

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION VOOR VEEVOEDER- ONDERZOEK TE WAGENINGEN.

EEN NIEUW APPARAAT VOOR DE BEPALING VAN RUWE CELSTOF

DOOR

Dr. G. B. VAN KAMPEN.

(Ingezonden 25 Maart 1936.)

De bepaling van ruwe celstof, zooals die vroeger aan de verschillende Rijkslandbouwproefstations werd toegepast en sedert 1916 aan het proefstation voor veevoederonderzoek te Wageningen wordt uitgevoerd, heeft nooit uitgemunt door groote nauwkeurigheid. In den regel waren de afwijkingen van de toelaatbare verschillen tusschen duplo-bepalingen veel veelvuldiger en veel grooter dan dit bij andere bepalingen het geval is.

Voor zoover ons bekend, zijn de proefstations altijd de eenige inrichtingen geweest, waar voor het koken van de stof met zwavelzuur, resp. met kaliloog, gebruik gemaakt is van een speciaal voor dit doel vervaardigd glazen vat, en wel door middel van ingeleiden stoom.

Andere laboratoria, bijv. die van onze keuringsdiensten, en ook buitenlandsche laboratoria, koken hetzij in een bedekt bekerglas, hetzij in een erlenmeyer-kolfje met terugvloeikoeler door verhitten op de directe vlam.

Algemeen heeft men hiervan als nadeel genoemd het hevige stooten van de vloeistof gedurende het koken.

Oorspronkelijk is door de proefstations een peervormig apparaatje gebruikt, zooals fig. 1 aangeeft. Vandaar de naam „celstofpeer”, die zich in onze laboratoriumpraktijk tot nu toe heeft gehandhaafd. In den steel van het toestelletje werd een rolletje platinagaas *a* gebracht en hierop een laagje langvezelig asbest *b*, dat als filter dienst deed.

Het bezwaar van deze inrichting was, dat bij het koken het asbestlaagje bijna zonder uitzondering geheel losraakte en deeltjes van de stof door het platinagaasje naar beneden zakten en zich aan de inwerking van de vloeistof onttrokken. Zodoende was het ook moeilijk een filtraat te verkrijgen, dat geheel vrij was van vaste deelen.

Toch is deze wijze van werken verscheidene jaren in gebruik gebleven; later is men tot een ander model „peer”, afgebeeld in fig. 2, overgegaan. Tot vóór korten tijd is deze ook aan het proefstation voor veevoederonderzoek in gebruik geweest.

De opening van den steel wordt bij *a* door een stukje kopergaas afgesloten en hierop ongeveer 20 g asbest in papvorm onder afzuigen vast aangeperst, waarop dan de voor de analyse benoodigde 3 g stof wordt gebracht.

453306

Bij het inleiden van stoom raakt dan wel is waar het bovenste laagje asbest los, maar het grootste deel blijft aaneengesloten zitten, zoodat het filter intact blijft.

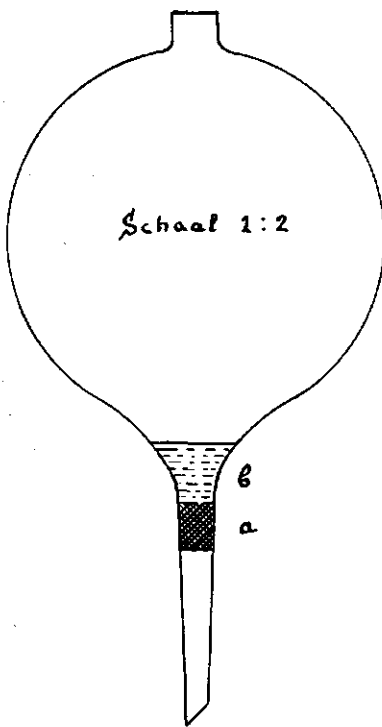


Fig. 1.

