2SO_4 (1 : 2). Men verwarmt zachtjes tot begin van koken en kookt 2 - 3 minuten door. Afkoelen en overspoelen in destillatiekolf. NaOH toevoegen en destilleeren.

d. Organisch gebonden stikstof.

Totaal Stikstof - Ammoniak Stikstof +.

Nitraatstikstof - Organische gebonden N.

FERROZOUTEN.

Qualitatief.

De grond wordt in CO_2 atmosfeer uitgetrokken met één van de volgende extractiemiddelen: Water, verd. Azijnzuur, koud en warm HCl, H_2SO_4, neutn tartraat opl. enz. en in die oplossing op $Fe^{\cdot\cdot}$ gereageerd d.m.v. $K_3Fe(CN)_6$

Quantitatief.

10 g grond worden in een maatkolfje van ± 250 cc met lange hals gebracht en CO_2 ingeleid om de luchtzuurstof te verdrijven. Vervolgens wordt 100 cc H_2SO_4 (1 : 3) toegevoegd en de kolf met een Bunsens' ventiel of nog beter met een Contat's ventiel gesloten.

Men verhit onder vaak omschudden 2 uur opeen waterblad, laat afkoelen, vult aan met uitgekookt, met H_2SO_4 aangezuurd water tot de merkstreep en mengt de inhoud. Men laat de kolf afgesloten staan totdat de onopgeloste grond volledig bezonken is, dan pipetteert men een bepaald deel van de helderevloeistof en titreert deze met $\frac{N}{10}$ $KMnO_4$, waar bij men een eerste roode kleur, die enkele seconden blijft, als eindpunt aanhoudt.

Bij grond met een hoog humus % kan deze methode makkelijk te hooge uitkomsten geven, omdat de opgeloste organische stof reeds in de koude door MnO_4 geoxydeerd wordt.

KOPER EN LOOD.

Aan 250 cc van het zoutzure extract (sub. d) voegt men 30 cc 20 % HCl toe en leidt bij 70 ° C. H_2S in (flinke overmaat).
Men filtreert snel, zoodat de overmaat H_2S nog niet volledig ontweken is of ontleed, wascht het neerslag met H_2S houdend water uit (filtraat bewaren) en droogt. Men gloeit het neerslag, lost weer in koningswater op, dampt droog, neemt op in 4 N HCl en slaat nogmaals met H_2S neer.
(Indien weinig of geen Zn aanwezig is deze tweede bewerking overbodig).
Men filtreert (en dit erquant. bijvoegen!) en neemt op in verdunde HNO_3, wascht uit en voegt dan dit filtraat een geringe overmaat gec. H_2SO_4 toe, dampt in totdat H_2SO_4 nevels gaan ontwijken. Na afkoelen, verdunt men en voegt 1/3 van het volume aan alcohol 96 % toe.
Na bezinken filtreert men het $PbSO_4$ af, wascht uit met H_2SO_4, houdende 50 % alcohol, droogt en gloeit, waarna zwak nagegloeid met een druppel gec. $HgSO_4$. Men weegt als $PbSO_4$.

In het filtraat van het $PbSO_4$ bepaalt men het Cu door de oplossing te verhitten tot koken (alcohol verdrijven), waarna men het Cu d.m.v. KOH neerslaat. Het neerslag van CUO wordt afgefiltreerd, met heet water uitgewasschen, gedroogd en gegloeid.
Men weegt als CuO.

ZINK.

De twee vereenigde filtraten van het H_2S neerslag wordt opgekookt.(H_2S). Men neutraliseert de overmaat zuur voor het grootste deel met NH_4OH en slaat nu het $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ neer met Na-acetaat en filtreert. In het warme filtraat leidt men H_2S en laat de vloeistof afgesloten 12 uur onder H_2S atmosfeer staan. Men filtreert en wascht uit met H_2S-houdend water. Bevat het ZnS nog sporen Fe, dan lost men het op in warm verd. HCl, kookt en voegt overmaat NH_4OH toe na toevoegen van een weinig $KCCO_3$ waarbij $Fe(OH)_3$ neerslaat en het Zn complex in oplossing blijft. Men filtreert, wascht uit met NH_4OH houdend water. Het filtraat dampt men in tot een kleiner volume, zuurt aan met azijnzuur en slaat als ZnS neer zooals boven. Het ZnS lost men op in zoo weinig mogelijk HCl, oxydeert weer, voegt NaOH toe tot bijna neutraal, dus nog zwak zuur, en slaat nu met $NaCO_3$ het Zn als $ZnCO_3$ neer, waarna men zoolang kookt totdat de overmaat CO_2 ontweken is. (H_2CO_3 houdt $ZnCO_3$ in oplossing). Vervolgens filtreert men, wascht uit met heet water, droogt, gloeit en weegt als ZnO.

Katalytische Kracht.

Men laat op 5 g grond 20 cc 3 % H_2O_2 1 - 2 uur inwerken en meet de ontwikkelde O_2.

De katalytische kracht wordt door fermenten veroorzaakt en houdt verband met het Humusgehalte (volgens König) resp. organische bestanddeelen van den grond.

Analyse schema van het HClYcontract sub. c.

Men deelt het filtraat van het HCl extract sub. c. in drie porties.

