

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

**Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.**

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaja.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

---

N<sup>o</sup>. 7. Amsterdam, 18 Februari 1905. 2<sup>e</sup> Jaargang.

---

*INHOUD*: Dr. D. J. HISSINK, Phosphorzuurbepaling. — Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, Genootschap ter Bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, Industriële Mededeelingen, enz. — Boekaankondiging. — Ontvangen boeken, separaat-afdrukken, enz. — Correspondentie.

---

## Phosphorzuurbepaling

DOOR

D. J. HISSINK.

Het aantal phosphorzuurbepalingen, dat jaarlijks aan de Rijkslandbouwproefstations verricht wordt, is vrij aanzienlijk; alleen voor Goes bedroeg het in 1904 ongeveer 1650.

De „Methoden van onderzoek aan de Rijkslandbouwproefstations” bevatten feitelijk slechts ééne methode ter bepaling van het totaal en van het in water oplosbaar phosphorzuur, de z.g. *molybdeenmethode*. De citraatmethode is weinig betrouwbaar, kan hoogstens als controlebepaling in aanmerking komen en mag niet uitsluitend worden toegepast.

De molybdeenmethode is vrij omslachtig en tengevolge van den hoogen prijs van het molybdeen, dat in groote hoeveelheden wordt aangewend, nog al kostbaar. Ze geniet echter een roep van groote nauwkeurigheid en treedt in twijfelachtige gevallen, wanneer twee andere methoden afwijkende cijfers geven, als beslissende analyse op (scheidsanalyse).

Dit alles bedenkende, kan de volgende zinsnede in het leerboek van TREADWELL<sup>1)</sup> niet anders dan met eenige verwondering gelezen worden: „Weit schneller und, wie ich glaube, genauer<sup>2)</sup> kommt man

<sup>1)</sup> Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie von Dr. F. P. TREADWELL, 2e Aufl., II, 803.

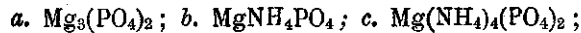
<sup>2)</sup> Vluggere en nauwkeuriger dan volgens de vooraf beschreven molybdeenmethode.

nach einer der folgenden Methoden, besonders nach der von Woy, zum Ziele". De methode Woy, berustende op het gloeien en wegen van het gele neerslag, zou derhalve niet alleen korter, doch ook nauwkeuriger zijn, dan onze officieële molybdeenmethode.

Reeds door de onderzoekingen van NEUBAUER<sup>1)</sup> en MEINEKE<sup>2)</sup> zijn vele bronnen van fouten en onnauwkeurigheden bij de »molybdeenmethode« aan het licht gekomen, die in het kort aldus kunnen worden samengevat<sup>3)</sup>:

1. de samenstelling van het met magnesiमित्तुurstuur ontstane neerslag beantwoordt niet steeds aan de formule  $MgNH_4PO_4$ ;
2. dit neerslag is in ammoniak niet volkomen onoplosbaar;
3. bij zijn ontstaan sluit het molybdeenzuur of molybdeenzouten in, die derhalve ook mee neerslaan.

1. De in ammoniak onoplosbare verbindingen van magnesium, ammonium en phosphorzuur zijn:



alleen bij gloeien van *b* ontstaat enkel  $Mg_2P_2O_7$ .

Volgens de onderzoekingen van NEUBAUER slaat een gedeelte van het phosphorzuur neer als *c*, wanneer ammoniumzouten en ammoniak in overmaat en magnesiumzouten in te geringe hoeveelheid aanwezig zijn. Bij overmaat van magnesiumzouten en van ammoniak daarentegen precipiteert gedeeltelijk *a*. Slechts wanneer bij de afscheiding van het neerslag nooit ammoniak in overmaat voorhanden is, zet zich, bij overmaat van magnesiumzouten, het juiste lichaam af, het basisch phosphorzuurammonium-magnesium (*b*).

Voert men de molybdeenmethode volgens WAGNER uit (het gele neerslag<sup>4)</sup> oplossen in ammoniak, *niet* neutraliseeren met zoutzuur, maar magnesiमित्तुurstuur voegen bij de zeer ammoniakale oplossing), dan slaat naast *b* ook *c* neer en het gevolg is, dat bij gloeien een

1) Ueber die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat von HUGO NEUBAUER, Z. f. anal. Chemie, 1894, 362.

2) Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure von C. MEINEKE; Chemiker Zeitung, 1896, 108.

3) Door MEINEKE worden vier bronnen van fouten vermeld; het meeslepen van magnesiumzouten valt echter sub. 1.

4) Waar in het vervolg gesproken wordt van het „gele” en het „witte neerslag”, worden bedoeld de neerslagen, die ontstaan door bij een phosphorzuur bevattende oplossing resp. molybdeeenoplossing en magnesiमित्तुurstuur te voegen. Niet alleen korthheidshalve, maar ook omdat beide neerslagen geen vaste samenstelling bezitten, worden deze namen gebruikt.

gedeslde van het phosphorzuur ontwijkt, de uitkomsten derhalve te laag zijn.

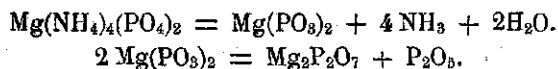
Te werk gaande volgens MAERCKER<sup>1)</sup> (oplossen van het gele neerslag in ammoniak en, na neutralisatie met zoutzuur, magnesiमितxtuur toevoegen), loopt men gevaar naast *b* ook *a* te krijgen. De gebruikelijke magnesiमितxtuur is zoo zwak ammoniakaal, dat het neerslag zich eerst gaat afzetten bij overmaat van magnesiumzouten. Het gevolg is, dat bij gloeien niet enkel  $Mg_2P_2O_7$ , doch ook MgO achterblijft, de uitkomsten derhalve te hoog uitvallen.