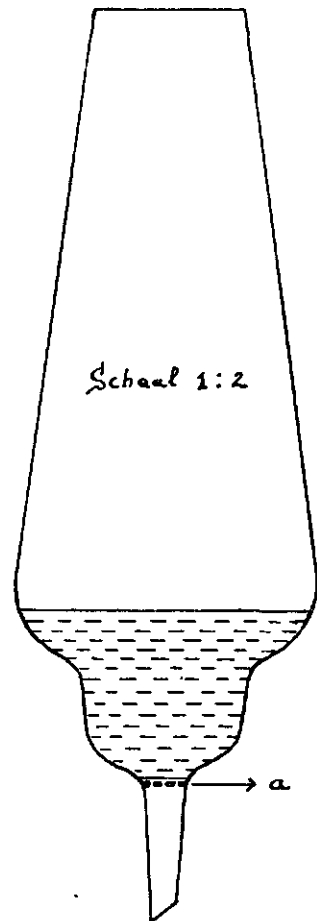


Fig. 2.

Door het groote filteroppervlak gaat het filtreren, zoowel als het uitwassen, dat bij bepaalde stoffen nog wel eens moeilijkheden kan opleveren, snel, vooral bij afzuigen.

Het werken met deze „peer” heeft ons op den duur evenmin kunnen bevredigen als dat met het oude model. Voornamelijk de groote hoeveelheid asbest (± 20 g), die gebruikt moet worden, is een bezwaar. Daar deze hoeveelheid een aanzienlijk volume inneemt, is voor het verbranden van de celstof een ruime schaal noodig. Hiervoor deden platte, cilindrische

kwartsschalen, ± 45 g wegende (diam. 8,5 cm, hoogte 3 cm), dienst, die een groote droogruimte vereischen. Bij de genoemde afmetingen waren ze tot den rand met de asbestmassa gevuld. Door verdeeling van een betrekkelijk geringe hoeveelheid celstof tusschen de groote hoeveelheid asbest werden de schalen, ter volledige verbranding van de celstof, in een moffeloven geplaatst.

Is het op zich zelf reeds weinig aanbevelenswaardig om bij hoeveelheden van ± 400 mg te bepalen celstof te werken met een totaal kroes- of schaalgewicht van 65 à 70 g, de geheele bewerking, waarbij bijv. ook groote hoeveelheden warm water voor het uitwasschen van de asbestmassa noodig zijn, maakt de celstofbepaling op de tot nu toe uitgevoerde wijze kostbaar en doet onwillekeurig verleiden tot een manier van werken, die niet in overeenstemming is met de bij analytisch werk geboden netheid. Zoolang de bepaling van ruwe celstof nog van ondergeschikte beteekenis was, wogen deze nadeelen niet al te zwaar.

Toen echter aan het proefstation voor veevoederonderzoek die bepaling als gevolg van het toenemend aantal analyses ten behoeve van de oogstproducten van Wieringermeer en Landbouw-Voorlichtingsdienst tot serie-werk uitgroeide, deden bovengenoemde bezwaren zich in verhoogde mate gevoelen.

Er is toen getracht hieraan tegemoet te komen door het ontwerpen van een gewijzigd model celstofpeer, hetgeen, na enkele proefnemingen, geleid heeft tot een vorm, die in onze laboratoriumpraktijk bewezen heeft goed te voldoen.

Het apparaatje (fig. 3), dat van Jena-glas is vervaardigd, bestaat uit een bolvormige kookruimte, overgaande in een cylindervormig gedeelte A, dat aan de onderzijde een opgestulpten rand heeft, waaraan de uitvloeibuis aansluit. In dat gedeelte bevindt zich het filter, bestaande uit twee ronde stukjes kopergaas *b* met opstaanden rand, waarvan het onderste over den glazen rand sluit. Hierop komt een laagje asbest ter dikte van ± 5 à 6 mm, dat in vochtigen toestand onder afzuigen van het overtollige water eenigszins wordt aangedrukt en dat ten slotte wordt opgesloten door het tweede kopergaasje, dat met zijn opstaanden rand tegen den wand van het cylindrisch gedeelte klemt en zodoende het asbestfilter op zijn plaats houdt. Dit laatste kopergaasje kan op practische wijze worden aangebracht door het met behulp van een metalen stempeltje op zijn plaats te drukken. De benoodigde hoeveelheid asbest bedraagt op deze wijze slechts ± 2 g.