I. Fe, Al, Mn, Ca en Mg.

Fe en Al-zouten neerslaan met Na-acetaat als basisch acetaat eventueel fosfaat, los neerslag op in H_2SO_4, deel,oplossing in tweeën, sla in de ééne helft Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 neer en bepaal in de andere helft na reductie het Fe oxydimetrisch met $KMnO_4$. Uit het verschil van het bovengevonden Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 en het nu gevonden Fe_2O_3 + P_2O_5, dit laatste is te berekenen (III); vindt men het % Al_2O_3. Uit het azijnzure filtraat slaat men het Mn door Cl_2 als MnO_2 neer. Los het MnO_2 op in HCl, verdun met water en voegt ($NH_4)_2CO_3$ toe tot verzadiging ___ $MnCO_3$, filtreer af, droog en gloei en weeg als Mn_3O_4.

Het filtraat koken (Cl_2), neutraliseer en sla Ca neer als Ca-oxalaat. In het filtraat hiervan bepaalt men Mg door toevoegen van NH_4OH, NH_4Cl en Na_2HPO_4 en wegen als $Mg_2P_2O_7$.

II.

Het zwavelzuur wordt met $BaCl_2$ als $BaSO_4$ neergeslagen. Het filtraat na toevoegen van NH_4OH + $(NH_4)_2CO_3$ verwarmt en een eventueel neerslag afgefiltreerd, en uitgewasschen met heet water tot Cl-vrij. Damp dit filtraat in Pt-schaal in tot droog. De NH_4-zouten boven de vrije vlam vervluchtigt. Na afkoelen, met water bevochtigd, oxaalzuur toegevoegd, weer drooggedampt en voorzichtig gegloeid. Hierbij gaan alle oxalaten in carbonaten over. Neem op in water, filtreer en wasch uit. Alleen Na_2CO_3 en K_2CO_3 in het filtraat. Dampt dir droog, gloei voorzichtig en weeg ___ Na_2CO_3 + K_2CO_3. Voeg H_2SO_4 toe, dampt weer droog, gloei en weeg ___ Na_2SO_4. Of men neemt de carbonaten op in water en bepaalt K als K_2PtCl_6 of als $KClO_4$.

III.

Een bepaalde hoeveelheid van het HCl-extract dampt men herhaalde malen met HNO_3 droog en neemt de droogrest tenslotte in HNO_3 op en slaat PO_4^{**} neer met ammonium Molybdaat.

Deze methode gaat alleen door wanneer de grond geen Titaan bevat.

In dat geval kookt men het HCl extract, voegt overmaat NH_4OH toe, filtreert en wascht 2 x met heet water uit.

Het filter gedroogd en Pt-kroes verascht, gegloeid en met 2 - 4 voudige hoeveelheid Soda ($KNaCO_3$) 20 minuten gesmolten.

De smelt met koud ged. water uitgeloogd totdat er 20 druppels van het filtraat op een Pt-blikje verdampt geen residu meer geven. Het filtraat wordt aangezuurd met HNO_3, totdat het eerste ontstane $Al(OH)_2$ juist weer opgelost is ($NaAlO_3$ ___ $Al(OH)_3$ ___ $Al(NO_3)_3$. Na indampen op een geschikt volume wordt dan PO_4^{***} op de gewone wijze bepaald.

Tabel II.

Phosphorzuurbepaling. Toevoegen vast Citroenzuur aan $CaCO_3$ houdende grond

$CaCO_3$ HCl %	g citr.z.	$CaCO_3$ HCl %	g citr.z.	$CaCO_3$ HCl %	g citr.z.	$CaCO_3$ HCl %	g citr.z.
8.0	0.445	13.5	0.804	19.0	1.159	24.5	1.515
8.1	0.451	13.6	0.810	19.1	1.166	24.6	1.521
8,2	0.458	13.7	0.817	19.2	1.172	24.7	1.528
8.3	0.465	13.8	0.823	19.3	1.179	24.8	1.534
8.4	0.471	13.9	0.830	19.4	1.185	24.9	1.541
8.5	0.478	14.0	0.836	19.5	1.192		
8.6	0.484	14.1	0.843	19.6	1.198	25.0	1.547
8.7	0.491	14.2	0.849	19.7	1.205	25.1	1.553
8.8	0.497	14.3	0.856	19.8	1.211	25.2	1.560
8.9	0.504	14.4	0.862	19.9	1.218	25.3	1.566
		14.5	0.869			25.4	1.573
9.0	0.510	14.6	0.875	20.0	1.224	25.5	1.579
9.1	0.517	14.7	0.822	20.1	1.231	25.6	1.585
9.2	0.523	14.8	0.888	20.2	1.237	25.7	1.592
9.3	0.530	14.9	0.895	20.3	1.244	25.8	1.598
9.4	0.536			20.4	1.250	25.9	1.605
9.5	0.543	15.0	0.901	20.5	1.257		
9.6	0.549	15.1	0.907	20.6	1.263	26.0	1.611
9.7	0.556	15.2	0.914	20.7	1.270	26.1	1.618
9.8	0.562	15.3	0.920	20.8	1.276	26.2	1.624
9.9	0.569	15.4	0.927	20.9	1.283	26.3	1.631
		15.5	0.933			26.4	1.637
10.0	0.575	15.6	0.939	21.0	1.289	26.5	1.644
10.1	0.581	15.7	0.946	21.1	1.295	26.6	1.650
10.2	0.588	15.8	0.952	21.2	1.302	26.7	1.657
10.3	0.594	15.9	0.959	21.3	1.308	26.8	1.663
10.4	0.601			21.4	1.315	26.9	1.670
10.5	0.607	16.0	0.965	21.5	1.321		
10.6	0.613	16.1	0.972	21.6	1.327	27.0	1.676
10.7	0.620	16.2	0.978	21.7	1.334	27.1	1.683
10.8	0.626	16.3	0.985	21.8	1.340	27.2	1.689
10.9	0.633	16.4	0.991	21.9	1.347	27.3	1.696
		16.5	0.998			27.4	1.702
11.0	0.639	16.6	1.004	22.0	1.353	27.5	1.709
11.1	0.646	16.7	1.011	22.1	1.360	27.6	1.715
11.2	0.652	16.8	1.017	22.2	1.366	27.7	1.722
11.3	0.659	16.9	1.024	22.3	1.373	27.8	1.728
11.4	0.655			22.4	1.379	27.9	1.735
11.5	0.672	17.0	1.030	22.5	1.386		
11.6	0.678	17.1	1.037	22.6	1.392	28.0	1.741
11.7	0.685	17.2	1.043	22.7	1.399	28.1	1.747
11.8	0.691	17.3	1.050	22.8	1.405	28.2	1.754
11.9	0.698	17.4	1.056	22.9	1.412	28.3	1.760
		17.5	1.063			28.4	1.767
12.0	0.704	17.6	1.069	23.0	1.418	28.5	1.773
12.1	0.711	17.7	1.076	23.1	1.424	28.6	1.779
12.2	0.718	17.8	1.082	23.2	1.431	28.7	1.786
12.3	0.724	17.9	1.089	23.3	1.437	28.8	1.792
12.4	0.731			23.4	1.444	28.9	1.799
12.5	0.738	18.0	1.095	23.5	1.450		
12,6	0.745	18.1	1.101	23.6	1.456	29.0	1.805
12.7	0.752	18.2	1.108	23.7	1.463	29.1	1.812
12.8	0.758	18.3	1.114	23.8	1.469	29.2	1.818
12.9	0.765	18.4	1.121	23.9	1.476	29.3	1.825
		18.5	1.127			29.4	1.831
13.0	0.772	18.6	1.133	24.0	1.482	29.5	1.838
13.1	0.778	18.7	1.140	24.1	1.489	29.6	1.844
13.2	0.785	18.8	1.146	24.2	1.495	29.7	1.851
13.3	0.791	18.9	1.153	24.3	1.502	29.8	1.858
13.4	L.798			24.4	1.508	29.9	1.864