Volgens NEUBAUER kunnen zich de omstandigheden, die resp. tot de vorming van *a*, *b* en *c* leiden, na elkander voordoen, wanneer de afscheiding „bei Magnesiमितngel beginnt und bei Magnesiaüberschuss noch andauert. Hier können sich die Fehler ausgleichen”.

NEUBAUER geeft de voorkeur aan de methode WAGNER, lost echter in een bepaalde hoeveelheid ammoniak op, voegt eene bepaalde hoeveelheid magnesiमितxtuur toe en brengt een correctie aan, afhankelijk van de gevonden hoeveelheid  $Mg_2P_2O_7$ .

Volgens de onderzoekingen van MEINEKE (zie t. a. p.) is deze correctie echter niet juist; hij stelt derhalve voor liever als volgt te werk te gaan:

De gewichtsvermindering, die het matig gegloeide witte neerslag bij sterk gloeien, tot constant gewicht, ondergaat, wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van *c*:



Bij dit sterke gloeien gaat het metaphosphaat, onder verlies van  $P_2O_5$ , over in pyrophosphaat. Uit het gewichtsverschil tusschen het zacht (?) en het sterk, tot constant gewicht, gegloeide neerslag laat zich de hoeveelheid metaphosphaat en daaruit de hoeveelheid *c* berekenen. De methode wordt hierdoor echter niet eenvoudiger.

Onlangs is door JÄRVINEN<sup>2)</sup> de volgende methode voorgeslagen:

De phosphorzuur-houdende oplossing wordt zwak ammoniakaal gemaakt, zoodat ze juist even, maar toch duidelijk, naar ammoniak riekt (lacmoid). Bij eene hoeveelheid van 0.2 gr.  $P_2O_5$  op 100 c.c.

<sup>1)</sup> Dit is de in „De Methoden der Rijkslandbouwproefstations” voorgeschreven werkwijze.

<sup>2)</sup> Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat von K. K. JÄRVINEN; Z. für anal. Chemie, 1904, 279.

mag 2 cc. 2.5% ammoniak in overmaat gebruikt worden. Deze oplossing laat men langzaam onder omroeren in een glas loopen, waarin zich een geheel neutraal mengsel van  $MgCl_2$  en  $NH_4Cl$  bevindt. Voor elke 0.1 gr.  $P_2O_5$  is te gebruiken 10 cc. van eene oplossing van 102 gr.  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  en 53 gr.  $NH_4Cl$  in 1 Liter (normaaloplossingen<sup>1)</sup>. Het neerslag zet zich langzaam en grofkristallijn af, neemt het vrije ammoniak der oplossing op, zoodat de vloeistof hier niet meer naar riekt. Is dit toch het geval, dan kan het neerslag  $Mg_3(PO_4)_2$  bevatten. Vervolgens wordt volkomen neergeslagen door langzaam onder omroeren eerst 0.5% ammoniak (tot de oplossing sterk er naar riekt) en ten slotte 10% ammoniak ( $\frac{1}{3}$  van het volume) toe te voegen. Na twee uur kan afgefiltreerd worden.

De omstandigheden, door NEUBAUER als noodzakelijk voor het ontstaan van *b* aangegeven, zijn op deze wijze inderdaad verwezenlijkt: het neerslag ontstaat bij overmaat van magnesiumzout, terwijl, op het oogenblik van het ontstaan, nooit ammoniak in overmaat voorhanden is.

Door de modificatie van JÄRVINEN wordt de molybdeenmethode echter niet eenvoudiger; men heeft weer meer glaswerk en vloeistoffen noodig en moet bovendien nog het bekerglas, waarin de phosphorzuuroplossing zich bevindt, naspoelen.

De andere op blz. 116 genoemde bezwaren zijn van minder belang.

2. De oplosbaarheid van het witte neerslag in ammoniak is niet groot; men wast uit tot het filtraat met zilvernitraat een zwakke opalescens geeft.

3. Het meeneergeslagene molybdeentrioxyd wordt door gloeien verwijderd.

Uit het bovenstaande moge gebleken zijn, dat de „molybdeenmethode” niet alleen omslachtig en vrij kostbaar is, maar dat haar bovendien aanzienlijke bronnen van fouten kunnen aankleven.

Het gebruik van het gele neerslag, het ammoniumzout van het phosphordodekamolybdeenzuur, voor de directe bepaling van het phosphorzuur, dateert reeds van 1860 (ROSE).

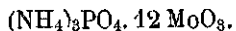
Sinds door den klassieken arbeid van HUNDESHAGEN<sup>2)</sup> de voorwaarden voor de vorming en afscheiding van het phosphordodekamolybdeenzuur als ammoniumzout bekend zijn geworden, heeft men zich opnieuw met deze methode beziggehouden.

<sup>1)</sup> Bedoeld moet hier zijn 102 gram gekristalliseerd magnesiumchloride,  $M = 204$ ; onder normaaloplossing wordt dan blijkbaar verstaan 102 gram tot een liter.

<sup>2)</sup> Analytische Studien über die Phosphordodekamolybdänsäure, die Bedingungen ihrer Bildung und ihrer Abscheidung als Ammoniumsalz von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN; Z. f. anal. Chemie, 1889, 141.

Voor zoover de arbeid van HUNDESHAGEN betrekking heeft op ons onderwerp, kan hij als volgt worden samengevat.

