

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

ONDERZOEKINGEN OVER DE BEPALING VAN HET PHOSPHOR-
ZUUR IN KUNSTMESTSTOFFEN

DOOR

G. H. C. VAN BERS.

(Ingezonden 5 Februari 1931.)

Naast de tienduizenden phosphorzuurbepalingen, welke hier jaarlijks worden verricht, zijn vóór en na nog verscheidene proefnemingen met honderden analyses gedaan, met het doel te trachten, binnen de grenzen der vereischte nauwkeurigheid, nog vlugger en, zoo mogelijk, goedkoper tot resultaten te komen.

Een vroegere publicatie ¹⁾ besprak de in onderscheidene onderzoekingslaboratoria gebruikte methoden in vergelijking met de hier gevolgde methode van VON LORENZ ²⁾. Steeds bleef deze, sinds 1911 toegepaste methode, voor ons de voorkeur verdienen door hare nauwkeurigheid, eenvoud van uitvoering en algemeene bruikbaarheid voor de afzondering van het tot wegen te brengen gele phosphorzuurhoudend neerslag uit verschillend milieu of concentratie.

Van alle denkbare middelen om op deze werkwijze te besparen of haar te bekorten werd natuurlijk het eerst gebruik gemaakt:

het afmeten van alle benodigde vloeistoffen kan geschieden met snel leegloopende — en een constant volumen leverende — pipetten;

de kooktijd voor het in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur zou, bij gebruik van een geringere hoeveelheid zuur in een grootere concentratie (20 cm³ HNO₃ s.g. 1,2, 15 cm³ HCl 25 % en 40 cm³ water), beperkt kunnen worden tot 5 à 7 minuten, waardoor mede het gasverbruik minder wordt;

voor stoffen, welke hoogstens 25 % phosphorzuuranhydride bevatten, kan volstaan worden met de helft der chemicaliën, benodigd voor de precipitatie van het gele neerslag;

na de precipitatie kunnen de bekerklasjes met inhoud automatisch worden geschud;

de dubbele wassching met alcohol en aether werd reeds lang vervangen door de eenmalige met acetone.

Een en ander heeft ten gevolge, dat een geoefend analist heden, zonder buitengewone inspanning, 48 phosphorzuurbepalingen per werkdag kan verrichten.

¹⁾ M. J. VAN 'T KRUIJS, Onderzoek en bemonstering van Thomasphosphaatmeel: Verslagen landb.k. onderz. XXVI, 96.

²⁾ N. VON LORENZ, Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche durch direkte Wägung des Ammonium-Phosphormolybdates, Landw. Vers. st. 55 (1901), 183.

2006-72

Wat den zgn. kostprijs der methode aangaat, zij er aan herinnerd, dat alle molybdeenresten met een slechts gering verlies weder op het meest dure reagens, het ammoniummolybdaat, verwerkt worden. ¹⁾

Het is niet uitgesloten, dat onderzoekingen, welke tot geen nieuwe methode van onderzoek of verbetering, e.q. verkorting, in de wijze van uitvoering eener bestaande methode hebben geleid, voor anderen aanwijzingen kunnen bevatten, welke hen, misschien ook in ander verband, nuttig kunnen zijn. ²⁾

Daarom zijn wij er toe overgegaan van de door ons in de laatste jaren verrichte onderzoekingen over de phosphorzuurbepaling in het kort een overzicht te geven en van commentaar te voorzien.

Eerst moeten dan vermeld worden de pogingen, waarmede getracht werd in de VON LORENZ-methode zelf, zonder aantasting van haar principe, nog veranderingen aan te brengen, welke zouden kunnen leiden tot verder doorgevoerde besparing en nog sneller afwerking: ³⁾

1°. het in behandeling nemen van een geringere hoeveelheid oorspronkelijke stof: 1 gr., in plaats van 5 gr., tot een kleiner volumen: 100 cm³, in plaats van 1/2 liter, waarna precipitatie van 10 cm³ en 5 cm³ der oplossing. Het afwegen van minder stof en het toezicht op het oplossen kostte wat meer tijd, terwijl de overeenstemming in de resultaten der dublobepalingen in 't algemeen niet zoo goed was;

2°. het uitgaan van 1 gr. stof tot 1/2 liter en precipitatie van 10 cm³ = 0,02 gr. met geringere hoeveelheden salpeterzuur-zwavelzuurmengsel — 4, 8 en 10 cm³ — en molybdeenoplossing — 5, 10 en 12,5 cm³. De resultaten waren te laag en onderling niet goed overeenkomend; zij werden beter, naarmate meer reagentia werden gebruikt.

In plaats van het gele VON LORENZ-neerslag tot weging te brengen, zou men het ook kunnen titreeren door het op te lossen in overmaat loog van bekenden titer en deze overmaat te bepalen. Een variatie op deze werkwijze bestaat in het toevoegen van formoloplossing, ten einde het ammoniakverlies tijdens het oplossen en titreeren te voorkomen ⁴⁾. De cijfers, met deze methode verkregen, zijn, zij het ook binnen wat wijdere grenzen, goed, doch het oplossen en titreeren duren langer dan het wegen.

¹⁾ A. D. BERKHOUT, Verwerking van molybdeenresten, verkregen bij de phosphorzuurbepalingen: Verslagen landb.k. onderz. VIII, 3.

²⁾ J. STRAUB, Laboratoriummededeelingen over 1929 van den Keuringsdienst van waren te Amsterdam, Chem. Weekbl., 27 (1930), 193.