Fosforzuurcijfer in 1 % Citroenzuur.

Bereiding van het extract.

I. Monsters met minder dan 0.7 % $CaCO_3$.

In een erlenmeyer van 125 cc wordt 5 g luchtdroge grond ingewogen, toegevoegd een 50 cc 1 % Citroenzuur, afgesloten met gummistop en bij kamertemperatuur zuur geschud (168 slagen per minuut). Vervolgens 20 uur laten staan en daarna weer een uur geschud.

II. Monsters met meer dan 0.7 % $CaCO_3$.

In een erlenmeyer van 125 cc werd 5 g luchtdroge grond ingewogen. Hieraan wordt toegevoegd 50 cc 1 % Citroenzuuroplossing, terwijl voor het aanwezige $CaCO_3$ extra citroenzuur wordt toegevoegd overeenkomstig bijgaande tabel.

(Bij lagere $CaCO_3$ % kan dit met behulp van een geconcentreerde oplossing uit een microburet gebeuren; bij hoogere $CaCO_3$ % boven 8 % als vast citroenzuur m.h.o.o. de volumevergroting).

De kolfjes worden eenige malen (open) krachtig omgeschud ter ontleding van de carbonaten en daarna, gesloten , 2 uur geschud bij kamertemperatuur, 20 uur laten staan en vervolgens nog één uur geschud.

Uitvoering der analyse.

Men filtreert de suspensie direct na de tweede maal schudden, pipetteert 25 cc filtraat in een 100 cc maatkolf en voegt toe 5 cc verd. H_2SO_4 (1.5 cc gec. H_2SO_4) en vervolgens ook 10 cc 0.5 % $KMnO_4$-oplossing. Men kookt op en voegt nog zooveel 0.5 % $KMnO_4$-oplossing toe totdat de rose kleur blijft bestaan.

Een eventueele overmaat $KMnO_4$ wordt ontleed door titreeren met $\frac{N}{10}$ Oxaalzuur. De oplossing wordt met gedestilleerd water verdund, 10 cc Molybdeen-oplossing en 10 cc hydrochinon-Na_2SO_3-oplossing toegevoegd.

Men vult aan tot de merkstreep, sluit af met een gummistop en plaatst na goed omschudden 24 uur in een thermostaat van 50 ° C.

Na afkoelen giet men de vloeistof tot aan de merkstreep in een colori-

meterglas en vergelijkt de kleur in een colorimeter met een standaard-reeks die 1 - 2 - 3 t/m 20 hondertste mg P_2O_5 per 100 cc bevat.

N.B. De ijkstreep is bij alle buizen op dezelfde hoogte aangebracht en niet op eenzelfde volume. Het volume tot de ijkstreep bedraagt ± 95 cc. Aan de standaardreeks worden behalve het $KMnO_4$, dezelfde chemicaliën toegevoegd als aan de te onderzoeken extracten. Men kan ook een kleurschaal in Nesslerbuizen in opklimmende volgorde maken en de kleur v het monster hiermee vergelijken.

Berekening.

Het gevonden getal met 4 vermenigvuldigd geeft het aantal mg P_2O_5 in 1 % citroenzuur oplosbaar per 100 g grond.

Reagentia.

1. Standaard fosfaatoplossing.

Men lost 1.916 g KH_2PO_4 (volgens Sörensen) bij kamertemperatuur in ged. water op en vult aan tot 1 liter (Deze oplossing bevat P_2O_5 1%. Men verdunt 10 cc van deze oplossing tot 1 liter en stelt hieruit de standaardreeks samen door resp. 0 - 1 - 2 t/m 20 cc uit een buret af te meten. Het verdient aanbeveling om bij kleinere hoeveelheden b.v. van 1 t/m 9 cc een buret van 25 cc te gebruiken.