Oplossingen, waarin phosphorzuur en molybdeenzuur in verhouding van 1 molecule  $P_2O_5$  tegen 24 mol.  $MoO_3$  voorhanden zijn, hebben voor de volkomen afscheiding van het phosphorzuur als phosphor-dodekamolybdeenzure ammoniak eene bepaalde hoeveelheid salpeterzuur en ammoniumnitraat noodig. Ammoniumnitraat bevordert niet alleen het neerslaan, maar is bepaald noodzakelijk. Eene hoeveelheid van ongeveer 5% is voldoende. 1 gram  $P_2O_5$  heeft 11.6 gram  $HNO_3$  noodig om neer te slaan. Een overmaat van salpeterzuur tot 35.5 gr. oefent geen dissocieerende werking op het phosphormolybdaat uit; eene verdere overmaat lost het neerslag eerst gedeeltelijk, ten slotte geheel en al op. Deze dissocieerende werking van salpeterzuur wordt door overmaat van molybdeenzuur opgeheven en wel 55.7 gram  $HNO_3$  door 1 gram  $(NH_4)_2MoO_4$ . Hoe hoger de temperatuur is, waarbij wordt neergeslagen, des te sneller en volkomener precipiteert het gele neerslag en des te beter is het te filtreren en uit te wasschen. De samenstelling van het gele neerslag, wanneer het vrij is van bijgemengd molybdeenzuur of andere verontreinigingen, is na uitwasschen met koud verdund salpeterzuur en na drogen bij 130—150° C :



HUNDESHAGEN baseert op zijne studie eene methode voor de bepaling van het phosphorzuur langs titrimetrischen weg, in principe op het volgende neerkomende :

De phosphaatoplossing, die getitreerd zal worden, moet neutraal zijn en niet meer dan 25 mgr.  $P_2O_5$  in 100 cc. bevatten.

In een buret bevindt zich een oplossing van molybdeenzuren ammoniak, ammoniumnitraat en salpeterzuur, van zoodanige sterkte, dat aan de door HUNDESHAGEN gevonden voorwaarden voor het ontstaan en neerslaan van  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$  is voldaan.

De methode GRETE<sup>1)</sup> vertoont veel overeenkomst met die van HUNDESHAGEN. Waar deze methode beschreven is in een vroegeren jaargang van dit tijdschrift<sup>2)</sup> en onder de „Methoden der Rijkslandbouwproefstations voor 1905” is opgenomen, moge hier worden volstaan met de mededeeling, dat het karakteristieke dezer methode gelegen is in het gebruik van lijm. Voor lijmtoevoëging bereikt

<sup>1)</sup> Deze methode is te vinden in het handboek van König, „die Untere landwirtsch. und gewerbl. wichtiger Stoffe”, 2de druk, blz. 147.

<sup>2)</sup> Bepaling van phosphorzuur met behulp van een molybdeenoplossing en lijm (Methode Grete) door Dr. D. KURTZEL, Tijdschr. v. toegep. scheikunde en hyg., VI. (1902—1903), blz. 36.

men eene *snelle* en volledige precipitatie van het gele neerslag.

Behalve deze beide methoden, die trouwens ook reeds berusten op de constante samenstelling van het gele neerslag, zijn er in de laatste jaren nog tal van andere verschenen, die in twee categorieën kunnen worden ingedeeld; te weten:

A. waarbij het gele neerslag gewogen wordt, hetzij na gloeien, hetzij na drogen bij bepaalde temperatuur;

B. waarbij het gele neerslag in loog van bekende sterkte wordt opgelost, waarna met zuur van dezelfde sterkte wordt teruggetitreerd.

A. Reeds in 1884<sup>1)</sup> is door MEINEKE aangetoond, dat het gele neerslag door zacht gloeien zonder verlies van  $\text{MoO}_3$  kan worden overgevoerd in eene donkerblauwe verbinding van constante samenstelling, welke volgens empyrische onderzoekingen 4.018 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  bleek te bevatten, wijzende op de samenstelling  $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mo}_{24}\text{O}_{68}$ .

In 1896 merkt MEINEKE<sup>2)</sup> op, dat zijne vroegere onderzoekingen eene correctie noodig hebben, en dat het bij zacht gloeien verkregene product 3.949 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  bevat, overeenkomende met de samenstelling  $\text{P}_2\text{O}_5.24\text{MoO}_3$ .

Voor al bij het gloeien dienen de noodige voorzorgen in acht genomen te worden. De temperatuur moet zoo geregeld worden, dat de kroes bij daglicht nauwlijks zichtbaar rood is.

Een jaar later neemt Woy<sup>3)</sup> dit onderwerp tot punt van onderzoek. Woy's verdienste is, de resultaten van het onderzoek van HUNDESHAGEN benut te hebben.

In de eerste plaats wordt door Woy niet die overmaat van molybdeen gebruikt, die men bij andere methoden aantreft. Wanneer de hoeveelheid salpeterzuur juist genomen wordt, is eene kleine overmaat molybdeenzuur boven de theoretische hoeveelheid voldoende om al het phosphorzuur neer te slaan.

Een tweede hoofdzaak bij Woy's methode is het weer oplossen van het gele neerslag in ammoniak en opnieuw precipiteeren. Wordt dit nagelaten, dan zijn de resultaten te hoog.

Volgens Woy's oorspronkelijk idee is dit plus toe te schrijven aan het meeslepen van alkali. Dat molybdeenzuur mee zou neerslaan is, volgens Woy, niet aan te nemen, aangezien daarvoor het verschil te klein is: „Auch mikroskopisch erwiesen sich die Niederschläge als

<sup>1)</sup> Repert. anal. Chemie, 1885, 5, 153.

<sup>2)</sup> Zie t. a. p., Ch. Ztg. 1896, 108.

<sup>3)</sup> Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid von Dr. Woy, Ch. Zeitung, 1897, 441 und 469.

vollkommen homogen aus den charakteristischen Rosetten der Phosphordodekamolybdänsäure bestehend; die leicht erkennbaren Prismen der Molybdänsäure waren nicht zu beobachten<sup>1)</sup>”.

In dit opzicht begaat Woy eene vergissing, waarop door SEYDA<sup>2)</sup> gewezen is. Niet alkalien worden meegesleept, maar het gele neerslag oefent, volgens SEYDA, bij hooge temperatuur, juist op het oogenblik van het ontstaan, invloed uit op de afscheiding van molybdeenzuur. Bij lage temperatuur echter blijft het molybdeenzuur, ook bij groote overmaat, in oplossing, en het phosphorzuurneerslag kan door uitroeren volkomen worden geprecipiteerd. Er is eene bepaalde grenstemperatuur, waarboven men niet kan komen. Toch bevat hem deze methode van koud uitroeren niet: het neerslag filtreert te langzaam.

