

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

Over de samenstelling van Stassfurter en Elzasserkalizouten.

DOOR

A. VÜRTHEIM.

(Ingezonden 23 September 1921).

De meermalen gedane vraag in hoeverre in Nederland voor bestingsdoeleinden aan de z.g. Stassfurter kalizouten, dat zijn de zouten van Duitschen oorsprong, al dan niet de voorkeur gegeven moet worden boven de Elzasser kalizouten, dat zijn de Fransche zouten, gaf het Rijkslanbouwproefstation aanleiding de samenstelling van beide typen wat meer uitvoerig na te gaan.

Aan de hand van vroeger verrichte onderzoekingen van Mej. D. VAN STOLK ¹⁾ werden onderzocht:

- A. een 15-tal, willekeurig genomen uit de bij het proefstation ingekomen monsters, bestaande uit kalibemestingszout, kalizout en kainiet van Duitschen oorsprong;
- B. een 6-tal, willekeurig genomen uit de bij het proefstation ingekomen monsters kalizout, waarvan vaststond, dat dit van Franschen oorsprong was.

Geacht wordt bekend te zijn, dat onder kalibemestingszout verstaan wordt een gemalen ruw zout met 40 pct. in water oplosbare kali, dat kalizout een gemalen ruw zout is met in den regel 20 pct. in water oplosbare kali en dat onder kainiet verstaan wordt een gemalen ruw zout met 12,4 pct. in water oplosbare kali.

De wijze van onderzoek bestond hierin dat:

- 1°. een totaal analyse gemaakt werd van het vooraf goed gemengde en fijn gemalen monster in zijn geheel;
- 2°. getracht werd langs macroscopischen weg verschillende bestanddeelen af te zonderen, waarbij soms gecentrifugeerd is geworden met mengsels van bromoform en aceton van verschillend soortelijk gewicht;
- 3°. de sub 2°. verkregen bestanddeelen scheikundig onderzocht werden.

¹⁾ Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslanbouwproefstations n°. XX 1917.

2095966

A. Onderzoek van de Stassfurter kalizouten (Duitsche zouten).

Voor het verrichten van de totaal analyse werd een bepaalde hoeveelheid van het fijngemalen zout eenigen tijd met 10 procentig zoutzuur gekookt, afgefiltreerd door een vooraf gedroogd en gewogen filter, het filter zoolang uitgewasschen met water tot geen chloorreactie meer aanwezig was en na drogen teruggewogen. Het gewichtsverschil = de onoplosbare stof. Het filtraat en het waschwater werden tot een bepaald volumen gebracht en de aldus verkregen zoutzure oplossing aangewend ter bepaling van calcium, magnesium, zwavelzuur en natrium. Een andere hoeveelheid van het fijngemalen zout werd in een halve liter kolf met water gekookt, waarna in de waterige oplossing chloor en kalium bepaald zijn.

Het vochtgehalte is bepaald bij 150° C., waarbij vóór en na droging een chloortitratie plaats vond met het oog op een mogelijke ontleding van magnesiumchloride, indien aanwezig.

Magnesium, gebonden als magnesiumchloride, werd bepaald door het fijngemalen zout eenigen tijd met 96 procentigen alcohol te schudden, af te filtreren, de alcohol te verdampen en magnesium als magnesium-ammoniumphosphaat neer te slaan en te wegen als magnesium-pyrophosphaat.

TABEL I.