2. Molybdeen reagens.

25 g $(NH_4)_2MoO_4$ wordt in 600 cc ged. water onder zacht verwarmen opgelost en hieraan voorzichtig toegevoegd 400 cc verd. H_2SO_4, dat 75 cc gec. H_2SO_4 bevat.

3. Hydrochinon-Na_2SO_3-mengsel.

0.5 g Hydrochinon wordt bij kamertemperatuur in 100 ccged. water opgelost. Hieraan worden 2 druppels H_2O_4 toegevoegd. Hierbij voegt men een bij kamertemperatuur gemaakte oplossing van 2.5 g Na_2SO_3 7 a.q. (p.a.) in 500 cc ged. H_2O.

4. Geconcentreerde Citroenzuuroplossing.

28 g citroenzuur (kleine kristallen) worden opgelost in 1000 cc ged. water.

Meth. Groningen!

Totaal P_2O_5 volgens Lorenz.

5 g grond wordt in een plattodemkolf van 750 cc gebracht een toegevoegd 20 cc H_2SO_4, s.g. 1.84 + HNO_3 65 % 1 : 1.

Dit mengsel wordt op een kopergaasje zacht verwarmd en later als de hevigste NO_2-ontwikkeling is afgeloopen op volle vlam. Zoodra de inhoud van de kolf zich donker kleurt, wordt een klein scheutje 65 % HNO_3 toegevoegd en zoodra en witte dampen ontstaan wordt dit druppelsgewijze herhaald. Zoodra na het optreden van witte dampen de vloeistof kleurloos wordt, of zwak citroengeel tot groenig geel is de destructie afgeloopen. Na afkoelen wordt 20 cc water toegevoegd en even opgekookt ter verwijdering van nitreuze dampen. Daarna wordt de inhoud in een 200 cc maatkolf overgespoeld, 20 cc 20 % NH_4OH toegevoegd. Lakmoespapier teneinde er voor te zorgen dat de oplossing zuur blijft.

Aanvullen tot de streep.

Filtreeren door een vouwfilter. Van het filtraat 50 cc pipetteeren in Philipsbekerglas van ca. 300 cc met NH_4OH neutr. t.o.v. MO ___ geel. Nu wordt 10 cc Lorenz-zuur toegevoegd, opgekookt en ca. 10 sec. omgeschud. Vervolgens 30 cc Morenz-Molybdeen-oplossing toegevoegd ineens in het midden, niet tegen de glaswand. 3 - 5 Minuten laten staan en hier na 30 seconden omschudden, 1 nacht over laten staan. Filtreeren door Goochkroes voorzien van een filterpapiertje.
Het neerslag wordt ca. 4 x uitgewasschen met 2 % NH_4NO_3 opl. daarna 2 x met 96 % alcohol en tenslotte 2 x met aether. In totaal wordt ongeveer gebruikt ± 3/4 liter alcohol en aether per 8 filtraties. Kroesje drogen bij kamertemperatuur in vaduumexsiccator (minstens 30 minuten) daarna wegens 100 mg neerslag = 3.4 mg P_2O_5.
(Bij grond is dit anders n.l. 100 mg = 3.296 mg P_2O_5 in verband met de vele aanwezige ammoniakzouten).

<u>Oplossingen:</u>
<u>Lorenz-zuur</u> 1170 cm^3 HNO_3 65 % + 830 cc H_2O + 60 cc H_2SO_4 geconcentreerd
<u>Lorenz Molybdeenoplossing</u> 300 g NH_4 molybdaat tot 1 liter oplossingen, 100 g ($NH_4)_2SO_4$ oplossing in 860 cc HNO_3 65 %, en aanvullen tot 1 l. Molybdeenoplossing in dunne straal onder toeren in de $(NH_4)_2SO_4$-oplossing gieten, 24 uur laten staan en filtreeren.
Ammoniumnitraatoplossing 2 %.

In water oplosbaar fosforzuur.

5 g grond met 50 cc water ged. 24 uur bij 50 ° C. 10 cc afpipetteeren. 5 cc H_2SO_4 (1 : 25) toevoegen en daarna bij kooktemperatuur 0.02 N $KMnO_4$ ter destructie van de humus. Tot kleurloos uitkooken. Daarna verdunnen tot ± 80 cc. Toevoegen 5 cc Molybdeen-reagens + 5 cc Hydrochinon-Na_2SO_3 oplossing. Even omschudden en 24 uur bij 50 ° C. laten staan. Vervolgens vergelijken met standaardoplossing die 0.02 - 0.04 .... 0.20 mg P_2O_5 per liter bevatten. Men vergelijkt na aanvullen tot 100 cc. Voor de reagential zie bij fosforzuurcijfer oplosbaar in 1 % citroenzuur.

Afwijkend worden hier gegeven:

Molybdeen-oplossing.

125 g $(NH_4)_2MoO_4$ opgelost in 1500 cc water en toevoegen 1 liter H_2SO_4 bevattende 375 cc gec. H_2SO_4.

Hydrochinon-Na_2SO_3-oplossing.

1 g Hydrochinon tot 500 cc en 5 g Na_2SO_3 tot 500 cc. De beide oplossingen samenvoegen en een paar druppels geconcentreerde H_2SO_4 toevoegen. De oplossing moet in het donker bewaard worden.

OPMERKING.