Een ander middel om het molybdeenzuur in oplossing te houden zoekt SEYDA vervolgens in de toevoeging van citroenzuur. Citroenzuur bezit, evenals salpeterzuur, de eigenschap om het molybdeenzuur in oplossing te houden, zonder echter zooals het HNO<sub>3</sub> het gele neerslag aan te tasten. Juist bij overschrijding der bovengen. grenstemperatuur verliest het citroenzuur echter deze eigenschap.

Het resultaat van SEYDA's uitgebreid, doch verward onderzoek is alleen, dat het de bevestiging brengt van deze feiten, dat het gele neerslag bij koud uitroeren vrij is van meegesleept MoO<sub>3</sub>, bij warm precipiteeren daarentegen niet; en dat derhalve in dit laatste geval steeds een tweede, soms een derde precipitatie dient te geschieden.

BAXTER<sup>3)</sup> verhit het gele neerslag, verkregen door eene phosphaatoplossing te voegen bij een overmaat van de gebruikelijke molybdeenoplossing<sup>4)</sup>, na uitwassching met ammoniumnitraat, tot 300° C., waarbij het neerslag de samenstelling (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12 MoO<sub>3</sub> behoudt. De resultaten vallen echter te hoog uit, hetgeen verklaard wordt door aan te nemen, dat het neerslag bij de vorming ammoniummolybdaat insluit en later nog meer van dit zout opneemt uit de oplossing. Bij 290° à 300° verliest dit geoccludeerde ammoniummolybdaat het grootste gedeelte van het ammoniak, zoodat het meerdere gewicht hoofdzakelijk

<sup>1)</sup> Op dit punt loopen de meeningen der verschillende onderzoekers nogal uiteen. NYSSENS alleen vermeldt onder het microscoop kristallen van beide lichamen te hebben waargenomen. Uit mijne eigen onderzoekingen trek ik de conclusie, dat het bijgemengde MoO<sub>3</sub> niet te zien is.

<sup>2)</sup> Vereinfachung der Methode der Phosphorsäurebestimmung als Phosphorsäure-molybdänsäure-anhydrid, nach MEINKE-Woy, u. s. w. von Dr. A. SEYDA; Ch. Zeitung, 1901, II, 759.

<sup>3)</sup> The determination of phosphoric acid by means of ammonium phosphomolybdate, by Gregory Paul BAXTER; American Chemical Journal, Vol. 28, 298.

<sup>4)</sup> 150 gram ammoniummolybdaat in 1 Liter water oplossen en gieten in 1 Liter HNO<sub>3</sub> van 1.2 S.G.

aan een overmaat van  $\text{MoO}_3$  is toe te schrijven. Deze overmaat van  $\text{MoO}_3$  (boven de 12 moleculen) is afhankelijk van de overmaat van het gebruikte ammoniummolybdaat, welke laatste zich laat berekenen uit het approximatief gevonden gehalte aan  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Met behulp eener graphische voorstelling leert men het juiste  $\text{P}_2\text{O}_5$ -gehalte kennen.

Op het analytische gedeelte van BAXTER's werk heb ik de volgende aanmerking. De hoeveelheid ammoniak in het bij  $300^\circ$  gedroogde neerslag blijkt *minder* te zijn dan zich uit de formule  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$  laat berekenen, terwijl ze juist, tengevolge van het insluiten van ammoniummolybdaat, hooger moest uitvallen. „The low experimental result for ammonia”, zegt BAXTER<sup>1)</sup> „is probably due to loss of ammonia by the precipitate at the high temperature, to which it was subjected, or perhaps even at ordinary temperature while in contact with the strongly acid solution from which it was precipitated”. De eerste onderstelling werpt echter de methode omver, omdat tengevolge van het verhitten tot  $300^\circ$  ammoniak ontwijkt en niet alleen ammoniak van geocludeerd ammoniummolybdaat, maar ook van het  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$  zelf.

Verder komt het mij onnoodig voor aan te nemen, dat ammoniummolybdaat meegesleept wordt; het kan even goed molybdeenzuur met wat ammoniummolybdaat geweest zijn; iets wat reeds in BAXTER's tweede suppositie ligt opgesloten. Hierop kom ik later bij de bespreking mijner eigen onderzoekingen terug.

Ten slotte valt nog onder de hier behandelde rubriek de methode van v. LORENZ<sup>2)</sup>, die het gele neerslag droogt, na uitwassching met alcohol en aether, in eene luchtverdunde ruimte (100—200 m.M.) zonder gebruik te maken van  $\text{CaCl}_2$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Het neerslag bevat empyrisch 3.295%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Het karakteristieke van v. LORENZ's methode ligt in het gebruik van eene zwavelzuurhoudende molybdeenoplossing. Bovendien wordt nog bij zwavelzuurvrije vloeistoffen zwavelzuurhoudend  $\text{HNO}_3$  toegevoegd.

Waarom juist deze zwavelzuurhoudende vloeistoffen gebruikt worden, deelt v. LORENZ niet mede. Alleen wordt gezegd, dat onder deze omstandigheden het ammonium-phosphormolybdaat in zijn molybdeenrijksten vorm ontstaat. De juiste samenstelling wordt echter niet opgegeven. Ook op dit punt kom ik nader terug.

<sup>1)</sup> Zie t. a. p., blz. 305.

<sup>2)</sup> Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche durch directe Wägung des Ammonium-Phosphormolybdates von Dr. N. v. LORENZ, Wien., Landw. Vers. Stationen, LV, 133.