³⁾ Zie ook G. B. VAN KAMPEN, Analysemethoden bij contrôle-onderzoekingen: Versl. van landb.k. onderz. XXXIII, 5.

⁴⁾ F. SCHEFFER, Zur Titration des nach N. VON LORENZ gefällten Ammoniumphosphormolybdatniederschlags mit Natronlauge unter Zusatz von Formaldehyd, Landw. Vers. st. 105 (1927), 335.

Deze „formolvariantie” werd o. m. toegepast bij de volgende proeven:

SERIE 3. N°.	Gewone methode.	100 mgr. Thomasphosphaatmeel direct opgelost in 20 cm ³ zuurmengsel en	
		10 cm ³ water.	6 druppels HCl 25%.
A 1750	15,86 %	15,78 %	15,86 %
1751	17,29 %	17,23 %	17,26 %
1752	15,57 %	15,68 %	15,56 %
1753	19,77 %	19,98 %	19,82 %
1754	17,74 %	17,70 %	17,77 %
1755	17,38 %	17,41 %	17,26 %

De factoren ter omrekening, berekend uit de resultaten, verkregen met 10 cm³ eener KH₂PO₄-oplossing, waarin 16,0, resp. 18,5 mgr. P₂O₅ aanwezig waren, bedroegen 0,2458, resp. 0,2455.

Alle handelingen na het afwegen en vóór het precipiteeren zijn dus overgeslagen en de uitkomsten goed.

Wanneer de factor berekend wordt uit één of meerdere te zelfder tijd verrichte bepalingen in stoffen met bekend P₂O₅ gehalte, zal het niet noodig zijn, dat de afwerking der analyses minstens 2 uren onderbroken wordt om het neerslag gelegenheid te geven zich geheel af te zetten. Een dergelijke redeneering doet evenwel afbreuk aan den eisch, welke het kwantitatieve verloop eener reactie stelt. Uit de volgende cijfers uit een serie van 50 bepalingen — oplossing als serie 3 met toevoeging van 6 dr. HCl 25 % —, welke na precipitatie van het gele neerslag onmiddellijk — d. w. z. practisch na ¼ uur — werden afgezogen op de kroes en getitreerd, moge blijken, dat er te groote afwijkingen kunnen ontstaan.

SERIE 8. N°.	V. LORENZ- methode.	Formol- titratie.	N°.	V. LORENZ- methode.	Formol- titratie.
A 1867	15,75 %	15,85 %	A 1917	17,96 %	18,24 %
1868	17,12 %	17,42 %	1918	17,66 %	17,78 %
1869	16,37 %	16,57 %	1919	15,85 %	16,21 %
1870	15,95 %	16,17 %	1920	15,94 %	16,26 %
1871	16,25 %	16,48 %	1921	17,82 %	18,04 %
1872	16,54 %	16,63 %	1922	16,99 %	17,06 %
1873	15,43 %	15,75 %	1923	15,98 %	16,29 %
1874	16,02 %	16,24 %	1924	15,91 %	16,09 %
1875	15,65 %	15,72 %	1925	16,00 %	16,26 %

Aan de directe analyseering van slechts 100 mgr. stof blijft echter voor algemeene toepassing een groot gevaar verbonden. De ervaring leert, dat na zeer zorgvuldige monstermaking nog spoedig ontmenging kan optreden, vooral bij heterogene stoffen, welke al of niet tot poeder zijn fijngemalen. De toestand van de stof laat bovendien fijnmaken lang niet altijd toe.

De langere duur der titraties weegt op tegen de voordeelen, verkregen met het weglaten van eenige manipulaties; blijft nu ook nog het afwegen van slechts 100 mgr. oorspronkelijke stof bedenkelijk, dan is er alles voor te zeggen om bij de oude werkwijze te blijven.

Onder de oudere aantekeningen vinden wij de toepassing van de titrimetrische methode van GRETE ter bepaling van het in water oplosbaar phosphorzuur met lijmhoudend molybdeenreagens op verschillende meststoffen, waarvan het phosphorzuur in mineraalzuur oplosbaar moet opgegeven worden. In het bijzonder voor normaal en ontlijmd beendermeel waren de uitkomsten nagenoeg geheel in overeenstemming met de cijfers, verkregen met de VON LORENZ-methode. Om zonder aarzelen het eindpunt dezer titratie te erkennen, wordt een groote routine vereischt. Voor het Thomasphosphaatmeel schijnt het oplossen der stof te moeten geschieden met geconcentreerd zwavelzuur ¹⁾ in plaats van met salpeterzuur-zoutzuurmengsel.

Het spreekt vanzelf, dat het vaststellen van het gehalte van het in water oplosbaar phosphorzuur in superphosphaat ook geprobeerd werd met de bekende werkwijze, waarbij het phosphorzuur in alkalisch milieu door een overmaat van calciumchloride wordt neergeslagen.

Eerst wordt in een verdunde oplossing het vrije zuur geneutraliseerd, waarbij als indicator gebruikt wordt een door C. KIRSCHNICK ²⁾ oorspronkelijk voor troebele, zwak gekleurde, vloeistoffen aanbevolen, mengsel van methyl-oranje en neutraal indigozwavelzurenatrium. Deze indicator wordt door zuren rose gekleurd en met alkaliën groen, via een vuilgrijze, in verdunde oplossingen kleurlooze, tint. Daarna wordt in dezelfde vloeistof, na toevoeging van calciumchloride en overmaat loog, de bepaling beëindigd, door weer met zuur op de voornoemde vuilgrijze tint terug te titreeren. Voor de instelling op het juiste eindpunt is eenige oefening noodig. Het verschil in de gebruikte cm³ loog en zuur, uitgedrukt in de normaliteit 0,2815, geeft, bij analyseering van 1 gr. stof, onmiddellijk het percentage P₂O₅ aan.