Men kan in citroenzuur 1 % oplosbaar P_2O_5 ook volgens Lorenz gewichtsanalyses bepalen. Tegenwoordig maakt men het citroensuurextract door 80 g grond te schudden met 800 cc 1 % citroenzuur ged. 2 uur op de eerste dagen 1 uur op de tweede dag, waarna direct wordt afgefiltreerd. Een bepaald volumefiltraat wordt ingedampt, wordt geneutraliseerd met 10 % Na_2CO_3-oplossing;vervolgens,tot droog ingedampt en zwak gegloeid ter verwijdering van het citroenzuur. De asch wordt geneutraliseerd met HNO_3, daarna nog 5 cc gec. HNO_3 + 25 cc water toegevoegd. Na 1/2 uur staan op het waterbad, wordt gefiltreerd, het filtraat ingedampt tot ± 50 cc, met NH_4OH geneutraliseerd (bijna) en volgens Lorenz verwerkt.

SiO_2-, Ca- en Mg-bepaling met acetaat scheiding.

SiO_2-bepaling.

2 - 10 g stof worden verascht in een Pt-schaal of een porceleinen schaal van 100 cc , de asch met 25 % HCl (s.g. 1.12) bevochtigd en overgespoeld in een andere porceleinen schaal, droogdampen op waterbad en nog 2 x herhalen, dan opnemen in enkele druppels HCl, verdund met H_2O, filtreeren door een 9 cm. aschvrijfilter in een 250 cc erlenmeyer. Filter en neerslag met HCl-houdende water 6 x overspoelen, daarna met H_2O tot Cl vrij, drogen en verasschen in Pt-kroes op blaasvlam nagloei-en en na afkoelen wegen. Aan de gloeirest ± 2 theelepels NH_4F toevoegen en voorzichtig afrooken. 3 x herhalen, daarna gegloeid en opnieuw wegen. Nogmaals herhalen tot constant gewicht. Het gewichtsverloes is SiO_2. Als de rest meer dan 5 mg is, dan uittrekken met 4 N HCl en de oplossing bij het filtraat gespoeld.

Acetaat-scheiding (Verwijdering P_2O_5, Al en Fe).

Filtraat van de SiO_2bepaling aanvullen tot 100 cc, 50 cc hiervan in bekerglas verdunnen ___ 100 cc, 10 cc NH_4Cl-oplossing en 3 - 10 cc $FeCl_3$ toegevoegd. Vervolgens NH_4OH toevoegen tot juist alkalisch, vervolgens enkele druppels HCl of IJsazijn tot juist zwak zuur op lakmoes, vervolgens 15 cc NH_4-acetaatoplossing toegevoegd, waarna wordt opgekookt; daarna laten bezinken,

Het neerslag moet roodbruin zijn. Bij veel P_2O_5 krijgt men een lichter gekleurd neerslag, in dit geval moet de scheiding herhaald worden met meer $FeCl_3$ (1 cc $FeCl_3$ = 15 mg P_2O_5). Na decanteeren over een filter van 11 cm (Düren Rl, No. 366 (Bruinband) of een Joh. Macherey-Düren Rl. No. 201) wordt uitgewasschen met H_2O, al het neerslag weer in het bekerglas teruggespoeld, opgelost in zoo weinig mogelijk HCl, verdund tot 100 cc en het neerslaan herhaald als boven, doch zonder $FeCl_3$ toevoegen.

Verwijdering van Mn.

Het gezamenlijke filtraat tot 1/4 indampen, alkalisch maken met NH_4OH Br_2-water toevoegen, opkoken en weer wat Br_2-water toevoegen om eventueel Mn neer te slaan (samenstelling van het neerslag is niet bekend).

Ca-bepaling.

Filtreer neerslag van Mn- af, wasch circa 3 x uit met warm water en damp filtraat tot ± 150 cc in, na toevoegen van 10 cc NH_4-oxalaat, even opkooken, op waterbad 1/2 uur over laten staan tot de volgende dag. Filtreer af (9 cm Bruinb) uitwasschen tot oxalaat vrij ($AgNO_3$-opl. indicator).

Filter, opengevouwen in zijn geheel in 250 cc erlenmeyer en 100 cc 2 N H_2SO_4 toevoegen, verwarmen tot minstens 70 ° C. en het gevormde $(COOH)_2$ met $\frac{N}{10}$ $KMnO_4$ = 2.8 mg CaO = 0.28 % CaO.

Hierbij moet vermeden worden, dat het papier met een te groote overmaat $KMnO_4$ in aanraking komt.

Bij kleine Ca-gehaltes aanvullen in 100 - 110 cc maatkolfje ___ 110 cc neemt 100 cc in bewerking en titreert met 0.02 N $KMnO_4$.

(1 cc 0.02 N $KMnO_4$ = 0.56 mg CaO = 0.030 % CaO).

Mg-bepaling.