B. In 1895 publiceerde PEMBERTON<sup>1)</sup> eene methode voor de phosphorzuurbepaling, die door DE MOLINARI<sup>2)</sup> nagegaan en goed bevonden is. Het bleek hem echter<sup>3)</sup>, dat de methode PEMBERTON te hooge uitkomsten geeft bij oplossingen, die zwavelzuur bevatten. Door vooraf het zwavelzuur met BaCl<sub>2</sub> te verwijderen worden goede uitkomsten verkregen. Dit zou te omslachtig zijn, weshalve DE MOLINARI voorstelt PETERMANN'sche vloeistof<sup>4)</sup> te gebruiken<sup>5)</sup>; het is dan echter noodig meer ammoniummolybdaat toe te voegen.

De methode is volgens DE MOLINARI derhalve verschillend, naargelang men heeft zwavelzuur-vrije of zwavelzuur-houdende oplossingen. Bij het onderzoek van onze meststoffen valt onder de eerste rubriek de bepaling van het in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur in thomasmeel, ruwe perugano, beenderenmeel (5 gram. stof worden met 40 cc. HNO<sub>3</sub> van 1.2 S.G., 10 cc. HCl van 25 % en 150 cc. H<sub>2</sub>O een half uur gekookt; na bekoeling wordt tot 500 cc. aangevuld en gefiltreerd); onder de tweede rubriek de bepaling van het in water oplosbaar phosphorzuur in superphosphaat, ammoniak-superphosphaat, opgeloste perugano, samengestelde meststof (20 gr. stof afslibben met water in een literkolf; aanvullen tot 900 cc. en 30 minuten machinaal roteeren; aanvullen tot 1 L. en filtrereen<sup>6)</sup>).

<sup>1)</sup> Dosage de l'acide phosphorique par titrage du précipité molybdique, par M. HENRY PEMBERTON, Journal de Pharmacie et de Chimie, 1895, 262, (naar The Journal of the American Chemical Society).

<sup>2)</sup> Note sur le dosage de l'acide phosphorique par titration, par M. DE MOLINARI; Bulletin de l'association belge des chimistes, 1895-1896, 213.

<sup>3)</sup> t. a. p., blz. 280, Deuxième note.

<sup>4)</sup> In de „Methoden van Onderzoek aan de Rijkslandbouwproefstations voor het jaar 1904“, blz. 8, vindt men de bereiding dezer oplossing: 500 gram citroenzuur worden opgelost in 700 cc. ammoniak van 0,92 S.G.; bij de neutrale oplossing voegt men zooveel water tot de vloeistof het S.G. van 1.09 bij 15° heeft bereikt en daarna op elken Liter 50 c.c. ammoniak van 0,92 S.G. toe. Deze oplossing mag niet ouder zijn dan twee maanden.

<sup>5)</sup> Waarom deze vloeistof gekozen wordt, verklaart DE MOLINARI als volgt (blz. 281): „D'autre part, si dans les solutions contenant de l'acide sulfurique libre ou des sulfates, au lieu de précipiter par le chlorure barytique, on ajoute du citrate d'ammoniaque alcalin formule PETERMANN, les résultats sont normaux. Ceci n'a rien d'étonnant; il suffit pour s'en convaincre de porter son attention sur le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate d'ammoniaque des superphosphates, où, grâce à l'action du citrate, la cause d'erreur est évitée; c'est du reste ainsi que nous avons été amené à employer ce réactif“. Veel zegt deze verklaring niet. Het wil mij voorkomen, dat de PETERMANN'sche vloeistof dezelfde werking uitoefent als het citroenzuur van SEYDA: in oplossing houden van het molybdeen-zuur. De door DE MOLINARI gebruikte hoeveelheid is echter te groot; door meer ammoniummolybdaat te gebruiken, wordt dit weer goedge maakt.

<sup>6)</sup> Zie voor de nauwkeurige opgaven de Methoden der Rijkslandbouwproefstations.

*Reagentia.*

1. *Ammoniummolybdaat*. 90 gram (gekristalliseerd) oplossen in iets minder dan 1 L.; eenige druppels ammoniak toevoegen; tot 1 L. aanvullen; na 12 uur filtreeren.
2. *Ammoniumnitraat*. Verzadigde oplossing.
3. *Salpeterzuur*, bereid door 1 Liter  $\text{HNO}_3$  van 1.4 S.G. te verdunnen met 1 L.  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. *Zwavelzuur* van 0.3265 normaal.
5. *Natronloog* van 0.3265 normaal.
6. *Indicator*. 1 gram phenolphthaleïne in 100 cc. 60% alcohol oplossen; telkens 0.5 cc. gebruiken.

I. *Methode PEMBERTON.*

*In mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur (zie boven).*

10 cc. der oplossing<sup>1)</sup> (100 mgr. stof) neutraliseeren met ammoniak; toevoegen 10 cc. salpeterzuur (3), 15 cc. ammoniumnitraat (2) en 35 cc.  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>. Verwarmen tot begin koken, van het gaas afnemen, en na 2 à 3 minuten toevoegen 10 cc. ammoniummolybdaat (1); omroeren en na bezinking van het gele neerslag nogmaals 5 cc. (1) toevoegen. Na 10 minuten filtreeren, neerslag zooveel mogelijk op filter brengen, met water uitwasschen tot zure reactie verdwenen is<sup>3)</sup>.

Het filter met het neerslag wordt vervolgens in het bekersglas gebracht, 25 cc.  $\text{H}_2\text{O}$  toegevoegd en in natronloog (5) opgelost, waarbij men vooral let op de aan het papier zich bevindende deeltjes van het gele neerslag. Men titreert terug met zuur (4), zorg dragende geen overmaat hiervan te gebruiken. Het verschil tusschen het aantal cc. gebruikte loog en zuur geeft het percentage phosphorzuur ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) aan.

