

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

Onderzoek en bemonstering van Thomasfosphaatmeel

DOOR

M. J. VAN 't KRUYLS.

(Ingezonden 8 Februari 1922).

De voorziening van Nederland met Thomasfosphaatmeel, de meststof aan welke in bepaalde gedeelten van ons land de voorkeur gegeven wordt boven alle andere phosphorzuurhoudende meststoffen heeft uitsluitend plaats van uit het buitenland.

Als meststof ontleent het meel zijn waarde aan het phosphorzuur, hetwelk zich in een dusdanigen vorm bevindt, dat het, mits het meel van voldoende fijnheid is, betrekkelijk snel opneembaar is voor de planten.

Thomasfosphaatmeel wordt daarom beoordeeld naar zijn gehalte aan phosphorzuur, oplosbaar in mineraalzuur, en het is te begrijpen, dat zoowel de fabrikant als de verbruiker er belang bij hebben, dat deze beoordeeling goed geschiedt.

Met het oog hierop hebben wij nog eens nagegaan de wijze waarop het phosphorzuur in verschillende landen bepaald wordt en hebben deze wijzen vergeleken met de aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht gebruikelijke methoden. Met groote bereidwilligheid werden ons van uit Zürich, Darmstadt, Ettelbrück en Antwerpen de methoden van onderzoek toegezonden. In hoofdzaak blijkt men te werken volgens:

- de molybdeenmethode,
- de citraatmethode,
- de methode von Lorenz,
- de uraanmethode en
- de methode Grete.

a. Molybdeenmethode ¹⁾.

Deze methode berust op het volgende principe:

Het aanwezige phosphorzuur wordt met behulp van molybdeenzurenammoniak en salpeterzuur, als ammoniumphosphormolybdaat

¹⁾ Voor de benodigde oplossingen, zie Methoden van onderzoek aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht.

20959/81

gepraecipiteerd. Na affiltreeren en uitwasschen van het gele praecipitaat wordt dit in ammonia opgelost en met magnesiमित्तूर het phosphorzuur als ammoniummagnesiumphosphaat neergeslagen.

Het met verdunde ammonia uitgewasschen neerslag wordt door gloeien in magnesium-pyrophosphaat omgezet en als zoodanig gewogen.

Uitvoering:

5 gram der stof worden gedurende $\frac{1}{2}$ uur gekookt met 40 c.M³. salpeterzuur s. g. 1,2; 10 c.M³. zoutzuur s. g. 1,125 en 150 c.M³. water. Na afkoelen wordt tot 500 c.M³. aangevuld en gefiltreerd.

Aan 50 c.M³. van de phosphaathoudende oplossing wordt per 0,1 gram P₂O₅. 100 c.M³. van de voorgeschreven molybdeenoplossing toegevoegd en dit mengsel tot koken verhit en warm gefiltreerd. Het neerslag wordt na uitwasschen met een 10-procentige ammoniumnitraatoplossing, in \pm 75 c.M³. ammonia van 2½ procent opgelost en de oplossing met behulp van zoutzuur van ongeveer 25 procent geneutraliseerd.

Het juiste neutralisatiepunt neemt men het beste waar, door aanvankelijk zooveel zoutzuur toe te voegen, dat een gering geel praecipitaat niet meer in oplossing gaat. Na afkoelen wordt een blauw-lakmoespapiertje in de zwak zure oplossing gebracht, waarna door toevoeging van enkele druppels verdunde ammonia de lichte troebeling verdwijnt en de aanvankelijk zwak geel getinte oplossing door verdere toevoeging van nog een paar druppels ammonia kleurloos is geworden. Het lakmoespapiertje is dan bij doorvallend licht juist blauw gekleurd.

Daarna wordt, onder flink bewegen van de vloeistof, druppels-gewijze ongeveer 1½ c.M³. magnesiमित्तूर toegevoegd en geschud tot zich een neerslag heeft gevormd. Indien de reactie van de oplossing goed is gekozen, zal het ammoniummagnesiumphosphaat zich na 1 à 2 minuten schudden beginnen te vormen.

