

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE
MAASTRICHT.

**Over de samenstelling van eenige soorten
Thomasfosphaatmeel**

DOOR

Mej. C. JANSSEN VAN RAAIJ.

Reeds kort na het uitbreken van den Europeeschen oorlog, in den zomer van het jaar 1914, zag Nederland de bron, waaruit het in steeds toenemende mate zijn thomasfosphaatmeel betrok, gesloten.

De werkelijk reusachtige hoeveelheden thomasfosphaatmeel, welke in de laatste jaren den Nederlandschen bodem van phosphorzuur voorzagen, moesten dus, wilde de grond niet aan phosphorzuurbrek gaan lijden, en geringere oogsten opbrengen, door andere phosphorzuurmeststoffen worden vervangen.

Ter voorziening in bedoelde behoefte, waartoe het hier te lande gefabriceerde superphosphaat niet voldoende is, heeft men in den laatsten tijd, naast ruwe fosphaten, verschillende soorten zoogenaamd thomasfosphaatmeel ingevoerd. In werkelijkheid bestaat dit thomasfosphaat uit bijproducten, verkregen bij verschillende, van het thomasprocédé afwijkende staalbereidingswijzen. Dat dit zoo is, blijkt wel uit de eigenaardige, van het echte thomasfosphaat zoo verschillende, samenstelling dezer producten.

Teneinde een beter inzicht in de samenstelling van het, uit andere bronnen dan de gewone, betrokken thomasfosphaat te verkrijgen, en zoo mogelijk de vermoedelijke bemestingswaarde te kunnen beoordeelen, werden eenige monsters aan een meer uitgebreid onderzoek onderworpen.

De ingezonden monsters thomasfosphaat konden in hoofdzaak in twee typische soorten worden onderscheiden: een soort met een gehalte aan in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur van 7 à 8 pct. en daarnaast gekenmerkt door een bijzonder hoog gehalte aan ijzer, en een soort met een vrij wat hooger gehalte aan in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur. De resultaten van bedoeld onderzoek zijn in de aan dit opstel toegevoegde tabellen neergelegd en zullen nader worden besproken. Voorts is een tabel opgenomen, aangevende de gemiddelde samenstelling van thomasfosphaat, zooals dit in normale tijden ter beschikking van den Nederlandschen landbouw stond.

2095524

Met betrekking tot de bij het onderzoek gevolgde methoden kan het volgende worden opgemerkt:

Het gehalte aan *kieselzuur en zand* werd bepaald, door 5 gram der stof twee malen droog te dampen met 25 c.c. geconcentreerd zoutzuur, scherp te drogen, daarna op te nemen in verdund zoutzuur, te filtreeren, het filtraat tot 500 c.c. aan te vullen en daarin de overige bepalingen te verrichten. Na afscheiding van het kieselzuur werd dit gedroogd, gegloeid en gewogen.

Om *ijzer, aluminium, phosphorzuur, mangaan, calcium en magnesium* te bepalen, werd de acetaatscheiding toegepast. Teneinde al het phosphorzuur als fosphaat neer te slaan, was het bij de monsters met een hoog phosphorzuurgehalte noodig, ijzerchloride toe te voegen. Om eene zoo volledig mogelijke afscheiding van het ijzer en aluminium te bewerkstelligen, werd het neerslag, verkregen met natriumacetaat, na filtratie opgelost en de bewerking herhaald; zodoende gingen de bij de eerste precipitatie in het neerslag blijvende kleine hoeveelheden calcium en mangaan in het filtraat over, dat bij het eerste filtraat werd gevoegd. Ten slotte werd het neerslag opgelost in zoutzuur en de sesquioxyden met ammoniak neergeslagen, teneinde het precipitaat zoo mogelijk vrij van natriumzouten te verkrijgen. Hierdoor ging bij alle onderzochte monsters ¹⁾ wat phosphorzuur in het filtraat over. Toevoeging van meer ferrichloride zou dit verholpen hebben, doch om de hoeveelheid neerslag niet noodeloos te vermoederen, waardoor ook de analysefout grooter wordt, werd er de voorkeur aan gegeven, de in dit laatste filtraat nog aanwezige hoeveelheid phosphorzuur volgens de methode von Lorenz te bepalen en deze bij het gevonden cijfer voor ijzer, aluminium en phosphorzuur op te tellen.