II. *Methode PEMBERTON-DE MOLINARI*<sup>4)</sup>.

*In water oplosbaar phosphorzuur (zie boven).*

50 cc. der oplossing met 50 cc.  $\text{H}_2\text{O}$  verdunnen; van deze oplossing 10 cc. (of dadelijk 5 cc. der oorspronkelijke oplossing = 100 mgr. stof) brengen in een bekersglas; toevoegen 10 cc. salpeterzuur (3), 15 cc. ammoniumnitraat (2), 25 cc.  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup> en 10 cc. PETERMANN'sche

<sup>1)</sup> Men moet gebruiken bekersglazen van Jenaglas, van 150 cc. inhoud.

<sup>2)</sup> Men kan ook salpeterzuur, ammoniumnitraat en water vooraf mengen en 60 cc. van dit mengsel toevoegen.

<sup>3)</sup> Hiervan overtuigt men zich volgens SCHOORL en KUIPERS (De titrimetrische bepaling van phosphorzuur in fosphaten, Pharmaceutisch Weekblad) door een lakmoespapiertje te drukken tegen de achterzijde van het filter.

<sup>4)</sup> Zie ook „Methodes de Convention”, uitgegeven door het Belgische Ministerie van Landbouw, no. 7, Januari 1903, blz. 27.

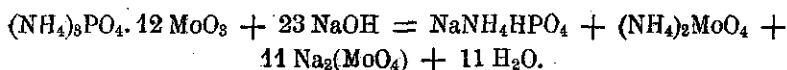
<sup>5)</sup> Men kan ook 50 cc. van een mengsel toevoegen.

vloeistof. Verder als boven, maar toevoegen succ. 20 en 20 cc. ammoniummolybdaat (1).

*Opmerkingen.*

1. Het uitwasschen met water geeft geen aanleiding tot fouten.
2. Gedurende het titreeren ontwijkt geen merkbare hoeveelheid ammoniak.
3. Bij het titreeren is de kleursomslag niet volkomen scherp<sup>1)</sup>; men titreert terug met zwavelzuur tot de rose kleur juist verdwenen is.

Het gele neerslag lost in loog op volgens de vergelijking:



Om te maken, dat het aantal cc. loog—zuur juist weergeeft het aantal mgr.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , derhalve bij gebruik van 100 mgr. stof het procentische gehalte, moet de loog  $\frac{23}{71}$  normaal zijn, = 0.3239. De PEMBERTON-loog is echter 0.3265 normaal, wijzende op het gebruik van 23.18 moleculen  $\text{NaOH}$  ( $\frac{23.18}{71} = 0.3265$ ). Het zal later blijken, dat inderdaad het gele neerslag iets meer dan 12 mol.  $\text{MoO}_3$  bevat<sup>2)</sup>, hetgeen toe te schrijven is aan het gebruik van te veel ammoniummolybdaat.

Vanaf September 1903 tot Mei 1904 werden aan het Rijkslanbouwoefstation *Goes* onderzocht 698 monsters volgens de methode PEMBERTON. Hiervan gaven, in vergelijking met de molybdeenmethode, 118 monsters (17%) kloppende cijfers; 489 monsters (70%) verschillen van  $\pm 0.1\%$  —  $0.3\%$ ; 91 monsters (13%) hogere verschillen.

Bij superphosphaat (392 monsters) was de afwijking van de molybdeenmethode gemiddeld 0.13; bij ammoniaksuper (156 monsters) 0.02; bij thomas (85 monsters) 0.11; bij opgeloste guano (65 monsters) 0.04%.

Uit het bovenstaande volgt, dat inderdaad de methode PEMBERTON gebruikt kan worden voor de bepaling van phosphorzuur; ze bespaart veel aan tijd en geld en geeft voldoende nauwkeurige cijfers voor de analyse der meststoffen.

<sup>1)</sup> Zie Grundlinien der anorganischen Chemie von W. OSTWALD, blz. 371 en 372; ook SCHOORL en KUIPERS.

<sup>2)</sup> Door P. NYSSENS (Bulletin de l'association belge des chimistes, 1900, 132), die dit constateert met het microscoop, wordt voorgesteld het neerslag koud te precipiteeren onder toevoegen van 2 cc. PETERMANN'sche vloeistof. (zie ook SEYDA, t. a. p.)

Er bleven echter nog de volgende vragen open:

1. Waaraan is het toe te schrijven, dat bij de methode PEMBERTON-DE MOLINARI niet een zuur en een loog van 0.3239 N., maar van 0,3265 N. gebruikt worden?

2. Wat is de juiste werking van het zwavelzuur bij de tweede rubriek?

Het onderzoek naar deze punten bracht mij op een kleine modificatie van de methode PEMBERTON-DE MOLINARI, waardoor het gebruik van de PETERMANN'sche vloeistof vermeden wordt en inplaats van 40 ccm. wederom slechts 15 ccm. ammoniummolybdaat gebruikt worden.

De resultaten van dit onderzoek, dat, in 1903 aangevangen, in 1904 met medewerking van den Heer H. VAN DER WAERDEN werd voltooid, zullen in eene volgende aflevering van dit Weekblad medegedeeld worden.

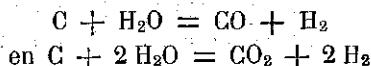
Goes, Januari 1905.

### Genootschap ter Bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam.

*Vergadering der Natuurkundige Sectie op Vrijdag 10 Februari 1905.*

Dr. ALPH. STEGER houdt eene voordracht: „Over watergas”.

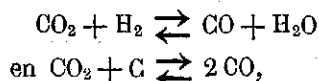
Hij deelt mede, dat de reactie, waarbij watergas gevormd wordt, n.l. de inwerking van waterdamp op gloeiende kolen, het eerst bestudeerd is door LANGE, en dat deze daarbij gevonden heeft, dat van de twee reactiën, die kunnen plaats hebben:



bij lage temperatuur bijna alleen de tweede optreedt, en naarmate de temperatuur stijgt de inwerking hoe langer hoe meer volgens de eerste vergelijking, die ons het eigenlijke watergas geeft, verloopt. Door HARRIS, een leerling van BUNTE, is het proces in zijne afhankelijkheid van temperatuur en van snelheid van doorvoering van den waterdamp nagegaan; hij is, wat de temperatuur aangaat, tot hetzelfde resultaat gekomen als LANGE, terwijl de snelheid van doorvoering van den waterdamp zeer weinig invloed bleek te hebben.