Het praecipiteeren wordt nu verder zoo uitgevoerd, dat, telkens na toevoeging van ongeveer 1 c.M³. magnesiमित्तूर, wordt geschud tot zich opnieuw een neerslag heeft gevormd. De overmaat van het reagens kan druppels-gewijze, zonder verdere onderbreking, in de oplossing worden gebracht, waarna nog wat sterke ammonia wordt toegevoegd.

Het neerslag wordt na minstens 2 uur afgefiltreerd, met ammonia van 2½ procent uitgewasschen en daarna in een platinakroesje gegloeid tot constant gewicht.

Vooraf aan het neutraliseeren vóór de praecipitatie met magnesiमित्तूर en de wijze waarop deze mixtuur toegevoegd wordt moet de noodige aandacht geschonken worden daar men anders veelal een te hoog resultaat vindt.

Het praecipitaat bestaat in de meeste gevallen niet alleen uit het normale phosphaat, MgNH₄PO₄, doch bevat ook wat Mg(NH₄)₂(PO₄)₂ of Mg₃(PO₄)₂ afhankelijk of een overmaat ammonia resp,

ammoniumzouten dan wel een overmaat magnesiumzouten aanwezig is.

b. Ciraatmethode.

Deze methode berust op het volgende principe:

Het phosphorzuur wordt door middel van magnesiainmixtuur direct als ammoniummagnesiumphosfaat geprecipiteerd, echter wordt vooraf een voldoende hoeveelheid ammoniumcitraat toegevoegd teneinde de kalk in oplossing te houden.

Uitvoering:

Modificatie α . 5 gram stof worden na bevochtiging met wat alcohol $\frac{1}{2}$ uur gekookt met 80 c.M³. zoutzuur (s. g. 1,18) en 100 c.M³. water. Na afkoelen wordt tot 500 c.M³. opgevuld en 25 of 50 c.M³. van het filtraat op een waterbad tot droog ingedampt. Het ingedampte wordt in enkele c.M³. zoutzuur opgenomen en opnieuw drooggedampt. Het aldus verkregen residu wordt in 50 à 60 c.M³. water en 3 à 4 c.M³. zoutzuur opgenomen, waarna gedurende 1 à 2 minuten wordt gekookt.

Vervolgens wordt warm gefiltreerd en met kokend water uitgewassen en aan het filtraat, na afkoeling, 70 à 80 c.M³. alkalische ammoniumcitraatoplossing, bereid volgens PETERMANN, 20 à 30 c.M³. ammonia en 10 à 20 c.M³. magnesiainmixtuur, toegevoegd en gedurende $\frac{1}{2}$ uur mechanisch geroerd.

Het neerslag wordt daarna gefiltreerd en op de bekende wijze in een platinakroesje tot constantgewicht gegloeid.

Modificatie β . 10 gram der stof worden, na bevochtiging met water, met 50 c.M³. geconcentreerd zwavelzuur opengesloten.

Na afkoelen wordt met water tot 500 c.M³. opgevuld en gefiltreerd.

Bij 50 c.M³. van het filtraat voegt met 50 c.M³. ammoniumcitraatoplossing, bereid volgens WAGNER, en daarna druppelsgewijze 25 c.M³. magnesiainmixtuur.

Vervolgens wordt gedurende $\frac{1}{2}$ uur geroerd en na afloop daarvan onmiddellijk of hoogstens na 2 uur gefiltreerd.

Het neerslag wordt met 2-procentigen ammonia uitgewassen gefiltreerd en op de bekende wijze gegloeid in een platinakroesje.

In het praecipitaat komen, behalve het normale fosfaat $MgNH_4PO_4$, ook vaak andere verbindingen voor. Doordat bij een bepaalde wijze van werken een compensatie van fouten optreedt, moet nauwkeurig het voorschrift gevolgd worden.

c. Methode von Lorenz ¹⁾.

Deze methode berust op het volgende principe:

¹⁾ Voor de benodigde oplossingen, zie Methoden van onderzoek aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht.