No.	K. pct.	Na. pct.	Ca. pct.	Mg. pct.	SO ₄ pct.	C ₁ pct.	Vocht pct.	Onop- losbare stof pct.	Mg. als MgCl ₂ pct.	Opmerkingen.
Kalizout 20 pct.										
1	17,4	21,9	2,2	0,2	3,4	50,3	1,0	2,7	—	bevat carbonaat.
2	17,2	21,5	0,3	1,2	5,8	43,0	4,5	1,4	1,2	—
3	16,0	20,8	1,6	2,0	12,9	44,4	0,8	1,0	—	—
4	13,9	23,7	0,4	1,3	12,8	44,2	3,3	0,02	0,4	—
5	18,8	22,5	0,1	0,7	1,6	53,4	2,9	0,01	0,3	—
6	16,2	18,8	1,9	2,2	18,0	40,2	0,6	2,0	—	—
Kainiet.										
7	10,3	25,3	2,9	0,4	14,1	44,8	1,8	0,4	0,3	—
8	10,1	24,0	2,8	1,0	6,3	49,4	4,9	0,4	0,9	—
9	13,5	22,9	3,1	0,3	3,9	48,4	1,2	4,0	—	bevat carbonaat.
10	11,4	24,4	0,9	2,1	8,9	48,9	1,7	1,4	0,3	—
11	11,9	24,7	1,3	2,15	8,6	49,2	0,9	1,0	0,2	—
12	10,5	20,5	spoor.	4,5	10,3	43,8	6,7	1,1	1,9	—
Kalibemestingszout 40 pct.										
13	31,7	10,98	—	1,73	3,1	46,0	5,05	0,28	0,6	—
14	33,5	10,01	0,6	1,35	3,9	45,6	4,0	0,73	0,6	—
15	33,45	10,32	2,26	0,17	5,46	46,5	0,65	0,16	0,1	—

TABEL II.

No.	KCl. pct.	NaCl. pct.	MgCl ₂ . pct.	CaSO ₄ . pct.	MgSO ₄ . pct.	K ₂ SO ₄ . pct.	Vocht pct.	Onoplosbare stof. pct.
Kalizout 20 pct.								
1	83,18	56,89	—	3,70	0,99	—	1,0	2,7 ¹⁾
2	24,90	53,82	4,70	1,00	—	9,22	4,5	1,4
3	25,82	52,93	—	5,44	7,58	5,48	0,8	1,0
4	13,65	60,22	1,57	1,36	4,46	15,02	3,3	0,02
5	35,85	58,52	1,17	0,54	1,83	—	2,9	0,01
6	23,93	47,66	—	6,45	11,25	8,14	0,6	2,0
Kainiet.								
7	8,54	65,71	1,17	9,85	—	12,97	1,8	0,4
8	19,26	62,00	3,52	9,51	0,12	—	4,9	0,4
9	25,74	59,59	—	3,68	1,60	—	1,2	4,0 ¹⁾
10	21,74	62,13	1,17	3,06	8,45	—	1,7	1,4
11	22,69	62,34	0,78	4,42	6,87	—	0,9	1,0
12	20,02	47,41	7,40	—	13,16	—	6,7	1,1
Kalibemestingszout 40 pct.								
13	60,49	25,51	2,35	—	3,89	—	5,05	0,28
14	63,88	22,20	2,35	2,07	3,71	—	4,0	0,73
15	63,79	25,82	0,67	7,68	—	—	0,65	0,16

Tabel I bevat de procentische samenstelling der 15 Deutsche kalizouten, terwijl tabel II de uit deze gevonden getallen berekende waarschijnlijke samenstelling weergeeft. De betreffende berekening geschiedde als aangegeven op blz. 39 van het „Laboratoriumsbuch für die Kali-industrie“ van L. TIETJENS en H. ROEMER.

Volgens uit de gevonden cijfers gemaakte berekening bestaan de Deutsche zouten voor het grootste gedeelte uit mengsels van kaliumchloride en natriumchloride, verontreinigd door verschillende sulfaten als calciumsulfaat, magnesiumsulfaat, kaliumsulfaat en meestal ook magnesiumchloride.

De grofgemalen monsters blijken op het oog reeds uit mengsels van verschillende zouten te bestaan, welke vrij gemakkelijk naar hun uiterlijk voorkomen afgezonderd en kwalitatief en kwantitatief scheikundig onderzocht kunnen worden.