Voor de praktijk van de watergasbereiding volgt hieruit, dat men de ontleding bij zoo hoog mogelijke temperatuur moet doen plaats hebben, en, daar de reactie eene endotherme is, voortdurend warmte moet toevoeren.

Bij eene theoretische beschouwing van het vraagstuk, waarbij men de omkeerbare reacties:



de laatste door BOUDOUARD bestudeerd, in aanmerking moet nemen, komt men tot de gevolgtrekking, dat de verandering der reactie door verhooging van temperatuur theoretisch geheel kan verklaard worden.

Vele pogingen zijn in het werk gesteld om de watergasbereiding continu te maken, door hetzij steeds van buiten warmte toe te voeren, hetzij den waterdamp te voren zeer sterk te oververhitten, hetzij tegelijkertijd zuurstof in te voeren, en dus naast de watergasvorming verbranding van de koolstof te doen plaats hebben, maar deze pogingen hebben nog niet tot een praktische toepassing geleid. De methode, die thans gevolgd wordt, is, dat men afwisselend door lucht door te blazen, de kool, waarvoor meestal cokes gebezigd wordt, tot hooge temperatuur verhit en dan door waterdamp door te blazen, watergas bereidt. De praktijk heeft geleerd, dat men hierbij het voordeeligst werkt, wanneer men de temperaturen, waarbij men de perioden omkeert, zoo dicht mogelijk bij elkander neemt, en derhalve *blaasgang*, zoo noemt men de eerste periode, en *gasgang*, de watergasbereiding, spoedig afwisselt, en de laag kolen, waardoor geblazen wordt, niet te hoog neemt.

Spreker demonstreert nu met behulp van groote teekeningen de verschillende systemen voor watergasbereiding, op dit beginsel gebaseerd, ten eerste dat van DELLWICK, vervolgens dat van STRACHE en eindelijk dat van KRAMERS, hetwelk dit bijzondere aanbiedt, dat het vuur in tweeën verdeeld is, en bij den blaasgang ieder afzonderlijk wordt warm geblazen, terwijl bij den gasgang de vuren achter elkaar gebruikt worden.

Vervolgens bespreekt hij het carbureeren van het watergas, dat geschiedt óf door er in te brengen de ontledingsproducten van petroleumresidu's door hooge temperaturen in zoogen. carburatoren óf door het te leiden door benzol. Niet lichtgevend watergas wordt weinig gebruikt.

De grootste toepassing, die watergas tegenwoordig vindt, is de aanvulling van de gasfabricage, waarbij men het steenkoolgas met 15 tot hoogstens 30% watergas vermengt.

J. C. A. SIMON THOMAS.

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### CANDIDAAT-LEDEN.

Prof. Dr. H. P. WIJSMAN JR., Leiden. Voorgesteld door Mej. A. GRUTTERINK, Rotterdam, en Dr. D. J. HISSINK, Goes.

Dr. F. BASENAU, Keizersgracht 488, Amsterdam. Voorgesteld door Dr. E. VAN DE STADT en Dr. W. H. SALOMONSON, beiden te Amsterdam.

Dr. H. COCHERET JR., chem. cand., Breestraat 151, Leiden. Voorgesteld door Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS en Dr. P. MEERBURG, beiden te Leiden.

A. J. GODRON, technoloog, assistent aan het Rijkslandbouwproefstation te Goes. Voorgesteld door Dr. D. J. HISSINK en P. M. VAN HAARST, beiden te Goes.

W. A. VAN DEN BOVENKAMP, apotheker te Amersfoort. Voorgesteld door Mej. A. GRUTTERINK, Rotterdam en Dr. D. J. HISSINK, Goes.

Dr. S. BIRNIE, Leeraar H. B. S. en Gymn., Westerkade 2, Rotterdam. Voorgesteld door Mej. A. GRUTTERINK en Dr. A. J. BOKS, beiden te Rotterdam.

---

### Personalia, Industriële Mededeelingen, enz.

Met ingang van heden is op zijn verzoek eervol ontslag verleend aan den Heer H. W. WOUDESTRA, als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, en is als zoodanig benoemd voor het tijdvak van heden tot en met 31 December 1905, Dr. H. J. TAVERNE.

\* \* \*

Gevestigd is te Amersfoort de Naaml. Vennootsch. Chemische Fabriek „Voorwaarts”, die de zaken, tot dusver door den Heer J. H. STORM JR. onder denzelfden naam gedreven, zal voortzetten. Directeuren zijn de H. H. C. VAN DER VALK J. W. ZN. en J. H. STORM JR.

---

### Boekaankondiging.

Zur Bildung ozeanischer Salzablagerungen von J. H. VAN 't HOFF. Erstes Heft mit 34 eingedruckten Abbildungen, VI en 85 bldz. Braunschweig, FRIEDRICH VIEWEG und SOHN, 1905.