¹⁾ C. H. KETNER, De bepaling van het phosphorzuur in Thomasphosphaatmeel volgens de methode van Grete, Chem. Weekbl. 4 (1907), 757.

²⁾ Chem. Ztg. 31 (1907), 960.

Deze methode werkt wel zeer snel en zou voor een superphosphaatbedrijf als een eerste contrôle op het verkregen product dienst kunnen bewijzen.

De geconstateerde afwijkingen, afhankelijk van het materiaal, dat voor de superphosphaatbereiding gebruikt werd, maken haar niet bruikbaar voor die gevallen, waar het op groote nauwkeurigheid aankomt.

Opgemerkt zij, dat de titratie ook gelukte voor de bepaling van het in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur van ontlijmd beendermeel; met normaal beendermeel en het in 2-procentig citroenzuur oplosbaar phosphorzuur onderzonden wij moeilijkheden.

In verband met een werkwijze in de laboratoria van een groot-producent van Thomasphosphaatmeel gevolgd, werd de bestudeering en uitvoering daarvan aan een nader onderzoek onderworpen. De betreffende methode bleek identiek met de oude Pemberton-methode; de uitvoering van onderdeelen, om met een grooter aantal analyses sneller tot een resultaat te komen, werd bekort door de uitkomsten van een serie afhankelijk te maken van een zgn. standaard, welke in deze op gelijke wijze werd uitgevoerd. Het standaardmonster bestaat uit het fijnmeel van een Thomasphosphaatmeel, waarvan het P_2O_5 gehalte op verschillende manieren wordt vastgesteld. Wij kwamen tot de conclusie, dat deze methode misschien voor een bedrijf haar nut kan hebben, maar voor ons niet voldoende wetenschappelijk onderlegd is en bovendien toch niet geacht kan worden sneller af te werken te zijn dan de VON LORENZ-methode.

Op kleinere schaal werden proefnemingen gedaan of de nieuwere inzichten in de theorie der indicatoren voor onze phosphorzurbevestigingen zouden dienstbaar te maken zijn ¹⁾. Met verschillende variaties in de werkwijze, gebruikte indicatoren en benodigde reagentia werden weliswaar in oplossingen van zuiver monokaliumphosphaat gunstige resultaten verkregen, maar de toepassing op de monsters, welke door den dienst geanalyseerd moesten worden, mislukten door de samengesteldheid dier stoffen.

Hetzelfde kan gezegd worden van de proeven, waarbij als voornaamste reagens het zilvernitraat gebruikt wordt. Pogingen van dezen aard zijn reeds talloos vele gedaan ²⁾, doch verder als tot bepalingen in enkelvoudige phosphaten is men nooit gekomen.

In de laatste jaren breekt het streven zich baan om de makro-, ook zelfs de mikro-analyse binnen het bereik der dagelijks terugkeerende werkzaam-

¹⁾ Zie o. a. KOLTHOFF, Die Massanalyse II (1928), 139 e. v.

²⁾ M. HEGEDÜS, Ueber die acidimetrische Bestimmung der Phosphate, Zeitschr. f. anal. Chem. 75 (1928), 111.

heden van onderzoekingslaboratoria te brengen. Van de verschillende vormen, waaronder deze zich aandienen, vinden met name de zgn. colorimetrische methoden reeds gereede toepassing ¹⁾. Voor de vaststelling van de percentages waardevolle bestanddeelen in gronden wordt ook in deze richting gezocht en behandelen o. a. een tweetal publicaties van recenten datum het onderzoek op phosphorzuur langs colorimetrischen weg.

In de eerste verhandeling ²⁾ wordt aangegeven de bepaling van het in 2 % citroenzuur oplosbaar phosphorzuur van gronden, als modificatie van vroeger aangegeven methoden van BRIGGS, BELL, DOISY en SJOLLEMA. De tweede ³⁾ wil met de toepassing der beschreven methode veel verder gaan en betreft daarin o. m. de bepaling van het phosphorzuur in meststoffen. De twee verhandelingen hebben ons aanleiding gegeven tot een uitvoerig onderzoek, weder om na te gaan of de gegeven methodes vlugger en met minstens even groote zekerheid tot juiste resultaten zouden leiden als de VON LORENZ-methode.

Het beginsel bij beiden is gelijk, n.l. het ontstaan van een blauwe verkleuring in een phosphaatoplossing, na het toevoegen van een molybdeenoplossing en een reductiemiddel. De intensiteit van de kleur neemt toe met opklimmend gehalte aan phosphorzuur. Achtereenvolgens zullen wij het voornaamste van onze proeven refereeren.

ARRHENIUS gebruikt als reagentia:

1°. een ammoniummolybdaatoplossing, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 4 aq. van 25 gr. in 825 cm³ water, onder afkoeling gemengd met 175 cm³ geconcentreerd zwavelzuur;

2°. een natriumsulfietoplossing van 20 gr. in 80 cm³ water;

3°. een hydrichinonoplossing van 0,5 gr. in 100 cm³ water + 1 druppel geconcentreerd zwavelzuur.