Uit de twee vereenigde filtraten der scheiding met natriumacetaat, werd het *mangaan* door zwavelammonium bij kamertemperatuur neergeslagen ²⁾, vervolgens het *calcium* als oxalaat, en uit de rest, na verdrijving der ammoniumzouten, het magnesium als magnesium-ammoniumphosphaat.

Ter vaststelling van het *ijzergehalte* werd de oorspronkelijke oplossing volgens Reinhardt getitreerd met kaliumpermanganaat ³⁾. Ter bepaling der ferroverbindingen werd de stof met zwavelzuur in een koolzuuratmosfeer gekookt, en de vloeistof, nadat deze op 500 c.c. was gebracht, gedeeltelijk direct getitreerd met permanganaat.

De bepaling der als zoodanig aanwezige *kalk* geschiedde door het thomasphosphaat uit te schudden met een 10 pct. suikeroplossing, en het gevormde calciumsaccharaat te titreeren met zoutzuur.

1) Zeitschrift für anorganische Chemie, Fresenius, 1892, blz. 383.

2) Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie.

3) Classen, Massanalyse.

Het totale gehalte aan *sulfiden* werd bepaald door de oorspronkelijke stof met zwavelzuur te koken in een waterstof-atmosfeer en de ontwijkende zwavelwaterstof op te vangen in natronloog; het gevormde zwavelnatrium vervolgens met broomwater te oxydeeren tot sulfaat en dit in den vorm van bariumsulfaat te wegen; de *in water oplosbare sulfiden* werden bepaald door uitschudden der stof met water; oxydatie der oplossing na filtratie en weging der zwavelzuurverbinding als bariumsulfaat.

Titaan noch fluor werden in de onderzochte monsters aangetroffen.

Bij het beschouwen der tabellen I en II valt het volgende op te merken:

Allereerst treft ons een groot verschil in het gehalte aan in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur. Terwijl dit in tabel I slechts 6,8 tot 7,7 pct. bedraagt, is dit voor de in tabel II voorkomende monsters aanzienlijk hooger, namelijk 14,8 tot 19 pct. Beide reeksen bezitten eene vrij hooge oplosbaarheid van het phosphorzuur in 2 pct. citroenzuur.

Het gehalte aan kiezelzuur en zand is bij de monsters uit tabel I in het algemeen vrij wat hooger dan in tabel II. Mogelijk is bij sommige monsters zand toegevoegd om de oplosbaarheid van het phosphorzuur in citroenzuur te verhoogen.

Vooraf typeerend is het hooge ijzergehalte bij serie I, (naast het lage phosphorzuurgehalte). Dit varieert tusschen 28 en 32 pct., in tabel II tusschen 11 en 17 pct. Bovendien bevatten de monsters van tabel I alle vrij staal. Daar dit laatste bij koken met zuur als ferrowerbinding in oplossing gaat, kon het oorspronkelijk gehalte aan ferrowerbindingen bij deze serie niet bepaald worden.

Ook in het mangaangehalte bestaat verschil tusschen de twee series; bij de monsters met laag phosphorzuurgehalte is ook het mangaangehalte in het algemeen vrij wat lager dan in tabel II.

Ten opzichte van het kalkgehalte zijn de verschillen minder sprekend; toch is dit in tabel I lager dan in II.

Wat het gehalte aan vrije kalk betreft, komen bij de serie van 4 monsters minder groote verschillen voor dan bij de andere. Mogelijk staat dit in verband met den tijd, verlopen sedert de fabricage der verschillende partijen, waaruit de monsters afkomstig waren; immers wordt langzamerhand vrije kalk in koolzure kalk omgezet.

Het magnesiumgehalte is bij de kleine serie hooger dan bij de grootere serie, met uitzondering van het monster A 1530, waarin dit vrij hoog is.

Sprekend is het verschil in het totale gehalte aan sulfiden; bij de monsters met een hoog phosphorzuurgehalte is dit in verscheiden gevallen ook zeer hoog, in tabel I veel lager; bovendien bevat laatstgenoemde reeks geen in water oplosbare sulfiden;

het thomasphosphaat uit tabel II moet dus aan sterker reduceerende invloeden zijn blootgesteld geweest.

