

De methode Pemberton ter bepaling van het phosphorzuur,

DOOR

D. J. HISSINK EN H. VAN DER WAERDEN.

Wanneer het gele neerslag, ontstaan door eene phosphaatoplossing op de bekende wijze met molybdeenoplossing te behandelen, desamenstelling $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ bezit, dan zijn 23 moleculen NaOH noodig om ééne molecule van dit neerslag op te lossen.¹⁾ Bij gebruik eener loog van 0,3239 N ($= \frac{23}{71}$) zal het aantal mgr. P_2O_5 gelijk zijn aan het aantal ccm. loog. PEMBERTON vindt empirisch voor zijn loog de sterkte 0,3265 N.

Teneinde de oorzaak van dit verschil te leeren kennen, is het noodig de samenstelling van het gele neerslag na te gaan.

Samenstelling van het gele neerslag volgens Pemberton.²⁾

Wij gingen uit van eene oplossing van KH_2PO_4 , dat door omkristallisatie zuiver verkregen was³⁾; 1 Liter bevatte 1,173 of 1,514 gram P_2O_5 .

¹⁾ Zie Chemisch Weekblad, II, (1905), 125.

²⁾ Onder de methode-PEMBERTON wordt verstaan die methode, waarbij in zwavelzuurvrije vloeistoffen, zonder gebruik te maken van de PETERMANN'sche vloeistof, met (10 + 5) ccm. ammoniummolybdaat geprecipiteerd wordt.

³⁾ De sterkte dezer oplossing werd bovendien gecontroleerd door het phosphorzuur met magnesiainmixtuur neer te slaan onder inachtneming van de nodige voorzorgen. Nog beter ware het geweest van zilverphosphaat uittegaan.

10 ccm. dezer oplossing werden volgens PEMBERTON behandeld, waarna 23,47 moleculen NaOH noodig bleken te zijn om 1 molecule van het gevormde neerslag op te lossen.

Het eenige middel om uit te maken, waardoor dit meerverbruik van 0,47 moleculen boven de 23 veroorzaakt wordt, is *de bepaling van het gehalte van het gele neerslag aan MoO₃*.

Het volgens PEMBERTON verkregene gele neerslag¹⁾ wordt in ammoniak opgelost en het phosphorzuur met magnesiainmixtuur verwijderd. In het ammoniakalé filtraat wordt het molybdeen bepaald :

1. Volgens HUNDESHAGEN²⁾ (neerslaan als molybdeensulfide en gloeien tot MoO₃.) Gevonden werd, dat op ½ molecule P₂O₅ aanwezig zijn 12,24 moleculen MoO₃.

2. Volgens VON DER PFORDTEN³⁾. Deze methode berust op de reductie van het MoO₃ met zoutzuur en zink, waarna met eene KMnO₄-oplossing wordt teruggetitreerd.

Uitgaande van eene oplossing van het in den handel voorkomende ammoniummolybdaat, waarvan het gehalte aan MoO₃ bepaald was door gloeien en volgens HUNDESHAGEN⁴⁾, bleek :

a dat de resultaten in hooge mate afhankelijk zijn van de concentratie ;

b dat in de meest geconcentreerde oplossingen nooit eene reductie tot Mo₂O₃ plaats vindt, zooals VON DER PFORDTEN aangeeft. Onder de omstandigheden, waaronder wij werkten, stond een molecule MoO₃ niet drie, maar 2,917 atomen zuurstof af.

Dit resultaat is geheel in overeenstemming met dat van MILLER en FRANK⁵⁾, die aangeven, dat de reductie bij Mo₂₄O₃₇ blijft staan. Dit aannemende, werd gevonden, dat het gele neerslag op ½ molecule P₂O₅ 12,28 moleculen MoO₃ bevatte.

¹⁾ Bij de bepaling van het MoO₃-gehalte van het gele neerslag werd niet van 10, doch van 50 ccm. der phosphaatoplossing uitgegaan.

²⁾ Z. für anal. Chemie, **38**, 142. (1889).

³⁾ Beiträge zur Kenntnis des Molybdäns und Wolframs von Otto Freiherrn VON DER PFORDTEN; Liebigs Annalen der Chemie, **222**, 137, (1884).

⁴⁾ In de laatste aflevering der Berliner Berichte (**33**, blz 193) komt voor een artikel van B. GLASSMANN: Ueber eine neue jodometrische Bestimmungs-methode der Alkalihepta-molybdate. Het zou de moeite loonen deze methode te vergelijken met die van HUNDESHAGEN en VON DER PFORDTEN.