Door den schrijver werden nagegaan de invloed van verschillende hoeveelheden reagens, welke binnen wijde grenzen kunnen variëeren en van de aanwezigheid per afzonderlijke bepaling van

nitraat: tot een hoeveelheid van 0,15 mgr. NO_3 ; bij onze proeven met phosphorzuur, oplosbaar in mineraalzuur waren ± 6 mgr. NO_3 aanwezig;

kieselzuur: dit heeft een grooten invloed op de reactie, welke door toevoeging van het geconcentreerd zwavelzuur moet weggenomen worden; aangezien het zwavelzuur de reactie tegenwerkt en bij onze proeven, bij

¹⁾ Over colorimetrische methoden ter bepaling van phosphorzuur zie men b.v. nog Zeitschr. f. anal. Chem. 71 (1927), 265.

²⁾ O. ARRHENIUS, Die Phosphatfrage II, Zeitschr. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A, XIV (1929), 185.

³⁾ SCH. R. ZINZADZE, Neue Methoden zur kolorimetrischen Bestimmung der Phosphor- und Arsensäure, Zeitschr. als voren, XVI (1930), 129.

een gehalte tot 15 % SiO_2 in Thomasphosphaatmeel, maximaal 0,6 mgr. aanwezig is, werd de aangegeven hoeveelheid — 175 cm^3 — verminderd tot 150 cm^3 geconcentreerd zwavelzuur;

citroenzuur en citraten werken vertragend op de kleurvorming, maar bij onze proeven zijn het citroenzuur, c.q. de citraten, zoo sterk verdund, dat zij geheel buiten het bereik der aangehaalde proeven vallen;

temperatuur en tijd: de temperatuur begunstigt de reactie; bij 20° zouden 24 uur en bij 30° 12 uur voldoende zijn om kleurvastheid te krijgen; na 60 uren zouden de kleuren nog gelijk zijn.

Aanbevolen wordt als standaardvergelijkingsoplossing een fosphaatoplossing te gebruiken, waarvan iedere cm^3 — als interval — met 0,03 mgr. P_2O_5 overeenkomt. Na een week zouden de helderblauwe oplossingen een vuiltroebele tint krijgen, welke in groenblauw overgaat.

Uitvoering der bepaling: De oplossing wordt gepipetteerd in een 100 cm^3 kolfje en met water verdund tot $\pm 80 \text{ cm}^3$, dan worden toegevoegd 10 cm^3 molybdeenreagens, 1 cm^3 sulfietoplossing en 1 cm^3 hydrochinonoplossing, waarna met water wordt aangevuld tot 100 cm^3 en gemengd. De kolfjes worden nu 6 uren in een waterbad geplaatst bij 50° en blijven daarna nog een nacht overstaan. Den volgenden dag worden zij, staande op een schijf van melkglas, vergeleken met de standaarden, totdat men dezelfde kleur vindt. Bij meer dan 0,60 mgr. P_2O_5 wordt het kleurverschil te gering. Een tabel geeft de uitkomsten, opklimmend van 1 tot en met 59 honderdsten mgr. P_2O_5 .

De manier van vergelijken leek ons, met kolfjes van 100 cm^3 , niet de juiste, zoo niet ondoenlijk. Uit de oplossingen vulden wij buisjes met een inhoud van $\pm 25 \text{ cm}^3$, hoog 13,5 cm en met een doorsnede van 14 mm., tot gelijke, bepaalde hoogte — $\pm 12,5 \text{ cm}$ — en vergeleken deze vervolgens met de standaarden boven den zgn. lichtbak ¹⁾ in een donkere kamer.

De toepassing op de gehaldebepaling van het phosphorzuur in Thomasphosphaatmeel vereischt een aanzienlijke verdunning der oorspronkelijke oplossing, wat de noodzakelijkheid medebrenghet van vergelijking met zoo na mogelijk gelijke concentratie der standaardfosphaatoplossingen. Wij verdunden $10 \text{ cm}^3 = 100 \text{ mgr.}$ der stof weder tot 250 cm^3 en namen hiervan weder 10 cm^3 voor de bepaling; ten slotte bevindt zich dus in het colorimeterbuisje $\pm 1 \text{ mgr.}$ der oorspronkelijke stof. Als standaardoplossing werd het

¹⁾ Deze werd sedert onze vorige publicatie — Verslagen landb.k. onderz. XXXIV (1929), 87 — verbeterd en bestaat thans uit een vierkant kistje, aan de smalle binnenzijden voorzien van twee Philips 60 Watt Arga-lampen, met zijdelingschen afvoer voor de verwarmde lucht, terwijl de overige ruimte is beplakt met stanniolpapier. Aan de bovenzijde bevinden zich een drietal rijen van 10 openingen, waarop de colorimeterbuisjes kunnen rusten, die bovendien ter halver hoogte nog gesteund worden door een metalen opzette met een gelijk aantal openingen. Hinderlijke lichtuitstraling kan worden belet door 3 paar schuifjes, die alle openingen bestrijken.

meest gebruikt een KH_2PO_4 -oplossing, waarvan elke $\text{cm}^3 = 0,02$ mgr. P_2O_5 , overeenkomend met 0,5 % P_2O_5 berekend op 100 mgr. oorspronkelijke stof, of wel het interval per cm^3 bedroeg 0,5 %.