Beschouwt men tabel III, welke een vergelijkend overzicht geeft van de gehalten, zooals deze in normaal thomasphosphaat voorkomen, en zooals deze in de onderzochte monsters werden aangetroffen, dan merken wij op, dat het gehalte aan kiezelzuur bij de serie met een laag phosphorzuur gehalte bijzonder hoog is. Zooals reeds gezegd werd, is waarschijnlijk bij de bereiding zand toegevoegd, om de oplosbaarheid van het phosphorzuur te verhoogen. Hetzelfde, zij het dan ook in mindere mate, geldt voor de serie met hoog phosphorzuur gehalte.

Op het lage phosphorzuur gehalte van de in tabel I opgenomen monsters werd reeds gewezen. Mogelijk ontstond deze slakkensoort bij de verwerking van phosphorarm ijzer.

Het aluminium gehalte, hoewel hooger dan bij normaal thomasphosphaat, wijkt hiervan niet aanmerkelijk af.

Het gehalte aan ijzeroxyd, bij de 2de serie binnen de grenzen van normaal thomasphosphaat, is bij de monsters met laag phosphorzuur gehalte bijzonder hoog. Hier moet dus bij het procédé der staalbereiding tamelijk veel ijzer geoxydeerd zijn, wat noch uit een landbouwkundig, noch uit een economisch oogpunt gewenscht is. Het laatste geldt ook voor de in deze slakkensoort voorkomende quantiteit metallisch ijzer.

Het gehalte aan vrije kalk, dat bij de phosphorzuurarme slakken vrij wat hooger is dan bij de andere slakkensoort, vindt wellicht daardoor verklaring, dat men op een hooger phosphorzuur gehalte gerekend heeft dan in werkelijkheid in het ijzer aanwezig was, en dienovereenkomstig te veel kalk aan de gesmolten massa toevoegde. Het totale gehalte aan kalk werd bij

TABEL I. — 4 monsters Thomasphosphaat

No.	Phosphorzuur, in mineraalzuur oplosbaar pct.	Phosphorzuur, in 2 pct. citroenzuur oplosbaar pct.	Phosphorzuur, in pct. van het totaal.	Fijnheid.	Rest onoplosbaar in mineraalzuur na 1/2 uur koken pct.	Kiezelzuur en zand. pct.	Ferroverbindingen berekend als Fe O pct.	Totaal ijzergehalte bereken als Fe ₂ O ₃ pct.
A 4337	7,1	5,8	81,7	66,5	15,8	17,03	Niet bepaald wegens het aanzienlijk gehalte aan vrij staal.	32,21
„ 4338	7,7	6,35	83,1	73,9	11,7	15,62		27,85
„ 4365	6,8	6,4	94,1	76,8	16,3	16,00		30,78
„ 4366	7,5	7,0	93,3	84,3	12,4	13,66		29,63

de slakken met laag phosphorzuurgehalte in hoofdzaak gedeprimeerd door het hooge gehalte aan ijzer en ijzerverbindingen.

Het gehalte aan magnesiumoxyd, dat bij laatstbedoelde slakkensoort hooger is dan bij de andere, zal wel daardoor veroorzaakt zijn, dat bij de bereiding een min of meer dolomietachtige kalksoort gebruikt werd.

Uit dit onderzoek kan de conclusie worden getrokken, dat de slakkensoort met een hoog gehalte aan phosphorzuur niet belangrijk verschilt van normaal thomasphosphaat. Hoewel niet afkomstig uit dezelfde bron, waaruit Nederland in normale tijden het benodigde thomasphosphaat betreft, zal het naar alle waarschijnlijkheid als bijproduct van eenzelfde staalbereidingswijze verkregen zijn. Tegen het gebruik als meststof kunnen, afgaande op de scheikundige samenstelling, wel geen bedenkingen worden geopperd.

Anders staat het met de slakkensoort, welke weinig phosphorzuur bevat; afgezien van het bezwaar van een laag phosphorzuurgehalte, waardoor aanzienlijk grootere dan normale hoeveelheden moeten worden uitgestrooid, zal de vracht onevenredig zwaar op den koop prijs drukken. Bovendien bestaat de kans, dat de aanzienlijke hoeveelheid ijzer, welke met dit slakkenmeel in den grond wordt gebracht, de vorming van ijzerphosphaten zal begunstigen, waardoor de opneembaarheid van het phosphorzuur sterk achteruit gaat en van het toch reeds geringe gehalte aan dit bestanddeel slechts een klein gedeelte voor de plant beschikbaar komt. Zelfs in aanmerking nemende de schaarschte aan phosphorzuurhoudende meststoffen, is het niet gewenscht, dat de Nederlandsche landbouw in zijne behoefte aan phosphorzuur door middel van dergelijke producten voorziet.

van laag phosphorzuurgehalte) 1915.