Toen de schrijver van het hier aangekondigd werk den 2<sup>den</sup> Juli 1896 in de Koninklijke Pruisische Akademie van Wetenschappen zijn intrede hield, ontwikkelde hij in de volgende woorden zijne plannen voor de naaste toekomst: „In welcher Richtung ich da arbeiten werde, ist klar; die Verknüpfung von Chemie und Mathematik bleibt mein Hauptzweck, und jeder Anhaltspunkt in neuer Umgebung wird willkommen sein. So möchte ich mich noch zunächst demjenigen

Teil der physikalischen Chemie widmen, der sich mit den sogenannten Umwandlungserscheinungen, der Doppelsalzbildung, dem doppelten Umtausch beschäftigt; auch dort ist Anwendung der Mathematik möglich, und speziell anziehend ist die Aussicht auf den nebenbei möglichen Anschluss an die Stassfurter Industrie und Geologie. Dass es sich dabei jedoch nicht um industrielle Zwecke in erster Linie handeln wird, brauche ich wohl kaum zu bemerken. Ich habe ja mein Vaterland verlassen, eben auch weil ich weiss, wie speziell die deutsche Wissenschaft von der Ueberzeugung durchdrungen ist, dass die Pflege des Wissens um das Wissen selbst schliesslich die höchsten Ziele menschlichen Strebens am besten fördert".

In bijkans veertig verhandelingen in de Zittingsverslagen der bovengenoemde Akademie heeft VAN 'T HOFF sedert dien met zijne medewerkers, waaronder in het bijzonder MEYERHOFFER dient genoemd te worden, met stalen ijver dit zoo uiterst ingewikkeld programma uitgewerkt.

Het deeltje, dat voor mij ligt, is het begin van het werk, waarin de verkregen uitkomsten overzichtelijk zullen worden behandeld. Terwijl wij ons een uitvoeriger bespreking voorbehouden tot het tijdstip, waarop het geheel voltooid zal zijn, worde er thans reeds op gewezen, dat dit eerste stuk ons, aan de hand van graphische modellen, een overzicht geeft van de zoutkombinaties, die uit chloriden en sulfaten van natrium, kalium en magnesium zijn opgebouwd. Daarbij wordt achtereenvolgens de aandacht gevestigd op de kristallisatie dier kombinaties, op den invloed van den tijd, van de temperatuur en den druk, terwijl ten slotte in een afzonderlijk hoofdstuk de toepassingen worden behandeld.

Wie met het eerste deel heeft kennis gemaakt, ziet zonder twijfel met groote belangstelling het verschijnen der vervolgstukken tegemoet.

E. C.

---

Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart.  
Einführung in das Studium der Chemie von ERNST VON MEYER.  
Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. XII en 576 pag. Leipzig,  
VEIT und Comp., 1905.

Het aantal werken, dat de geschiedenis der Chemie behandelt, is niet groot. Sedert KOPP in 1847 zijne Geschichte der Chemie (in 4 deelen) heeft afgesloten, is, wel is waar, menig werk verschenen, dat bepaalde perioden behandelt, maar werken van den omvang als van dat van KOPP hebben sedert dien het licht niet gezien.

Het boek, dat vóór mij ligt, tracht in beknopter vorm een overzicht te geven van den ontwikkelingsgang onzer wetenschap tot heden.

In het bijzonder worde gewezen op het hoofdstuk, waarin de ontwikkeling van het chemisch onderwijs in de 19<sup>de</sup> eeuw, speciaal in

Duitschland, ter sprake wordt gebracht. Eigenaardiger zou het wellicht geweest zijn ook den toestand in andere landen te bespreken.

Terloops zij hier vermeld, dat zij, die zich voor zulk een overzicht interesseeren, belangrijke mededeelingen daaromtrent vinden in het zooeven bij JULIUS SPRINGER verschenen werkje van KARL T. FISCHER, „Der naturwissenschaftliche Unterricht, insbesondere in Physik und Chemie bei uns und im Auslande”.

In MEYER's werk vinden wij ook een hoofdstuk, dat over de chemische literatuur, leerboeken, encyklopaedieën, handboeken, tijdschriften, jaarboeken, enz. in het algemeen spreekt en ons in korte trekken de historische ontwikkeling daarvan schetst.

Wanneer men in een noot aan de ontwikkeling der apparatuur onder laboratoria herinnerd wordt, rijst de vraag, of het niet interessant zou wezen een meer volledig overzicht, b.v. in den vorm eener monografie, over dit onderwerp samen te stellen.

De bewering van den schrijver (pag. 362): »Ob Allotropien auch bei *metallischen* Elementen vorkommen, ist trotz der Beobachtungen über kolloidale Formen des *Silbers, Goldes, Quecksilbers* und anderer Metalle zweifelhaft” geeft zeker niet het tegenwoordig standpunt van onze kennis op dit gebied weer.

Op blz. 150 regel 4 v. o. staat TROOSTWIJCK in plaats van PAETS VAN TROOSTWIJK, op blz. 151 noot: HORN v. D. BOOS inplaats van v. D. HORN v. D. BOS.

Zonder twijfel zal ieder, die in een kort bestek een volledig overzicht der historia chemiae wenscht te verkrijgen, dit werk met genoegen lezen.

E. C.

### Ontvangen boeken, separatafdrukken, enz.

Prof. Dr. J. H. VAN 'T HOFF. Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Erstes Heft. Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG UND SOHN, 1905.

Mededeelingen van de Coöp. Apothekersvereniging „de Onderlinge Pharmaceutische Groothandel”, Januari 1905.

### Correspondentie.

Voor het in het nummer van 4 Febr. l. l. (blz. 96) medegedeelde betreffende de „Chemiker-Zeitung” ontvingen wij 2 bewijzen in stemming; een andere schrijver verklaarde, dat hij sinds jaren lezer van dit blad is, maar nooit klachten van zijn boekbinder ontving over moeilijk inbinden. Een vierde deelde ons mede, dat hij de Chem. Ztg. sedert eenige jaren laat inbinden bij de firma F. Z. MENJER, te Apeldoorn, en dat er geen enkele advertentie meer instaat. Een der eerstbedoelde schrijvers schreef onlangs juist aan den redacteur doch zonder resultaat.

Van scheikundigen in Nederland en Nederl.-Indië en van Nederl. scheikundigen in het buitenland zullen gaarne geregeld de veranderingen van ambt of betrekking en adres in dit Weekblad opgenomen worden.