In tegenstelling met de opgave van den schrijver, bleek reeds spoedig, dat bij de gewone temperatuur de reactie zelfs na 5 dagen nog niet was beëindigd: de verandering van tint is een functie van den tijd en deze is blijkbaar niet aan een bepaalden, korten duur gebonden. Een hoogere temperatuur begunstigt de reactie, maar dan treedt het verschijnsel op, dat de monsters t. o. v. de standaarden onevenredig donkerder worden; zelfs na een nacht staan bij gewone temperatuur, meenden wij bij enkele proeven verschil in de aanvankelijke verhouding te kunnen constateeren. De samengesteldheid der monsters is hierop wellicht van invloed, waardoor bij aflezing aan deze een hooger percentage wordt toegekend. Wanneer b.v. 3 uren bij 50° wordt verwarmd, worden de kleuren te donker en de climax onduidelijker. De beste resultaten werden verkregen, door de reageerende mengsels 2 uur bij 20° te laten inwerken en daarna onmiddellijk over te gaan tot de vergelijkende aflezing.

De cijfers der navolgende series — proefnemingen 24 en 25 — werden b.v. op deze wijze verkregen; de verdunning der oplossingen is boven reeds aangegeven; de standaarden werden voor de geheele procenten en de tusschenliggende hieruit gemaakt. De herhaalde aflezingen door 2 personen moeten aanwijzingen geven over de daarin mogelijke afwijkingen.

Bepalingen in 2 % citroenzuur oplosbaar phosphorzuur.

Thomas-phosphaat-meel. N ^o .	Methode VON LORENZ.	Colorimetrische methode.			
		Afllezingen door:			
		A.	B.		
			1e.	2e.	na een nacht staan.
10107	15,2	15,3	15,0	15,3	15,0
10108	15,9	15,8	16,0	15,3	15,4
10109	13,9	13,5	14,0	13,3	13,5
10110	13,5	14,0	14,0	14,0	13,7
10111	14,0	14,2	14,0	14,0	13,8
10112	14,8	15,3	15,0	15,1	15,0
10113	13,2	13,5	13,2	13,6	13,2
10114	14,4	14,8	14,7	14,7	14,7
10115	14,9	15,3	15,0	15,0	15,0
10116	15,2	15,8	15,5	15,3	15,2
10117	15,2	15,7	15,5	15,3	15,3
10118	15,3	15,7	15,2	15,2	15,2
10119	14,6	14,8	14,8	14,7	14,8

Bepalingen in mineraalzuur — HNO_3 , HCl mengsel (20 cm^3 s.g. 1,2, 15 cm^3 25 %, 40 cm^3 water) — oplosbaar phosphorzuur.

Thomas-phosphaat-meel. N°.	Methode VON LORENZ.	Colorimetrische methode. Aflezingen door:			
		A.		B.	
10147	16,8	17,0	—	16,8	—
10148	18,9	> 18,5 ¹⁾	—	> 18,5	—
10149	16,4	16,3	—	16,3	—
10150	16,2	16,0	—	15,7	15,8
10151	17,1	17,3	—	17,0	—
10152	16,5	17,0	17,0	16,3	—
10153	17,0	17,8	17,5	17,5	17,8
10154	16,4	17,0	16,3	16,3	—
10168	18,1	18,5?	18,3	18,2	—
10169	18,7	> 18,5	—	18,6?	—
10170	17,4	18,0	17,5	17,5	—
10171	16,4	17,0	—	16,5	16,3
10172	17,0	17,7	17,0	17,5	17,3
10173	17,0	18,0	17,5	17,0	—
10174	17,6	18,5?	—	18,1	18,0
10175	17,6	18,0	17,5	17,4	17,5
10176	17,6	18,0	17,5	17,8	17,5
10177	17,1	17,0	—	16,3	16,8

Bij de laatste serie zijn de aflezingen moeilijker: de monsters geven een helderder blauwe tint, wat wellicht moet toegeschreven worden aan de aanwezigheid van het salpeterzuur tot een hoeveelheid van ongeveer 6 mgr in het 100 cm^3 kolfje.

Door het interval in de standaarden kleiner te maken zou in enkele gevallen wel een betere interpolatie mogelijk zijn; de noodzaak echter om, door de steeds aan verandering onderhevige nuances in de kleuren, elke nieuwe serie weder te doen vergezellen door een reeks standaardbepalingen maakt de methode tijdrovend. Het streven was er op gericht een z.g. blijvende standaardreeks te maken, welke dus meer dan eenmaal en liefst zoo lang mogelijk bruikbaar zou kunnen zijn. Onze pogingen mochten niet met een gunstigen uitslag bekroond worden; opmerkelijk is het aantal variaties dat er in „blauw” blijkt te bestaan. Nabootsing van de geelgroene tot blauwe tinten, noch allerlei combinaties van verdunde tot sterkere oplossingen van

¹⁾ De laatste standaard in de reeks kwam overeen met 18,5 % P_2O_5 .

standaarden, waarin de reacties waren afgelopen, dus de kleurverandering tot staan was gebracht, gaven de gewenschte resultaten. Altijd blijven de tinten van „oudere” standaarden, welke wij op de kleuren der pas afgewerkte trachten te ijken, helderder blauw: wij zouden kunnen zeggen, dat de kleuren elkander wel raken, maar niet dekken.