Terwijl vroeger voor de bepaling van ruwe celstof een hoeveelheid van 3 g van het te onderzoeken materiaal werd gebruikt, neemt men bij het nieuwe apparaat bij voorkeur slechts 1,5 g.

Bij de ruwvezelrijke producten, waarmede wij voornamelijk te maken hebben, krijgt men gemiddeld ± 450 mg celstof. Bij de gewone voeder-

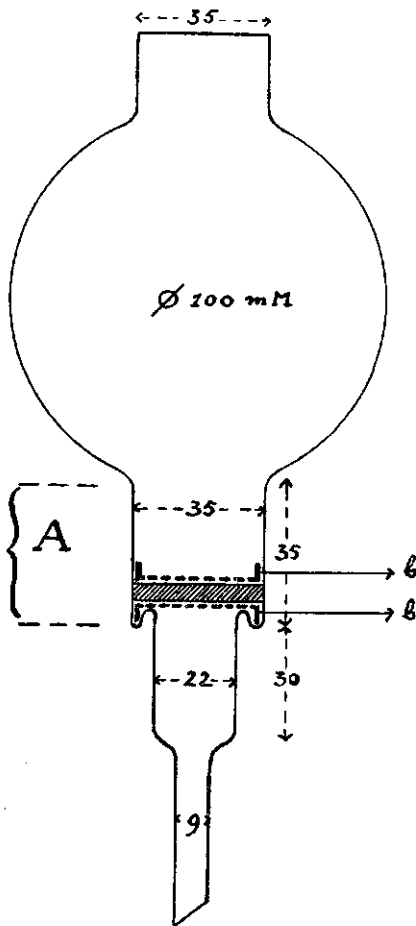


Fig. 3.

voor het inleiden van stoom kan steunen op het bovenste kopergaasje, om dat men niet bang behoeft te zijn voor het losraken van het filter. Daardoor bestaat ook geen gevaar, dat tijdens het koken een gedeelte van de stof bezinkt en dus min of meer aan de inwerking van zuur of loog wordt onttrokken.

Om het springen van de porceleinen kroesjes op de vrije vlam te voorkomen, hebben we een oventje geconstrueerd, zooals fig. 4, 5 en 6 aangeven.

De kroezen zijn geplaatst in passende openingen van een 3-tal asbestplaatjes, die de bovenzijde vormen van een in een frame van hoekijzer opgesloten langwerpige doos van asbest.

(4) E. 4.

middelen is het gehalte aan ruwvezel in den regel belangrijk lager, maar ook hier heeft het afwegen van een kleinere hoeveelheid stof geen nadeeligen invloed op de nauwkeurigheid van de bepaling.

Van belang is, dat men bij het begin van het koken met zwavelzuur een schepje van de asbestpap, die men voor het maken van het filter gebruikt, aan de vloeistof toevoegt. Het filtreren gaat dan zeer snel, vooral als men afzuigt.

Wanneer na het koken met zuur en loog het filter met alcohol en met aether is uitgewasschen, kan men met behulp van een haakje het bovenste gaasje met het asbestfilter gemakkelijk verwijderen. In den regel is het niet noodig het geheele filter er uit te nemen, maar kan men volstaan met het bovenste laagje asbest, dat de celstof bevat, te verwijderen en over te brengen in een porceleinen kroesje, dat na korten tijd drogen bij 120°C constant gewicht heeft en gegloeid kan worden.

Een verder voordeel van het nieuwe model celstofpeer is nog, dat de buis

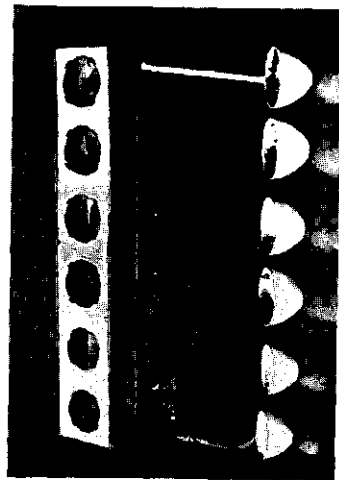


Fig. 4.