Het filtraat van de Ca-bepaling wordt ingedampt onder voortdurend roeren en daarna de NH_4-zouten voorzichtig afgerookt(Bij begin van verstuiven opnieuw bevochtigen) vervolgens met HCl bevochtigen, droogdampen, weer in HCl opnemen, met warm water verdunnen, filtreeren door 4 cm bruinkruis in bekerglas van 150 cc 5 cc 10 % NH_4Cl oplossing toevoegen.
Neutraliseer met NH_4OH tot juist geel op M.O. Na opkooken 3 cm^3 (eventueel meer, boven 20 cc titreeren!) 5 % alcoholische o-oxychinoline-oplossing flink schudden, met horlogeglas afdekken, weer 10 minuten laten staan en ged. het staan nog een paar maal flink omschudden. Filtreeren (gem. bruinkruis) of kroesje 63 a G_4) eventueel iets verwarmen om neerslag van oxychinolie op te lossen, 6 x uitwasschen met 1 % warme NH_4OH en 1 x met koud water (Denk om de randen van het filter).
Trechter nu boven bekeeglas en neerslag oplossen met 10 cc 4 N HCl (met koud H_2O nawasschen en steel naspoelen. Daarna nog 5 cc warm 4 N HCl lang, den rand van het bekerglas gieten (bij gebruik van een kroesje dit in een bekerglas zetten en neerslag in HCl oplossen).
Afkoelen 5 cc 20 % KBr-opl. en 3 druppels M.R. toevoegen (Bij gebruik van meer oxychinoline meer HCl en KBr toevoegen). Titreeren met 0.1 N $KBrO_3$-oplossing tot verdwijnen van de roode kleur van het M.R. (nog een druppel M.R. toevoegen ter contrôle). Overmaat Br_2 terugtitreeren, na toevoegen van 10 druppels 20 % K.J.-oplossing met 0.1 $Na_2S_2O_3$ op stijfsel 1 cc 0.1 N $KBrO_3$ = 0.504 mg MgO.

Oplossingen.

1. 10 % NH_4Cl.
2. $FeCl_3$, 56 g $FeCl_3$ 6 a.q.
3. 20 % NH_4-acetaat + NH_4OH (alc. t.o.v. lakmoes)
4. 4 % NH_4-oxalaat (ca. verzadigd).
5. 5 %-o-oxychinoline in 96 % aethanol.
6. 20 % KBr.
7. M/R. 100 mg/50 cc 60 % aethanol.
8. $KBrO_3$ 0.1 N!
9. 20 % - K.J.
10. $Na_2S_2O_3$ 0.1 N.
11. Stijfsel.

Gecombineerde SiO_2-CaO-MgO-K_2O-Na_2O-bepaling in één monster.

5 - 10 g stof worden bij niet te hooge temperatuur verascht (K.-verliezen).

SiO_2-bepaling wordt gedaan op de totale hoeveelheid, het filtraat aangevuld tot 250 cc en daarna in een deel hiervan voor de kalkmelkbehandeling voor de K_2O en NaO_2-bepaling gezamenlijk gebruikt en een ander deel voor de bepaling van MnO-CaO enz.

In een deel van het filtraat van de kalkmelkbehandeling wordt de K_2O in een ander deel de Na_2O bepaald.

NATRIUMBEPALING VOLGENS KAHANE.

4 g stof in een Pt-schaal verasschen (3 à 400 ° C.). Asch opnemen in HCl, overspoelen in maatkolfje van 100 cc, even opkooken, $Ca(OH)_2$ toevoegen tot alk. op P.P. en 1 uur kokend waterbad verwarmd. Na afkoelen aanvullen tot 100 en filtreeren door vouwfilter bruinkr. 12½ cm 10 cc filtraat na toevoeging van 1 druppel 25 % HCl in een blauw porceleinen schaaltje ingedampt tot ± 3 cc. Daarna wordt met 10 cc Mg Uranylacetaat-oplossing het Na neergeslagen en 1 nacht laten overstaan (Met deze 10 cc kan maximaal 280 mg neerslag verkregen worden). Neerslag de volgende ochtend affiltreeren in een glazen filterkroesje 1 G_4), uitwasschen met moederloog, nawasschen met 10 cc 96 % aethanol in 2 keeren. Neerslag ged. 1/2 uur drogen bij 105° C. en wegen. 100 mg neerslag = 2.02 mg Na_2O.

Deze methode geeft slechts goede resultaten, wanneer max. 4 mg Na aanwezig is, bij niet meer dan 10-voud overmaat K. Men dient dus de bovenstaande verdunning bij een hoog Na % naar verhouding te wijzigen.
Vindt men een grootere overmaat K dan 10 : 1, dan moet na het opkooken met kalkmelk, aanvullen en filtreeren, het K als volgt verwijderd worden: 10 cc filtraat wordt in een porceleinen schaal met ± 3 cc perchloorzuur drooggedampt. Het gevormde $KClO_4$ wordt eerst 3 x met $HClO_4$ houdende alcohol gedecanteerd, door een kleinfilter of filterkroes $1G_4$, daarna met 10 cc van deze alcohol op het filter gespoeld en nog 2 maal met ± 10 cc zuivere 96 % alcohol nagewasschen.
Het filter wordt na verdunning voorzien van een kleine hoeveelheid Mg-oxyd (ter verkleining van explosiegevaar) en drooggedampt. Residu opnemen in weinig water, filtreeren, indampen tot ± 2 cc en 10 cc. Mg-uranylacetaat-reagens toegevoegd. De verdere behandeling als voren.

Oplossingen.

1. Kalkmelk zie bij K.

2. $HClO_4$, 20 cc 90 % verdunnen ___ 100 cc.

3. 96 % C_2H_5OH + 1 % $HClO_4$.

4. Mg-uranylacetaat-reagens.

28.2 g MgO wordt met 200 cc H_2O in bekerglas gebracht, voorz. toevoegen 85 cc ijsazijn (eventueel even verwarmen). Vervolgens 100 cc H_2O 300 cc 96 % C_2H_5OH en 20 cc ijsazijn. Overbrengen in 1 liter maatkolf, met weinig water naspoelen en verwarmen op waterbad.

Nu 32 g uranylacetaat in de vloeistof opgelost en nog 175 cc C_2H_5OH. Na afkoelen aanvullen ___ 1 liter en filtreeren. Na eenige dagen in het donker staan wordt nogmaals gefiltreerd of afgeschenken en is nu voor gebruik gereed. In het donker is deze oplossing onbeperkt houdbaar, in het licht treedt reductie op tot groene Uranover.