Voor de beoordeeling van de verkregen eindresultaten worden hier nog vermeld de cijfers van onze laatste serie van 34 bepalingen — proefneming 36 —, uitgevoerd op de manier, zooals vroeger werd aangegeven. Het aantal benoedigde standaardoplossingen bedroeg 14, met een interval van $\frac{1}{2}$ %, waarvan er 6 werden gemaakt uit de 8 andere, na de plaatsing in het waterbad. De afwerking van het begin — afwegen, koken, resp. roteeren — tot het einde vergde 7 uur, waarin niet zijn begrepen de 2 uren plaatsing in het water-

Thomas- phosphaat. meel. N ^o .	In mineraalzuur oplosbaar.			In 2 % citroenzuur oplosbaar.		
	VON LORENZ.	Colorimetrisch.				VON LORENZ.
		A.	B.	A.	B.	
10903	16,7	16,7	17,0	14,5	14,7	14,5
10904	17,1	17,3	17,5	15,0	15,1	14,9
10905	16,9	17,3	17,5	14,5	14,8	14,5
10906	16,9	17,3	17,5	14,1	14,3	13,9
10907	16,6	17,3	17,5	14,2	14,3	13,9
10910	16,9	17,3	17,5	—	—	—
10912	17,4	17,5	17,3	14,1	14,3	14,1
10913	—	—	—	15,2	15,5	15,7
10914	—	—	—	14,7	15,0	14,8
10915	—	—	—	14,1	14,3	13,9
10916	—	—	—	15,1	15,0	15,4
10917	—	—	—	16,5	16,0	16,3
10918	—	—	—	14,2	14,4	14,0
10919	—	—	—	16,2	16,5	16,4
10921	19,1	19,5	19,5	15,0	15,3	15,2
10922	16,5	17,0	17,2	15,5	15,3	15,2
10923	16,0	16,5	16,7	14,5	14,5	13,9
10924	20,3	20,8 ¹⁾	20,8 ¹⁾	15,3	15,3	15,4
10925	16,1	16,6	16,8	14,3	14,5	14,8
10926	16,3	16,6	16,8	14,5	14,5	14,7
10927	18,3	19,3	19,3	14,5	14,5	14,6

¹⁾ Gemeten en omgerekend.

bad. Een gelijk aantal — 34 — von Lorenzbepalingen zullen verricht kunnen worden in $6\frac{1}{2}$ uur, terwijl voor 34 + 14 dezer analyses $7\frac{1}{2}$ uur zullen noodig zijn.

Uit de aflezingen — weder door 2 verschillende personen — moge o.a. blijken, dat een colorimetrische methode niet tot de zeer eenvoudige mag gerekend worden; zij veronderstelt integendeel een zekere technische vaardigheid van dengene, die haar toepassen wil. De citroenzuur oplosbaarheids-cijfers komen allen, op één na, binnen $\frac{1}{2}$ % overeen met die, volgens de von Lorenz-methode verkregen. Bij de in mineraalzuur, HNO_3 , HCl mengsel, oplosbaar bepalingen zijn meer afwijkingen; oplossingen met geconcentreerd zwavelzuur verkregen, werden niet onderzocht.

Volgens ZINZADZE¹⁾ kleeft aan vroeger aangegeven methoden de fout, dat men het reductiemiddel in overmaat toevoegt, waardoor de reductie te ver gaat en de blauwe kleur, na een maximum te hebben bereikt, langzaam weder afneemt tot ontkleuring. Daarom stelt hij voor om als houdbaar reagens te gebruiken een blauwgekleurde zwavelzure oplossing van chemisch zuiver molybdeenblauw — $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — welke geen reductiemiddel meer bevat. Bij afwezigheid van phosphorzuur en arseenzuur ontkleurt de oplossing, wanneer zij met water op het vijfvoudige wordt verdund, terwijl bij aanwezigheid van deze stoffen de nu blijvende kleur verschijnt van waarschijnlijk $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2\text{H}_3\text{PO}_4$, resp. H_3AsO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$,²⁾ welke binnen de grenzen van 0,001 — 1 mgr. P_2O_5 per 100 cm^3 evenredig aan het gehalte is. De gunstigste concentratie zou zijn 0,05 mgr. per 100 cm^3 .

Het reagens wordt bereid, door 50 cm^3 zuiver geconcentreerd zwavelzuur te verhitten totdat witte nevels optreden, waarna 3 gr. zuiver, gepoederd molybeendtrioxyde (Kahlbaum: te gebruiken voor gloeidraad) worden toegevoegd en 5—10 minuten wordt gekookt. Nadat de oplossing volledig is afgekoeld, wordt zij in 50 cm^3 gedestilleerd water gegoten en aan de nog heete oplossing 150 mgr. zuiver molybdeenmetaal in poedervorm, als reductiemiddel, toegevoegd en weder 3—5 minuten gekookt. Na 10—20 minuten staan wordt de blauwe oplossing van de metaalresten afgeschonken. De reactie is beëindigd, wanneer voor ontkleuring van 0.2 cm^3 n. KMnO_4 oplossing 2,5 cm^3 reagens noodig zijn.

Uitvoering der bepaling: 1 gr. stof wordt in een 100 cm^3 kolfje, na met een weinig water bevochtigd te zijn, 20—25 minuten met 5 cm^3 geconcentreerd

¹⁾ Zie ook Verslag 50e Hauptvers. d. Verbandes Landw.sch. Versuchsst.: Chem. Ztg. 54 (1930), 176 en Landw. Vers.st. 110 (1930), 179.

²⁾ Zie ook ref. Chim. et Ind. 24 (1930), 564 over La céruléomolybdimétrie, méthode dosimétrique applicable en microchimie, des ions phosphorique et arsénique; ses bases; ses applications, G. DENIGÈS, Ann. Chimie 13 (1930), 492.

zwavelzuur verhit¹⁾. Na bekoeling wordt voorzichtig met water verdund, weder afgekoeld, aangevuld tot 100 cm³ en gefiltreerd. Voor de in water — en in 2 % citroenzuur oplosbaarheidsbepalingen worden de gewone oplossingen gemaakt. Bij 10 cm³ filtraat in een 100 cm³ kolfje (voor P₂O₅ water oplosbaar in een 200 cm₃ kolfje) worden eenige druppels KMnO₄ oplossing $\frac{n}{10}$ ($\frac{n}{100}$ voor P₂O₅ in water- en voor 2 % citroenzuur oplosbaar) gevoegd to^t de roode verkleuring optreedt, aangevuld en gemengd. Van dit mengsel wordt 1 cm³ = 1 mgr. stof weder in een 100 cm³ kolfje genomen en daarbij achtereenvolgens gevoegd 1,4 cm³ van het reagens en 80—90 cm³ kokend water. Na omzwenken wordt de oplossing spoedig blauw, welke kleur na 20—30 minuten haar maximum zal bereiken. Na bekoeling wordt met water aangevuld, gemengd en colorimetrisch het gehalte bepaald.