Met behulp van een loupe werden duidelijk kubisch gevormde kristallen van kaliumchloride, van natriumchloride en helder doorschijnende stukjes kaliummagnesiumchloride onderscheiden en was het mogelijk deze afzonderlijk te verzamelen. Van de monsters n^o. 8 en n^o. 12 werden aldus 2,10 gram en 1,73 gram uitgezochte helder doorschijnende stukjes in water opgelost en in de oplossing kwantitatief kalium, magnesium en chloor bepaald.

Gevonden werd in n^o. 8: 13,89 pct. kalium, 8,08 pct. magnesium,

¹⁾ Bevatten calciumcarbonaat.

37,45 pct. chloor; in n°. 12: 13,27 pct. kalium, 9,11 pct. magnesium, 38,13 pct. chloor. Daar carnalliet theoretisch 14,08 pct. kalium, 8,75 pct. magnesium, 38,87 pct. chloor bevat, komt de samenstelling van deze uitgezochte kristallen dus vrij goed met die van carnalliet overeen.

In vele gevallen zijn echter de verschillende kristallen door aan-
klevende deeltjes of door vergroeiing zoodanig verontreinigd, dat de
boven beschreven wijze van scheiden niet mogelijk is en men tot
centrifugeeren zijn toevlucht moet nemen en wel met mengsels van
bromoform en aceton van verschillend soortelijk gewicht.

De volgende scheidingen werden door ons toegepast.

1°. Van de monsters n°. 3 en n°. 6 werd 4 gram (in twee hoe-
veelheden elk van 2 gram) met een mengsel van bromoform en
aceton van een s. g. 2,70 gecentrifugeerd (maximum snelheid 2800
toeren per minuut).

Gevonden werd:

	in n°. 3.	in n°. 6.
niet-drijvend	0,154 gram	0,201 gram
drijvend	3,710 „	3,422 „
	<hr/>	<hr/>
	3,864 gram	3,623 gram

Het niet-drijvende bleek, na verdamping van het bromoform-
aceton mengsel en oplossen in water, te bevatten: kalium, mag-
nesium, zwavelzuur en een spoor chloor; het bestond derhalve uit
kaliumsulfaat en magnesiumsulfaat. Magnesiumsulfaat (kieseriet)
heeft echter een s.g. van 2,50 en zou dus in het gebruikte bromo-
form-aceton mengsel gedreven moeten hebben. Aangenomen mag
daarom wel worden, dat men hier waarschijnlijk te doen heeft met
het natuurlijke dubbelzout kalium magnesiumsulfaat (langbeiniet),
 K_2SO_4 , $2MgSO_4$, dat een s.g. heeft van 2,86. Het lage vochtgehalte
der beide onderzochte monsters maakt deze veronderstelling nog
waarschijnlijker.

2°. Van monster n°. 7 werd 4 gram gecentrifugeerd met een
bromoform-aceton mengsel van het s.g. 2,60.

Gevonden werd:

niet-drijvend	0,683 gram,
drijvend	3,085 „
	<hr/>
	3,768 gram.

Het niet-drijvende bestond uit kalium, calcium en zwavelzuur, is
dus waarschijnlijk calciumsulfaat (anhydriet), s.g. 2,90 en kalium-
sulfaat (glaseriet), s.g. 2,65.

3°. Op dezelfde wijze kon door centrifugeeren met een bromoform-
aceton mengsel van het s.g. 2,40 uit de monsters 10, 11 en 12 een

niet-drijvend gedeelte afgezonderd worden, dat grootendeels uit magnesiumsulfaat (kieseriet) bestond (s.g. kieseriet = 2,50).

De monsters kalibemestingszout waren minder sterk verontreinigd, dan de monsters kalizout en kainiet. Zij bevatten slechts weinig magnesiumchloride, en bestonden bijna geheel uit mengsels van ruw kaliumchloride en ruw natriumchloride.