Volgens Kahane storen NH_4, Li, Mg en Ca niet.

Volgens Kolthoff storen Li wel, ook K indien min. in 10 voudige hoeveelheid aanwezig, Ba en PO_4 reageeren ook verwijderen met kalkmelk.

Bepaling Fe en Al volgens Oxinmethode.

Fe. De neutrale of zwakzure oplossing, waarin Fe en Al bepaald moeten worden, brengt men in een 250 cc bekerglas en verdunt men daarna tot 25 cc. Achtereenvolgens voegt men toe 10 cc NH_4-acetaat-oplossing van 20 %; 10 cc NH_4Cl van 10 %; 7½ cc malonzuur-oplossing van 7 % en 2 cc ijsazijn.

Daarna wordt verwarmd tot 70 ° C en worden onder intensief schudden 4 cc 4 % oxychinoline-acetaat toegevoegd; men plaatst de oplossing ± 15 minuten op een kokend waterba d en filtreert direct daarna door een Jenaglasfilter (63a - G_4). Na 4 x uitwasschen met heet water brengt men het kroesje in het bekerglas terug en verhit na toevoegen van ± 90 cc 2 N HCl tot alles is opgelost. Na afkoeling worden 10 cc H_3PO_4 85 % toegevoegd, wordt verdund tot 175 - 200 cc en getitreerd. Hiertoe worden 5 cc 20 % KBr-oplossing en 3 dr. Methylrood toegevoegd (bij gebruik van meer oxychinoline wordt meer HCl gebruikt en meer KBr toegevoegd). Er wordt met 0.1 N $KBrO_3$ getitreerd tot de roode kleur van M.R. verdwenen is. De overmaat Br_2 wordt teruggetitreerd; hiertoe worden 5 druppels K.J. van 20 % toegevoegd, waarna met thio en stijfsel als indicatpr getitreerd wordt.

1 cc $\frac{N}{10}$ $KBrO_3$ = 0.665 mg Fe_2O_3.

Voor hoeveelheden Fe_2O_3 kleiner dan 1.5 mg is het noodig met kleinere volumina te werken.

Al. Voor de bepaling van Al wordt het filtraat van de Fe-bepaling verdund tot ± 100 cc en in een bekerglas van 250 cc verwarmd tot ± 70 ° C., daarna voegt men nog 3 cc oxychinoline-acetaat-oplossing toe en vervolgens onder omschudden druppelsgewijs ammonia van 20 % tot een samengebald neerslag ontstaat. Hierna plaatst men het bekerglas gedurende 15 minuten (niet langerm want dan wordt het neerslag grauwerl) op een kokend waterbad, filtreert af op een Jena-glasfilter (63a - G_4) en wascht 4 x uit met heet water. Het kroesje in het bekerglas teruggebracht en het neerslag onder verwarmen opgelost in ± 70 cc 2 N HCl. Na afkoelen wordt verdund tot 175 - 200 cc en getitreerd als bij Fe.

1 cc $\frac{N}{10}$ $KBrO_3$ = 0.425 mg Al_2O_3.

Bij kleinere hoeveelheden 1 mg Al_2O_3 moet in kleinere volumina worden gewerkt.

Bereiding van de oxychinoline-acetaat-oplossing.

4 g Ortho-oxychinoline worden in zoo weinig mogelijk ijsazijn opgelost en tot 100 cc aangevuld. Vervolgens voegt men een paar druppels ammoniak toe tot een troebeling ontstaat, die door een paar druppels verdund azijnzuur weer wordt weggenomen.

Aanwezigheid van fosforzuur stoort bij deze bepalingen van Fe en Al nie

Orthooxychinoline.

COOH

CH_2 Malonzuur.

COOH.

SLIBANALYSE.

Pipet methode Robinson-Krauss.

Voorbehandeling.

In een Philipsbekerglas van 750 cc wordt 10 g luchtdroge grond gebracht. Men voegt hieraan ca. 30 cc 30 gew. % techn. H_2O_2 toe en men laat dit gedurende één nacht op den grond inwerken.

Er wordt dan op een kleine vlam voorzichtig verwarmd en zoolang H_2O_2 toegevoegd, totdat geen inwerking meer plaats vindt. Men voegt daarna 50 cc 1 N HCl toe en verwarmd totdat men geen ontleding meer waarneemt. Het bekerglas wordt met gedestilleerd water onder omschudden gevuld; den volgenden morgen wordt de vloeistof afgeheveld, waarna het bekerglas weermet gedestilleerd water onder omschudden wordt bijgevuld, en er den daarop volgenden morgen opnieuw wordt afgeheveld. Vervolgens voegt men 10 cc soda-oplossing toe (55.65 g Na_2CI_3 sicc. per liter) vult tot 400 cc met gedestilleerd water aan en kookt gedurende 5 minuten op een m niet te groote vlam,waarna men laat afkoelen.

Uitvoering Analyse.

De voorbehandelde suspensie wordt quantitatief overgespoeld in een cylinderglas. Men vult aan tot 1 liter, schudt en pipetteert, na 15 minuten op een diepte van 20 cm 20 cc van de suspensie af. De vloeistof wordt in een porceleinen schaal op een waterbad ingedampt en het residu bij 105° C gedroogd en na afkoelen in een exsiccator gewogen.

Van het gewicht wordt 0.011 g afgetrokken voor het in oplossing aanwezige Na_2CO_3.

Meth. Groningen.

KALIUMBEPALING.

4 g stof in een Pt-schaal in de moffeloven verasschen bij 3 à 400 ° C. (juist zacht rood). Aschopnemen in HCl, overspoelen in maatkolf van 100 cc even opkooken.