Tegen de verwachting in, stelden de proeven met deze methode genomen, ons teleur. Als voorbeeld bespreken wij de ervaringen opgedaan met een oplossing van KH₂PO₄, waarvan elke cm³ 0,02 mgr. P₂O₅ bevat. Een serie van 6.5 tot en met 7.5 cm³ van deze oplossing komt dan overeen met 13.0 tot en met 15.0 % P₂O₅, met een interval van 0,2 %, wanneer op deze standaardoplossingen gehalten moeten worden bepaald in hoeveelheden van 1 mgr. oorspronkelijke stof.

Ook hier bleek weer de opgegeven tijdsduur van 20—30 minuten staan, na de behandeling met \pm 90 cm³ kokend water, lang niet voldoende te zijn om de maximumkleurintensiteit te bereiken; deze neemt bij langer staan nog belangrijk toe, zoodat het ons een raadsel is hoe dezelfde standaardoplossingen 7—10 dagen gebruikt zullen kunnen worden. De toename in kleursterkte wordt nog weer grooter, wanneer de vloeistof in het 100 cm³ kolfje, waarin de reductie plaats vindt, wordt gekookt, waarbij zelfs de duur van den kooktijd op de intensiteit van de kleur van invloed is.

De schrijver deelt mede, dat koken niet toelaatbaar is, daar de oplossing dan ook bij afwezigheid van phosphorzuur een zwakke blauwkleuring geeft en de gevoeligheid t.o.v. het kiezelzuur toeneemt; de invloed hiervan is dan reeds merkbaar bij aanwezigheid van 100 mgr. SiO₂ per 100 cm³, wanneer alleen kokend water gebruikt wordt is dit getal 400 mgr. Inderdaad geeft een blanco bepaling bij koken reeds zeer spoedig een blauwe tint, welke op den z.g. lichtbak bezien scherp geel gekleurd is. Het is echter aan twijfel onderhevig, of deze tint gevaar zal opleveren voor de proportionaliteit, terwijl

¹⁾ De oplossingen van de totaal phosphorzuurbepalingen, gemaakt zooals door ons gebruikelijk is met het salpeterzuur-zoutzuur mengsel, zijn zonder meer niet voor deze methode geschikt.

het maximum toelaatbaar kiezelzuurgehalte voor ons geval zeker nog hoog genoeg blijft.

De bepalingen worden moeilijker, zoo niet onmogelijk, wanneer blijkt, dat in de standaardoplossingen niet alleen weinig climax in de kleuren aanwezig is, maar dat er ook te veel afwijkingen voorkomen. Gerangschikt naar de toename in kleurintensiteit uit een willekeurige volgorde geeft bovengenoemde serie, waarin met het reagens na verdunning met $\pm 80 \text{ cm}^3$ water $\frac{1}{4}$ uur werd gekookt, het volgende resultaat:

(proefneming 16): 6,5 — 6,6 — 6,9 — 6,7 — 6,8 — 7,0 — 7,1 — 7,2 — 7,4 — 7,5 — 7,3 en den volgenden dag, uitgezocht door 2 personen, onafhankelijk van elkander:

6,5 — 6,6 — 6,9 — 6,8 — 7,0 — 7,1 — 6,7 — 7,3 — 7,4 — 7,5 — 7,2 en

6,5 — 6,6 — 6,9 — 7,0 — 6,8 — 7,1 — 6,7 — 7,4 — 7,3 — 7,2 — 7,5.

Men vindt hierin dus sprongen van 0,6, 0,8, 1,2, ja zelfs tot 1,4 %.

Om het geheele gebied, waarin gehalte-cijfers kunnen verwacht worden, te bestrijken moet een uitgebreide reeks standaarden beschikbaar zijn. Voor een zgn. blijvende standaardreeks werd nog nagegaan welke kleuren wij krijgen t. o. v. de gezochte, wanneer werd beschouwd:

- a. het reagens, verdund met alcohol 96 %: helderblauw, met tint naar het groen, afwijkend;
- b. " " " " " geconcentreerd zwavelzuur: blauw, de kleurstof zakt uit en verdwijnt na langen tijd staan;
- c. " " " " " alcohol 96 % en geconcentreerd zwavelzuur: groen;
- d. " " " " " zwavelzuur 50 %: groen;
- e. een oplossing van methyleenblauw in water: helderblauw, afwijkend;
- f. " " " " " indigo: blauw, met paarse tint;
- g. " " " " " kopersulfaat: blauw, afwijkend;
- h. " " " " " alkalisch gemaakt lacmoïd: paars.