Uit het onderzoek blijkt, dat de Deutsche kalizouten bestaan uit mengsels van natuurlijke en kunstmatige zouten en dat de 20 procentige kalizouten en de kainieten gesplitst kunnen worden in twee groepen, en wel een groep behorende tot het *hardzouttype*, en bestaande uit een mengsel van sylvien, steenzout, kieseriet en anhydriet en een groep behorende tot het *carnalliettype*, d.z. de zouten die carnalliehoudend zijn en minstens 8 pct. in alcohol oplosbaar chloor bevatten.

B. Onderzoek van de Elzasserkalizouten (Fransche zouten).

Hierbij werd evenals bij de Deutsche zouten eerst een totaal analyse verricht, en uit de gevonden gehalten de waarschijnlijke samenstelling berekend. Vervolgens is getracht langs macroscopischen weg de verschillende deelen af te zonderen en deze scheikundig te onderzoeken. Gecentrifugeerd behoefde hierbij niet te worden, daar de samenstelling dezer zouten van dien aard was, dat de samenstellende deelen gemakkelijk en vrij zuiver onder een loupe uitgezocht konden worden.

De zes willekeurig genomen monsters Fransche zouten bestonden uit de in tabel III opgegeven componenten.

TABEL III.

No.	K. pct.	Na. pct.	Ca. pct.	Mg. pct.	SO ₄ pct.	Cl pct.	Vocht pct.	Onoplosbare stof. pct.	Mg. als MgCl ₂ pct.	CO ₂ (titr) pct.
1	16,84	22,86	1,82	0,38	2,66	50,7	0,78	2,57	0,06	1,85
2	17,35	22,75	1,65	0,33	2,53	51,0	0,68	2,23	0,06	1,57
3	17,12	21,93	2,03	0,36	2,90	49,5	0,94	2,54	0,05	1,99
4	16,44	22,72	2,06	0,36	3,14	50,1	0,75	2,33	0,05	1,88
5	16,08	23,18	2,11	0,38	2,73	50,5	0,78	2,60	0,05	2,23
6	16,53	22,60	1,96	0,33	2,84	50,0	0,73	1,70	0,05	1,96

Daar al deze monsters met zoutzuur een weinig opbruisten is tevens het koolzuurgehalte (opgegeven als CO₂) bepaald door een

bepaalde hoeveelheid fijngemalen zout eenigen tijd met een afgemeten hoeveelheid $\frac{n}{10}$ zwavelzuur te digereeren en daarna met $\frac{n}{10}$ loog terug te titreeren. In tabel IV is de berekende waarschijnlijkste samenstelling opgenomen.

TABEL IV.

No.	KCl. pct.	NaCl. pct.	MgCl ₂ . pct.	CaSO ₄ . pct.	MgSO ₄ . pct.	K ₂ SO ₄ . pct.	CaCO ₃ . pct.	MgCO ₃ . pct.	Vocht. pct.	Onoplosbare stof. pct.
1	32,11	58,11	0,23	3,77	—	—	1,77	1,11	0,78	2,57
2	33,09	57,83	0,23	3,59	—	—	1,50	0,94	0,68	2,23
3	32,65	55,74	0,20	4,11	—	—	2,05	1,07	0,94	2,54
4	31,35	57,75	0,20	4,45	—	—	1,87	1,07	0,78	2,33
5	30,66	58,92	0,20	3,94	—	—	2,37	1,14	0,78	2,60
6	31,52	57,44	0,20	4,05	—	—	1,92	1,14	0,73	1,70

Gemakkelijk konden deze zouten macroscopisch in drie typen gesplitst worden, waarvan dan scheikundig de samenstelling bepaald werd. Bij monster n^o. 1 b.v. konden 10 gram van de grofgemalen stof verdeeld worden in:

- a. 1,90 gram roode kristallen,
- b. 7,32 „ witte „ ,
- c. 0,78 „ grauwe stukjes.