Dient ter verwijdering van Fe en P en is alleen noodzakelijk als ook Na bepaald wordt. K kan ook alleen bepaald worden in het verasschte product in ver. HCl-oplossing. NH_3 verwijderen. NH_3 geeft ook een neerslag met het reagens.

Daarna kalkmelk toevoegen tot alk. op P.P. en 1 uur in kokend waterbad. Na afkoelen aanvullen tot maatstreep en filtreeren door klein vouwfilter (bruinkruis 12½ cm). Van het filtraat 25 cc aanzuren met verd. CH_3COOH in een bekerglas van 50 cc drooggedampt. Residu opgenomen in 10 cc H_2O (± eventueel 1 druppel CH_3COOH) om alles op te lossen. Vervolgens wordt ± 5 cc verz. NaCl-oplossing en ± 5 cc Cobalt-reagens toegevoegd en flink geschud. Bekerglas wordt dan afgedekt met een horlogeglas en nacht overstaan in <u>NH_3-vrij</u> milieu. De volgende dag affiltreeren op een Jena glasfilter (G3 à G4) alle stof op het filter gebracht en uitgewasschen met zoo weinig mogelijk 10 % CH_3COOH en 1 maal met H_2O (meestal niet). In totaal wordt 10 - 12 cc waschvloeistof gebruikt. Het kroesje met neerslag wordt in een Philips-bekerglas van 250 cc gebracht met 70 cc water en een afgemeten overmaat 0.1 N $KMnO_4$-oplossing (± 5 à 10 cc overmaat) vervolgens 10 cc 10 % H_2SO_4, waarna de oplossing voorzichtig aan de kook wordt gebracht. Dan wordt het bekerglas van de vlam genomen en 10 minuten met een horlogeglas bedekt opzij gezet. Vervolgens wordt voldoende 0.1 N $(COOH)_2$ toegevoegd om al het $MMnO_4$, wat niet gebruikt is, weg te nemen. Dan wordt even opgekookt om het bruinsteen ook volledig van het kroesje tex verwijderen, waarna weer met $KMnO_4$ 0.1 N wordt teruggetitreerd.

1 cc 0.1 N $KMnO_4$ = 0.737 mg K_2O (empirisch vastgesteld).

OPLOSSINGEN.

1. Na-Co-nitriet reagens.

A. 50 g krist. $Ci(NO_3)_2$ opl. in 100 cc H_2O + 25 cc IJsazijn.

B. 50 g $NaNO_2$ in 100 cc opl. 6 dl n A + 10 dl n B mengen, 1 uur lucht doorblazen en vóór het gebruik filtreeren.

(max. 14 dagen houdbaar).

2. Kalkmelk.

CaO met warm H_2O blusschen, sterk verdunnen in mortier fijn wrijven en afslibben. Na 4 x decanteeren is de kalkmelk K- en Na-vrij en kan ze ± 300 g Ca $(OH)_2$ in 5 liter H_2O gebruikt worden.

3. Verz. NaCl.

4. 0.1 N $KMnO_4$.

5. 0.1 N $(COOH)_2$.

BEPALING VAN HET GEHALTE K_2O (GROND)

Bij 100 cc van het SiO_2- en humusvrije $\frac{N}{10}$ HCl extract (= 30 g grond) werden 2 cc $FeCl_3$-opl. 10 % en 10 cc NH_4Cl opl. 10 % toegevoegd. Na ammoniakaal makender oplossing wordt even opgekookt en nog even geconteroleerd ofalles is neergeslagen. Afkoelen- aanvullen tot 250 cc. Filtreeren. Van het filtraat 225 cc afpipetteeren, indampen in Pt-schaal en NH_4-zouten afrooken. Overspoelen in maatkolf van 100 cc, opkooken en na-afkoelen, aanvullen, waarna filtreeren eventueel overspoelen in maatkolf van 50 cc.

60 cc (resp. 30 cc) voor de K_2O bepaling = 16.2 g grond.

30 cc (resp. 15 cc) voor de Na_2O bepaling = 8.1 g grond.

60 cc worden na toevoegen van een paar druppels ijsazijn drooggedampt in een bekerglaasje van 50 cc en opgenomen in 10 cc water.
Toegevoegd: 5 cc verzadigde NaCl-oplossing en 5 cc Na-Co-reagens, waarna even flink wordt omgeschud. Den volgenden dag afgefiltreerd door Jena (63a - G 4) uitgewasschen met zoo weinig mogelijk azijnzuur van 10 % en nog 1 x met water (samen 10 - 12 cc waschvloeistof). Kroeaje + neerslag worden ± 50 cc water gebracht in een bekerglas van 250 cc, 5 cc H_2SO_4 1 : 10 tpegevoegd en een overmaat $KMnO_4$ opl. opgekookt, 10 minuten staan laten, bedekt met horlogeglas. Daarna oxaalzuur toegevoegd, gelijke hoeveelheid als 't $KMnO_4$ even opgekookt en de overmaat teruggetitreerd. 1 cc 0.02 N K MnO_4 = 0.1474 mg K_2O = 0.0193 mill. val 100 g grond.

Na-Co-reagens.

A. 50 g $Ca(NO_3)_2$ 6 aiq! in 100 cc water + 25 cc ijsazijn.

B. 50 g $Na(NO_2)$ in 100 cc water.

6 dl n A + 10 dl n B mengen. 1 uur lucht doorblazen. De oplossing vóór het gebruik gereed maken, is n.l. niet langer dan max. 14 dagen houdbaar. Vóó r het gebruik filtreeren.