Ijzeroxyd + alumi- niumoxyd + phos- phorzuur pct.	Alumi- nium- oxyd (bere- kend).	Man- gaan, be- rekend als Mn_2O_4 pct.	Totaal kalk- gehalte berekend als CaO pct.	Vrije kalk pct.	Magne- sium- oxyd pct.	Totaal gehalte aan sulfiden, berekend als S pct.	In water oplosbare sulfiden, berekend als S pct.		No.
42,11	2,80	4,49	36,62	6,45	3,67	1,85			A 4337
37,67	2,12	4,32	40,83	7,82	3,73	1,00	Niet aanwezig.		„ 4338
40,00	2,42	4,38	36,81	7,28	2,79	0,70			„ 4365
40,68	3,55	5,05	42,90	6,21	3,86	0,81			„ 4366

TABEL II. — 9 monster

No.	Phosphor- zuur, in mineraal zuur oplosbaar. pct.	Phosphor- zuur, in 2 pct. citroen- zuur oplosbaar. pct.	Idem in pct van het totaal pct.	Fijnheid.	Rest, onoplos- baar in mineraal zuur, na 1/2 uur koken. pct.	Kiezel- zuur en zand pct.	Ferrover- bindingen, berekend als Fe O. pct.	Totaal ijzerge- halte, berekend als F ₂ O ₃ . pct.	IJzeroxy + alumi- niumoxy + phos- phorzuur pct.
A. 1521	19,1	16,40	85,8	83,0	3,4	7,67	5,06	12,82	35,81
„ 1530	14,8	13,59	91,9	80,4	7,1	12,55	6,56	16,74	— ¹⁾
„ 1571	14,8	13,16	89,2	89,3	3,4	8,98	7,13	14,10	—
„ 1604	16,1	14,67	91,3	82,7	5,0	10,92	0,71	11,29	28,87
„ 1635	18,9	15,58	82,5	87,7	7,2	8,43	niets.	15,43	—
„ 1636	14,8	12,56	85,1	81,0	3,4	9,88	8,55	15,98	32,58
„ 1665	17,7	14,04	79,1	82,0	5,1	10,13	3,78	13,90	32,62
„ 1827	15,7	14,67	94,2	82,9	3,0	5,85	6,43	17,58	35,31
„ 1853	14,9	11,69	77,8	76,1	6,2	14,11	7,84	14,38	31,07

TABEL III. — Ter vergelijking der verkregen cijfers met vroeger gevonden gemiddelde waarden.

	2) Normaalwaarden voor Thomasphosphaat.	Monsters met laag phosphorzuur- gehalte. Tabel I.	Monsters met hooger phosphorzuur- gehalte. Tabel II.
Kiezelzuur.	6—7 pct.	13,5—17 pct.	5,8—14,1 pct.
Phosphorzuur	16—22 „	6,8—7,7 „	14,8—19,1 „
Aluminiumoxyd.	± 0,9 „	2,1—2,8 „	1,02—4,0 „
Totaalijzer als F ₂ O ₃	11,8—17 „	28—32 „	11,8—17,6 „
IJzeroxydule.	6—10 „	—	0,7—8,5 „
Mangaanoxyd (Mn ₂ O ₄).	7—8 „	4,8—5 „	6,8—13,2 „
Vrije kalk.	1,5—5,5 „	6,2—7,8 „	1,7—5,2 „
Totaal calciumgehalte, bere- kend als Ca O	47—48 „	36,6—42,9 „	46—52,4 „
Magnesiumoxyd	1,5—2 „	2,8—3,9 „	0,7—2,8 „

1) De niet ingevulde cijfers konden niet meer bepaald worden, wegens niet meer voorhanden zijn van het monster.

2) Overgenomen uit „Gemeinsfäzliche Darstellung des Eisenhüttenwesens, herausgegeben vom Verein deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf.