Door toevoeging van zwavelzuurhoudend salpeterzuur en verhitting tot kooktemperatuur, wordt het phosphorzuur met behulp van sulfaat molybdeen-neerslag van constante samenstelling, zoodat dit na uitwasschen enz. tot weging kan worden gebracht.

Van het filtraat, verkregen als bij *a*, worden 10 c.M³. waarin hoogstens 0,050 gram P₂O₅ aanwezig mag zijn, in een bekersglas gebracht en na toevoeging van 40 c.M³. zwavelzuurhoudend salpeterzuur, verhit, tot de vloeistof begint te koken. Na het bekersglas gedurende ongeveer 10 seconden omgeschud te hebben, zoodat de wanden van het glas niet oververhit zijn, wordt 50 c.M³. sulfaatmolybdeenoplossing ineens toegevoegd, waarbij er op gelet moet worden, dat de sulfaatmolybdeenoplossing den wand van het bekersglas niet aanraakt. Nu laat men hoogstens 5 minuten rustig staan en schudt dan een halve minuut flink om.

Het neerslag wordt na 2—18 uur gestaan te hebben (bij oplossingen met minder dan 0,003 gram P₂O₅ 12—18 uur) door een filtreerkroes gefiltreerd, eerst uitgewasschen met ammoniumnitraat, daarna met acetone.

Na den kroes voorzichtig te hebben afgedroogd, wordt deze gedurende een half uur geplaatst in een ruimte waarin een luchtdruk van 100—200 m.M. kwik en daarna gewogen.

P₂O₅ = 0,03295 maal de gevonden hoeveelheid neerslag.

d. Uraanmethode 1).

Deze methode berust op het volgende principe:

Het aanwezige phosphorzuur wordt met magnesiमितxtuur als ammoniummagnesiumphosphaat neergeslagen. Het neerslag wordt opgelost in verdund azijnzuur en een gedeelte van de oplossing met uraanreagens getitreerd waarbij geelbloedloogzout als indicator dienst doet.

Uitvoering:

5 gram stof worden ½ uur gekookt met 40 c.M³. salpeterzuur, s. g. 1,2, 10 c.M³. zoutzuur, s. g. 1,125, 5 gram ferrosulfaat en 150 c.M³. water.

Na opvullen met water tot 500 c.M³. wordt gefiltreerd. Bij 50 c.M³. van het filtraat worden 25 c.M³. van een ijzerammonium-citraatreagens gevoegd en daarna onder mechanisch roeren 25 c.M³. magnesiमितxtuur zoo langzaam bijgedruppeld, dat deze hoeveelheid na ongeveer een kwartier is toegevoegd.

Het neerslag van ammoniummagnesiumphosphaat wordt bij voorkeur direct door een Goochsche kroes, waarin een papieren filtreerschijfje, gefiltreerd en met ammonia van 2½ pct. uitgewasschen.

1) Voor de benodigde oplossingen en beschrijving der methode zie „Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations n^o. XVII, 1915.”

Het kroesje wordt daarna in een trechter geplaatst, welke in den hals van een maatkolfje van 100 c.M³. steekt en het neerslag in warm azijnzuur van 2½ pct. opgelost, waarna het filter met warm water wordt nagewasschen.

Na opvullen tot 100 c.M³. en zoo noodig filtreren is de oplossing voor het titreren gereed.

In twee bekersglasjes worden resp. 50 en 25 c.M³. gebracht en de kleinste hoeveelheid met 25 c.M³. water verdund. Vervolgens wordt in beide vloeistoffen nog 5 c.M³. eener oplossing van natriumacetaat van 2½ procent gebracht. Het bekersglas met de geringste hoeveelheid phosphaatoplossing is bestemd voor de ruwe het andere voor de nauwkeurige titratie.

Bij de ruwe titratie laat men, na den inhoud van het bekersglas even opgekookt te hebben, op enkele c.M³. na zooveel uraanoplossing uit een buret toevloeien, als men voor het neerslaan van het phosphorzuur denkt noodig te hebben. Na den inhoud van het bekersglas wederom tot kooktemperatuur verhit te hebben, ontleent men telkenmale aan de buret een halve c.M³. uraanreagens en gaat door de z.g. druppelreactie op een porceleinen plaat na, of de reactie met geelbloedloogzout reeds optreedt. Is dit het geval, dan heeft men het verzadigingspunt met hoogstens een halven c.M³. overschreden.