a bevatte: 72,18 pct. KCl, 20,95 pct. NaCl, 4,18 pct. CaSO₄ en 1,87 pct. onoplosbare deelen, bestond dus voor het grootste gedeelte uit chloorkalium, vermengd met veel keukenzout en een weinig anhydriet;

b bevatte: 65,85 pct. NaCl, 31,54 pct. KCl, 1,57 pct. CaSO₄ en 1,12 pct. onoplosbare deelen, bestond derhalve grootendeels uit keukenzout vermengd met veel chloorkalium en een weinig anhydriet;

c bevatte: 26,84 pct. CaSO₄, 14,76 pct. CaCO₃, 13,47 pct. MgCO₃ en 44,51 pct. onoplosbare deelen, was dus een mengsel van anhydriet en dolomietachtige stof.

De kristallen van typen *a* en *b* bevatten slechts sporen magnesiumzouten.

Berekent men uit deze gehalten de totale samenstelling van het oorspronkelijke zout, dan verkrijgt men een samenstelling, welke zeer nabij die van de berekende waarschijnlijkste samenstelling, opgenomen in tabel IV, komt. Een geringe quantitatieve afwijking

was te verwachten, omdat de uitgezochte, grofgemalen 10 gram stof, afkomstig was van het eerst gezeefde monster, daar het fijne poeder moeilijk macroscopisch te splitsen was. Het afgezeefde fijne poeder is kwalitatief onderzocht en bevatte dezelfde bestanddeelen als de grove kristallen.

Het was dus mogelijk de samenstellende deelen, voorkomende in tabel IV, aan te toonen. Magnesiumchloride, dat in uiterst geringe hoeveelheid aanwezig was, werd op de vroeger beschreven uitschudmethode met alcohol bepaald.

De Elzasser (Fransche) kalizouten van 20 pct. zijn onderling zeer gelijkmatig samengesteld; zij bevatten geen magnesiumsulfaat of kaliumsulfaat, hebben een laag vochtgehalte en uiterst weinig magnesiumchloride. Zij bestaan over het algemeen uit een vrij zuiver mengsel van kaliumchloride en natriumchloride, verontreinigd door een weinig meegemalen dolomiet- en anhydrietachtige substantie. Tegenover lakmoes reageeren zij zwak alkalisch.

Uit het hiervoor verrichte onderzoek kan de conclusie getrokken worden, dat de Duitsche kalizouten in den regel uit mengsels bestaan van natuurlijke en kunstmatige zouten, in samenstelling dikwijls zeer uiteenlopend en dat de Fransche zouten meer gelijkmatig samengesteld zijn en bijna geheel uit kaliumchloride en natriumchloride bestaan.

Voor bemestingsdoeleinden zijn beide soorten kalizout als gelijkwaardig te beschouwen.

Ueber die Zusammenstellung der Stassfurter und Elsässer Kaliumsalze.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)

Wie bereits früher gezeigt wurde, bestehen die deutschen 20 pct. Kaliumsalze und die Kainiten zum grössten Teile aus Mischungen von Chlorkalium und Chlornatrium die stark vermengt sind mit Magnesiumsulfat und Calciumsulfat oder mit Magnesiumchlorid. Sie gehören entweder zur Hartsalzgruppe oder zur Carnallitgruppe. Das 40 pct. Kaliumdüngesalz ist ein weniger verunreinigtes Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium, das auf künstlichem Wege mit Kaliumchlorid auf 40 pct. gebracht wurde.

Die elsässischen 20 pct. Kaliumsalze enthalten nie Magnesiumsulfat und nur sehr wenig Magnesiumchlorid. Sie gleichen sich stark

in der Zusammenstellung und bestehen hauptsächlich aus gemahltem ziemlich reinem Sylvinit, der mit ein wenig Anhydrit und tonartigen Stoff vermischt ist. Gegenüber Lackmuspapier verhalten sie sich schwach alkalisch und brausen, infolge Anwesenheit einer dolomitartigen Substanz, mit Säure leicht auf.

In ihrer Zusammenstellung sind sie den 20 pct. Stassfurter Kaliumsalzen gleichwertig.