Wanneer ten slotte de schrijver op blz. 166 zijner aangehaalde publicatie zegt: Aus den bisher angeführten wenigen Beispielen (n. b. tot in honderdsten van procenten) geht hervor, dasz die P_2O_5 -Bestimmung in verschiedenen Auszüge und Phosphatdüngemitteln gar keine Schwierigkeiten bereitet und meistens zu guten Ergebnisse führt, jedoch sind auch manchmal kleine Abweichungen vorhanden, dan moeten wij erkennen het met de eerste uitspraak

niet eens te zijn, aan de tweede te twijfelen en uit de derde het woord „kleine” te moeten schrappen.

Intusschen twijfelen wij er niet aan of het zal mogelijk zijn, om zoowel de eerste als de tweede besproken colorimetrische methode dienstbaar te maken ter bepaling van phosphorzuur, in het algemeen van geringe hoeveelheden, dus ook in gronden ¹⁾. Bij een enkele gelegenheid vonden wij voor het P₂O₅ gehalte, oplosbaar in 2 % citroenzuur, van een grond met de VON LORENZ-methode 0,041 %, tegen 0,039 % colorimetrisch.

KURZES REFERAT OBIGEN AUFSATZES.

Nachdem früher über die Methoden, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln an unterschiedenen Laboratorien angewandt werden, berichtet wurde, behandelt der vorliegende Aufsatz die Untersuchungen mit denen wir uns am hiesigen Institut in den letzten Jahren beschäftigt haben zwecks Analysierung auf billigem und kurzem Wege.

Die angewandte Methode von VON LORENZ wird noch immer bevorzugt wegen ihrer Zuverlässigkeit, denn aus verschiedenen zusammengesetzten Konzentrationen ist doch immer derselbe gelbe phosphorsäureenthaltende Niederschlag zur Wägung zu bringen. Hingewiesen wird auf die fast restlose Aufarbeitung der Molybdänrückstände.

Zuerst waren wir bemüht speziell in der mechanischen Ausführung dieser Methode Vereinfachungen anzubringen. Dann wurde versucht — und immerhin wieder aus guten Gründen verworfen — in wiefern das Arbeiten mit weniger Stoffmenge, herab bis zu einer Einwage von 100 mgr., Zeit und Reagenzien ersparen könnte. Auch wurde die Titration des gelben Niederschlages mit Formollösung und Lauge herangezogen, welche Abänderung keine Vorteile bietet, nur noch etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Weiterhin wurde geprüft ob die GRETE'sche titrimetrische Methode zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure auch zur Analysierung der salzsäure-salpetersäuren Lösung von Phosphorsäure angewandt werden könnte, was der Fall war bei normalem und entleimtem Knochenmehl; für das Thomasmehl scheint dazu die Schwefelsäurelösung gefordert werden zu müssen.

Die wasserlösliche Phosphorsäure kann leicht in einer einmaligen Titration

¹⁾ Nadat dit opstel was gereedgekomen, viel onze aandacht op een publicatie in The Journal of Agric. Sc. XX (1930), 532 van R. G. WARREN en A. J. PUGH over: The colorimetric determination of phosphoric acid in hydrochloric acid and citric acid extracts of soils en op een referaat in Biedermann's Zentralblatt 59 (1930), 482 van eene Kolorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Boden van A. NEMÉC U. A.

bestimmt werden mit dem Mischindikator Methyloranje-indigoschwefelsäures Natron, indem man nach dem Neutralisieren der Lösung Kalziumchlorid und Lauge hinzufügt. Die einzelnen Abweichungen machen dieses Verfahren schon bedenklich; vielleicht ist es neben einer anderen Methode oder in einem Betrieb brauchbar.

Gleichfalls ist nur als Betriebsmethode eine abgeänderte Pemberton-titrationmethode für die säurelösliche Phosphorsäure verwendbar, welche nach der Meinung eines Thomasmehlproduzenten der VON LORENZ-methode weit überlegen wäre.

Eingehender werden die Resultate zweier, in den letzten Jahren mehr in den Vordergrund gerückten, kolorimetrischen Bestimmungsmethoden besprochen.

Als Reduktionsmittel gebraucht die Methode von O. ARRHENIUS, welche zwar nur für die Bestimmung der in 2 % Zitronensäure löslichen Phosphorsäure von Boden angegeben wird, Hydrochinon und Schwefeligsäures natron. Die Zweite von R. ZINZADZE umfasst sozusagen alle Möglichkeiten, wobei der Gehalt an diesem Bestandteil gefragt wird. Damit die Reduktion nicht zu weit fortschreiten kann, verwendet er eine blaugefärbte schwefelsäure Lösung von chemisch reinem Molybdänblau, wovon die Reduktionsfähigkeit n. KMnO_4 -Lösung gegenüber festgestellt worden ist.

Wider Erwarten standen die Farbenunterschiede der letzten Methode hinter denen der ersten zurück.

Leider stimmten bei beiden Methoden die Zeitangaben, innerhalb welcher die Reaktionen beendet und konstante Farben erreicht sein sollten, nicht mit unsren Prüfungen. Im Einklang damit sind die Lösungen mit bekannten Phosphorsäuregehalten auch nicht 5 Tage bis eine Woche als Vergleichslösung zu benutzen. Da es uns nicht gelang auf anderem Wege dauernde Vergleichslösungen herzustellen, waren wir genötigt für die kolorimetrische Ablesung neben jeder Serie Bestimmungen gleichzeitig eine solche mit bekannten Phosphorsäuregehalten zusammenzustellen. Dies erfordert einen grösseren Aufwand an Zeit, womit eben der Vorteil der schnelleren Arbeit wieder verloren geht. Dasz es möglich ist, innerhalb gewisser Bedingungen und Grenzen kolorimetrisch gute Resultate zu erzielen, zeigen die Tabellen im Original.