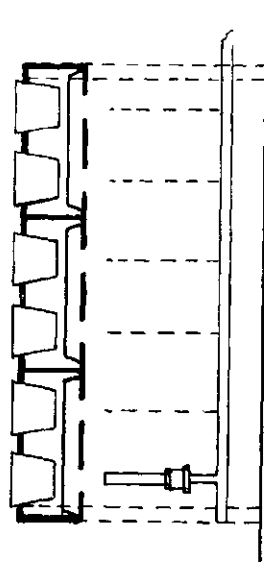


Fig. 5.



Fig. 6.

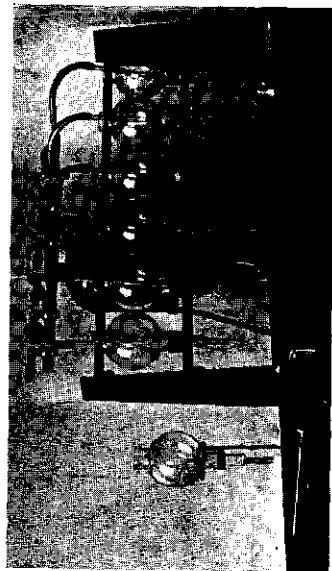


Fig. 7.

De branders zijn onder de openingen in den bodem geplaatst. De vlammen komen niet rechtstreeks tegen de kroezen, maar zijn afgeschermd door brugjes van V-2a-staal. Een zoodanig oventje voor 6 plaatsen is nl. door tusschenschotten van asbest in drieën verdeeld.

Behalve voor het gloeien van de kroesjes voor de celstofbepalingen dient het oventje ook voor het verasschen van de talrijke monsters landbouw-producten, waarin de afzonderlijke minerale bestanddeelen bepaald moeten worden.

Daar hiervoor grootere kroezen noodig zijn, worden in dit geval de bovenste platen vervangen door zoodanige met grootere openingen.

Ten slotte geeft fig. 7 nog een indruk van de apparatuur voor een 6-tal bepalingen.

BEREIDING VAN HET URANYLREAGENS VOLGENS KAHANE DOOR VERWERKING VAN URAANRESTEN

DOOR

Dr. L. WESTENBERG.

(Ingezonden 25 Maart 1936.)

Bij de gewichtsanalytische bepaling van natrium volgens KAHANE ¹⁾ ²⁾ verkrijgt men een uraanhoudend filtraat; de zooeven genoemde auteur beschrijft een werkwijze om hieruit uranylacetaat terug te winnen. Hij bereidt ammoniumuranaat, verhit dit tot 300° en lost de rest op in verdund azijnzuur. Door kristallisatie verkrijgt men het uranylacetaat.

Veel gemakkelijker komt men echter als volgt tot het doel. Na verwijdering van de alcohol door destillatie, wordt de vloeistof verdund met leidingwater en in een hoog cylinderglas met ammoniak neergeslagen. Nadat het gele ammoniumuranaat $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ bezonken is, wordt de heldere vloeistof afgeheveld en door decanteeren (leidingwater) het neerslag verder uitgewassen. Tijdens het bezinken moet het cylinderglas afgedekt worden, om te verhinderen dat de overmaat ammoniak koolzuur uit de lucht zal opnemen, daar ammoniumuranaat in een oplossing van ammoniumcarbonaat vrij sterk oplosbaar is. Ten slotte wordt het neerslag afgefiltreerd en gedroogd. Het is de grondstof voor de bereiding van het uranylreagens, welke als volgt geschiedt.

Men wrijft in een mortier 23,5 g ammoniumuranaat met wat water samen tot een dunne brij en spoelt deze in een maatkolf van 1 liter; hierbij voegt men 28 g magnesiumoxyde en $\pm \frac{1}{2}$ l gedestilleerd water. Door de vloeistof aan de kook te brengen en een groot gedeelte van het water weg te koken, zet men het ammoniumuranaat voor het grootste gedeelte om in magnesiumuranaat. Na afkoeling lost men de massa op door bij gedeelten, wegens de groote warmteontwikkeling, 102 g azijnzuur toe te voegen. Na afkoelen, toevoegen van $\frac{1}{2}$ l alcohol van 90 vol % en aanvullen tot 1 liter is het reagens gereed en na 1 à 2 dagen staan, klaar voor het gebruik.