Bij de nauwkeurige titratie laat men van ongeveer 1 c.M³. vóór het verzadigingspunt af, telkenmale 1/10 c.M³. uraanreagens in het bekersglasje vloeien.

Daar men bij het waarnemen van de bruine kleur het punt reeds een weinig heeft overschreden, is een correctie daarvoor noodig.

Deze wordt vastgesteld door ongeveer 55 c.M³. water met azijnzuur aan te zuren en tot koken te verhitten. Gewoonlijk zijn dan ongeveer 0,2 c.M³. uraanreagens noodig voordat de bruine kleur verschijnt.

Bij het stellen van het uraanreagens, hetgeen met een oplossing van monokaliumphosfaat geschiedt, gaat men op dezelfde wijze te werk, als bij de titratie is aangegeven. De sterkte wordt bij voorkeur zoodanig gekozen, dat 1 c.M³. van het reagens overeenkomt met 1 procent phosphorzuur.

c. Methode Grete ¹⁾.

Deze methode berust op het volgende principe.

Indien bij aanwezigheid van lijm (of een dergelijke stof) een neerslag van phosphormolybdeen ontstaat, is dit witachtig en zeer volumineus, zoodat kleine hoeveelheden, b.v. 0,000125 gr. phosphorzuur, nog als duidelijke wolken in de heldere vloeistof waarneembaar zijn. Door kort te koken scheidt zich de lijm ten deele

¹⁾ Voor de benodigde oplossingen zie Methoden van onderzoek aan het Rijkslandbouwpfstation te Maastricht.

weer uit de phosphormolybdeenverbinding af en neemt het neerslag de gewone dichte gele vorm aan. Na opnieuw een kleine hoeveelheid molybdeenoplossing te hebben toegevoegd, ontstaat, zoo lang er nog sporen phosphorzuur aanwezig zijn, in de oplossing opnieuw het volumineuse lijmhoudende neerslag. Hierdoor is het mogelijk door afwisselend en herhaald opkoken, laten bezinken en molybdeen toevoegen scherp tot het eindpunt te titreeren.

Uitvoering:

50 c.M³. van de zure oplossing verkregen als bij *a* wordt met behulp van ammonia en 5 druppels methyloranje als indicator genutraliseerd, vervolgens voegt men 30 c.M³. salpeterzuur, s. g. 1,2, en 40 c.M³. ammoniumnitraat toe (voor dit salpeterzuur is een correctie aan te brengen, welke afzonderlijk wordt bepaald). De vloeistof wordt verhit tot zij begint te koken (heeft men bij het koken last van stooten, dan mag een lepeltje kaliumnitraat toegevoegd worden) waarna men het bekersglas van de vlam neemt en onder flink omschudden titreert met de lymolybdeenoplossing.

Is het ontstaan van een neerslag niet meer duidelijk waar te nemen, zoo wordt opnieuw tot ongeveer 80° C. verhit, waarna men laat bezinken en opnieuw titreert.

Zoo noodig wordt deze bewerking eenige malen herhaald, totdat het ontstaan van wolken van boven moeilijk meer te zien is.

Nu wordt, wanneer noodig, na toevoeging van een kleine hoeveelheid (hoogstens 1 c.M³.) lijmoplossing even opgekookt en na bezinking opnieuw getitreerd, totdat van terzijde gezien geen troebeling meer ontstaat.

Het percentage P₂O₅ laat zich berekenen door het aantal verbruikte c.M³. lymolybdeenoplossing te verminderen met het aantal, dat meer noodig is geweest door de toevoeging van de 30 c.M³. salpeterzuur en dit verschil te vermenigvuldigen met 0,4.