Thomasphosphaatmeel 1915.

Alumi- niumoxyd (bere- kend).	Mangaan berekend als Mn_2O_3 .	Totaal kalkge- halte, berekend als Ca O	Vrije kalk.	Magne- siumoxyd	Totaal- gehalte aan sulfiten. berekend als S.	In water oplosbare sulfiten, berekend als S.		No.
pct.	pct.	pct.	pct.	pct.	pct.	pct.		
3,98	6,89	50,26	3,85	1,98	4,44	2,44		A. 1521
—	7,88	47,35	2,36	2,77	7,03	2,73		„ 1530
—	7,14	52,07	5,50	1,62	4,14	2,—		„ 1571
1,48	7,—	52,45	4,74	1,63	3,16	3,—		„ 1604
—	13,17	46,05	1,68	0,69	5,60	3,31		„ 1635
1,80	9,30	49,14	5,19	0,99	2,74	sporen.		„ 1636
1,02	12,52	47,60	2,50	0,63	9,86	sporen.		„ 1655
2,03	6,30	50,32	12,33	0,99	3,13	3,53		„ 1827
1,79	8,36	47,50	3,17	0,77	9,43	sporen.		„ 1853

Ueber die Zusammensetzung einiger Thomasmehle.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Kurz nach dem Ausbruch des europäischen Krieges sah Holland seine bisherige Bezugsquelle von Thomasphosphat geschlossen. Da die einheimische Produktion von Superphosphat nicht im stande war, mit dem in den letzten Jahren immer steigenden Bedarf der holländischen Landwirtschaft schritt zu halten, importierte man von Uebersee Schlackenmehle anderer Art.

Die im Anfange des Krieges auf den Düngemarkt gelangenden Sorten liessen sich, dem Phosphorsäuregehalt nach, in zwei Abarten einteilen: eine mit niedrigem Gehalt, und zwar 7 bis 8 pct.: und eine andere mit von 15 bis 19 pct. Phosphorsäure. Letztere ähnelt also in dieser Hinsicht dem normalen Produkt.

Eine Reihe Proben beider Art wurden einer näheren Untersuchung unterworfen, deren Ergebnisse in 3, diesem Aufsatze zugefügten Tabellen verfasst sind.

Nebst oben erwähnten Eigenschaften zeichneten sich einige Proben beider Arten durch einen hohen Gehalt an Kieselsäure aus; nicht unwahrscheinlich hatte eine Zugabe von Sand während der Fabrikation stattgefunden, zur Erhöhung der Zitronensäurelöslichkeit. Der Gehalt an Tonerde, Magnesium und Aetzkalk war bei den Proben niedrigen Phosphorsäuregehaltes etwas höher als normal: auch enthielten diese Phosphate sehr viel Eisen, sowohl metallisch wie gebunden, während der Gehalt an Mangan- und Kalkverbindungen dagegen ein niedriger war. Bei den Phosphorsäurereicheren Proben zeigte die Mehrzahl der Bestandteile normale Werte.

Aus den Tabellen stellt sich heraus, dass, in soweit es die Proben mit einem hohen Phosphorsäuregehalt betrifft, wir mit Produkten zu tun haben, welche den Thomasphosphaten, wie wir dieselben vor dem Kriege kannten, wesentlich gleichkommen. Sie sind wahrscheinlich zu betrachten als Nebenprodukte eines, dem Thomasprocédé ähnlichen Verfahrens. Ihrer landwirtschaftlichen Verwendung steht also, kraft ihrer chemischen Zusammensetzung, nichts im Wege.

Ganz anders verhält sich die Sache bei den Schlackenmehlen, niedrigen Phosphorsäuregehaltes. Nicht unbedenklich sind die groszen Mengen Eisen, welche zusammen mit dem Phosphat in den Boden gelangen und zur Bildung von fast wertlosen Eisenphosphaten Veranlassung geben können, wodurch der für die Pflanzen benutzbare Gehalt an Phosphorsäure noch verringert wird.

Ausserdem ist der Gebrauch von Düngern mit einem niedrigen Gehalt aus öconomischen Ueberwägungen nicht zu empfehlen, da die Fracht den Bezugspreis ungemein erhöht. Selbst bei der jetztigen Knappheit an Phosphorsäuredüngern ist die Verwendung solcher Produkten zu verwerfen.