Men vermijdt bij deze werkwijze de tijdroovende zuivering van het uranylacetaat door omkristallisatie en houdt dus ook geen moederloog over.

¹⁾ E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. de France*, 4e série, t. XLVII—XLVIII, n°. 4, 382—404 (1930).

²⁾ G. B. VAN KAMPEN en L. WESTENBERG, *Versl. landb.k. onderz.*, 38 E, 21—29 (1932).

De verwerking van het tripelzout (natrium-uranyl-magnesium-acetaat) gaat op overeenkomstige wijze, door dit in warm water op te lossen en neer te slaan met ammoniak. Een hernieuwde zuivering door oplossen in zoutzuur en neerslaan met ammoniak is aan te bevelen.

Bij de beschreven werkwijze krijgt men steeds in de maatkolf een neerslag van het tripelzout; deze hoeveelheid is echter gering en hangt af van de zuiverheid van de gebruikte grondstoffen. Door een kleine hoeveelheid reagens te maken en het neerslag te wegen, kan men voor een volgende keer een correctie aanbrengen ($2\frac{1}{2}$ g neerslag komt overeen met 1 g ammoniumuranaat).

Zooals mij gebleken is, kan men ook gebruik maken van een uranulreagens, dat een eenigszins andere samenstelling heeft dan is opgegeven door KAHANE; dit wordt verkregen door het uitkoken van ammoniak uit het ammonium-uranaat achterwege te laten.

Men lost dus op 23,5 g $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2 \text{O}_7$ en
28 g MgO in
102 g azijnzuur (100%) verdund met 300 cm³ water
voegt 500 cm³ alcohol (90%) toe en vult aan tot 1 liter.

Dit reagens geeft dezelfde uitkomsten als het nagenoeg ammoniakvrije reagens, zooals aangetoond wordt door onderstaande analyseresultaten:

Steeds werd 15 cm³ uranylreagens gebruikt.

vol. oplossing	aanwezig Na	gevonden Na
0,5 cm ³	1,15	1,14
1,0	2,30	2,31
5,0	2,30	2,29
0,3	5,75	5,70

Dit is geheel in overeenstemming met de ervaring van NODA ³⁾, die vond, dat 1 à 2 mg NaCl bepaald kon worden naast 2 g calcium magnesium- of ammoniumchloride, mits per cm³ niet meer aanwezig was dan 100 mg Ca of 70 mg Mg of 40 mg NH₄. Het reagens, bereid volgens bovenstaande beschrijving, bevat ongeveer 1 g NH₄ per l; gebruikt men per bepaling 15 cm³ reagens, dan bevat deze hoeveelheid dus ongeveer 15 mg NH₄, een onschadelijke hoeveelheid.

Het bovenstaande is niet in tegenspraak met een mededeeling van ALTEN,

³⁾ T. NODA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 36, 635 (1933), ref. in *Chim. et Ind.*, 32, 1301 (1934).

WEILAND en HILLE ⁴⁾. Ammoniumzouten zouden te hooge uitkomsten kunnen veroorzaken door de onoplosbaarheid van vele van deze verbindingen in alcohol. In het reagens bevindt zich het ammoniumzout reeds in alcoholisch milieu en er is slechts een zeer kleine kans, dat door dubbele omzetting een moeilijk oplosbaar ammoniumzout zou ontstaan.

Bij langdurig gebruik van dezelfde hoeveelheid uraanverbindingen kan er zich ijzer in ophoopen, afkomstig uit de gebruikte chemicaliën. Dan kan een zuivering, gebruik makende van de oplosbaarheid van ammoniumuranaat, in ammoniumcarbonaat, of door omkristallisatie, noodig zijn.

⁴⁾ F. ALTEN, H. WEILAND en E. HILLE, *Z. Pflanzenernährung, Düngung*, 32, 124—140 (1933).