Onderstaand zijn vermeld de door ons verkregen resultaten met de bovenomschreven methoden, waarbij tevens aangegeven zijn de cijfers verkregen, uitgaande van een oplossing van zuiver monokaliumphosphaat.

Nummer van het monster.	Methode von Lorenz.	Molybdeen methode.	Uraan methode.
8911	11,9 pct.	11,8 pct.	11,7 pct.
8912	17,4 "	17,3 "	17,4 "
8913	15,3 "	15,5 "	15,4 "
8914	17,0 "	17,2 "	17,3 "
8915	15,6 "	15,6 "	15,4 "
8916	15,3 "	15,5 "	15,4 "
8942	18,5 "	18,5 "	18,7 "

Nummer van het monster.	Methode von Lorenz.	Molybdeen methode.	Uraan methode.
8943	18,6 pct.	18,3 pct.	18,6 pct.
8944	18,2 "	18,2 "	18,1 "
8945	17,0 "	17,2 "	17,3 "
8959	17,2 "	17,2 "	17,1 "
8972	19,5 "	19,4 "	19,6 "
8973	10,8 "	10,9 "	10,7 "
8974	11,3 "	11,4 "	11,3 "
9141	14,7 "	14,7 "	14,7 "
9142	19,4 "	19,3 "	19,3 "
9223	15,1 "	15,2 "	15,2 "
9224	14,1 "	14,2 "	14,3 "
9225	17,5 "	17,4 "	17,6 "
9226	15,3 "	15,3 "	15,3 "
9227	17,3 "	17,0 "	17,5 "
9228	16,8 "	16,7 "	16,8 "
9263	18,6 "	18,3 "	18,4 "
9265	15,2 "	15,3 "	15,1 "
9266	15,8 "	15,9 "	15,7 "
9267	17,8 "	17,9 "	17,7 "
9287	17,2 "	17,3 "	17,2 "
9288	20,2 "	20,3 "	20,3 "
9307	13,5 "	13,3 "	13,4 "
9308	16,9 "	16,7 "	17,1 "
9309	17,8 "	17,7 "	17,6 "
9310	17,3 "	17,3 "	17,2 "
9311	18,4 "	18,3 "	18,5 "
9412	15,9 "	15,9 "	15,8 "
9413	19,3 "	19,4 "	19,4 "
9414	19,3 "	19,4 "	19,2 "
9415	19,2 "	19,4 "	19,2 "
9416	17,0 "	16,7 "	17,1 "

Een oplossing van zuiver monokaliumphosfaat, bevattende 16 m.G. P_2O_5 per 10 c.M³., geeft volgens:

De methode von Lorenz.	De molybdeen methode.	De uraan methode.
16,0 m G.	16,0 m G.	16,0 m G.
16,0 "	16,2 "	16,0 "
16,0 "	16,0 "	16,0 "

Nummer van het monster.	Methode von Lorenz.	Citraatmethode.	Methode Grete.
8308	15,7 pct.	15,7 pct.	15,6 pct.
8309	16,5 "	16,4 "	16,6 "
8312	16,2 "	16,4 "	16,4 "
8593	16,9 "	16,9 "	17,0 "
8584	17,2 "	17,3 "	17,2 "
8586	16,0 "	16,1 "	16,1 "
8587	16,7 "	16,6 "	—
9046	16,3 "	16,3 "	16,4 "
9047	16,4 "	16,3 "	16,5 "
9048	14,7 "	14,5 "	14,6 "
9049	19,1 "	19,1 "	19,2 "
9050	16,3 "	16,4 "	16,3 "
9051	16,2 "	16,1 "	16,2 "
9897	16,4 "	16,3 "	16,4 "
8898	16,6 "	16,5 "	16,7 "
8899	15,4 "	15,2 "	15,7 "

Uit een oogpunt van betrouwbaarheid en snelle uitvoerbaarheid moet van de beschreven werkwijzen aan die volgens VON LORENZ de voorkeur worden gegeven. Vooral in laboratoria waar dagelijks groote series phosphorzuurbepalingen verricht worden, leidt deze snel en goed tot het doel.

Wordt er in het laboratorium goed gewerkt, dan geven de boven beschreven methoden goed overeenstemmende resultaten en zijn groote verschillen uitgesloten. Treden deze toch op, dan is de oorzaak buiten het laboratorium te zoeken.

Te bedenken is, dat het gehalte aan phosphorzuur van op een en hetzelfde werk gefabriceerd kwantum Thomasphosphaatmeel in onderdeelen van de geheele partij zeer uiteenlopend kan zijn.

Heeft nu bij de aflevering van een partij geen behoorlijke vermenging plaats gehad, dan kan het gebeuren, dat monsters uit verschillende deelen dier partij genomen, een uiteenlopend gehalte aan phosphorzuur bezitten. Worden daarbij de monsters nog onoordeelkundig en in veel te geringe hoeveelheid getrokken, dan is het verklaarbaar, dat onaangenaamheden daarvan het gevolg zijn.

Op grond van het door ons ingestelde onderzoek verklaren wij dat, indien er verschillen worden geconstateerd, deze niet mogen worden toegeschreven aan de resultaten, verkregen in die laboratoria *alwaar aan het onderzoek steeds voldoende zorg wordt besteed*, doch dat deze in hoofdzaak het gevolg zijn van dishomogeniteit der betreffende partijen, welke partijen soms zeer groot zijn, het daarin voorkomen van betrekkelijk groote hoeveelheden staal, het ontmengen tijdens het transport, het onvoldoende zorg

besteden aan de monsterneming en het ten onderzoek inzenden van veel te kleine monsters.

CONCLUSIES.

De resultaten, verkregen met de methoden van onderzoek, welke toegepast worden in België, Duitschland, Frankrijk, Luxemburg en Zwitserland bij het onderzoek van Thomasphosphaatmeel zijn goed overeenstemmend.

De molybdeenmethode kan, afhankelijk van de wijze, waarop deze wordt toegepast, aanleiding geven tot een resultaat, hetwelk niet geheel en al met de werkelijkheid overeenkomt.

Dit zelfde geldt voor de citraatmethode.

Zoowel de molybdeen- als de citraatmethode vereischen in een druk laboratorium een zeer belangrijk kapitaal aan platina kroezen en verbruiken veel gas.

De voordeelen van de LORENZ-methode zijn:

Snelle uitvoerbaarheid, met als gevolg besparing aan personeel, weinig gasverbruik en geen aanschaffing van zeer kostbaar platina materiaal, dat door het voortdurend gloeien bovendien snel slijt, dus ook kostbaar is in het onderhoud.

Untersuchung und Bemusterung von Thomasphosphatmehl

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Der Bedarf Hollands an Thomasphosphatmehl wird ausschliesslich vom Auslande gedeckt. Nun ist es sowohl für den Fabrikant als auch für den Käufer von groszem Interesse, dasz der Phosphorsäuregehalt genau bekannt ist und dasz die Bestimmung auf derartige Weise geschieht, dasz der im Ausland und in Holland gefundene Gehalt übereinstimmt.

Die am häufigsten gebrauchten Methoden des Auslandes sind deshalb mit den in Holland benutzten Methoden verglichen.

Verglichen sind:

- die Molybdänmethode,
- die Citratmethode,
- die Methode von LORENZ,
- die Uranmethode und
- die Methode GRETE.

Man kann nun nach den erhaltenen Resultaten annehmen, dasz man bei sorgfältiger Ausführung dieser Vorschriften, im Auslande dieselben Ergebnissen erhält als in Holland.

Die Lorenzsche Methode führt nach unserer Erfahrung am schnellsten und sichersten zum Ziel, und ist dabei im Gebrauch wenig kostspielig. Entstehen nun doch Differenzen, so dürfen diese nicht auf diejenigen Laboratoria zurückgeführt werden, wo die Untersuchungen mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt werden.

Die Ursachen können sein: Eine ungenügende Probeentnahme, die Dishomogenität der Partie, die Anwesenheit verhältnismässig grosser Mengen Stahl, die Abscheidung des gröberen vom feineren Mehle während des Transportes und das Einsenden viel zu kleine Proben.