⁵⁾ Ueber die Reduction von Molybdän durch Zink und das Verhältnis von Wismut zum Molybdän in Wismutammoniummolybdat von E. H. MILLER und H. FRANK; Journ. Americ. Chem. Soc., **25**, 919—28; naar Chem. Centr. Blatt. 1903 II, 1213

Het meerverbruik van 0,47 moleculen NaOH voor de oplossing van één molecule van het gele neerslag, is derhalve toe te schrijven aan de aanwezigheid van 0,235 moleculen MoO_3 boven de 12. De drie gevonden cijfers:

Titrimetrisch	12,235,
HUNDESHAGEN	12,24,
VON DER PFORDTEN .	12,28

stemmen zeer goed overeen. Bij bekend P_2O_5 -gehalte kan men derhalve door een titratie reeds het gehalte aan MoO_3 leeren kennen. Deze methode is in het vervolg geregeld toegepast; bij elke serie bepalingen werd echter ook het MoO_3 -gehalte volgens HUNDESHAGEN en VON DER PFORDTEN bepaald.

Aangezien geocludeerd ammoniummolybdaat geen invloed heeft op de resultaten bij het titreeren van het gele neerslag volgens PEMBERTON, kunnen wij niet meegaan met de aanname van BAXTER¹⁾ en moeten aannemen, dat het gele neerslag enkel MoO_3 meesleept²⁾

De reden, waarom het gele neerslag meer dan 12 moleculen MoO_3 bevat, is gemakkelijk aan te geven. Uit het onderzoek van HUNDESHAGEN is gebleken, dat eene bepaalde hoeveelheid salpeterzuur voor het neerslaan van het phosphorzuur noodig is, terwijl de dissocierende werking van meer HNO_3 door MoO_3 wordt opgeheven.³⁾ Uit eene eenvoudige berekening kan blijken, dat bij de methode PEMBERTON, werkende met ongeveer 12 à 14 mgr. P_2O_5 , 4 à 5 ccm. der ammoniummolybdaatoplossing voldoende zijn, terwijl (10 + 5) ccm. gebruikt worden. In plaats van deze hoeveelheid voegden wij toe 5 ccm. en daarna nog 2 met 8 ccm. water; het thans ontstane gele neerslag gebrúikte

¹⁾ Zie Chemisch Weekblad, II, (1905), 121–122.

²⁾ Dit ware nog nader uit te maken door de bepaling van het ammoniakgehalte van het gele neerslag. Volgens HUNDESHAGEN is deze bepaling echter onnauwkeurig. Onze resultaten, verkregen door uitkoken van het ammoniak met MgO of door titreering volgens SCHOORL en KUIPERS (Pharmaceutisch Weekblad, 39, 41, (1902) wijzen wel op een hooger gehalte aan NH_3 dan 3 moleculen. Waaraan dit is toe te schrijven, moet nog nagegaan worden (mogelijk is NH_4NO_3 geocludeerd).

Microscopisch is het ons niet gelukt de aanwezigheid van MoO_3 te constateeren. Het ware mogelijk, dat hier minder te denken valt aan een meesleepen van eenig MoO_3 , dan wel aan het optreden eener verbinding van één molecule $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ met 12,28 moleculen MoO_3 .

³⁾ Zie Chemisch Weekblad II, (1905), 119.

om op te lossen per molecule slechts 23,04 moleculen NaOH en bevatte derhalve 12,02 moleculen MoO_3 .¹⁾

De werking van de Petermann'sche vloeistof en van zwavelzuur.

1. PETERMANN'sche vloeistof.

Bij 10 ccm der phosphaatoplossing worden gevoegd 10 ccm. HNO_3 , 15 ccm. NH_4NO_3 , 25 ccm. H_2O en bovendien 10 ccm. PETERMANN'sche vloeistof; na koken werd met (10 + 5) ccm. ammoniummolybdaat neergeslagen. Het gele neerslag bevatte slechts 11,65 moleculen MoO_3 .

2. Zwavelzuur.

Als boven, doch in plaats van 10 ccm. PETERMANN'sche vloeistof werden 10 ccm. zwavelzuur (300 mgr. H_2SO_4) toegevoegd. Het gele neerslag bevatte 12,62 moleculen MoO_3 .

3. Bij toevoeging van 1 en 2 bevatte het gele neerslag 11,72 moleculen MoO_3 .)

Door het zwavelzuur wordt het gehalte aan MoO_3 vergroot; 10 ccm. PETERMANN'sche vloeistof verlagen het gehalte aan MoO_3 echter te veel; vandaar dat DE MOLENARI bij zijne modificatie voor zwavelzuurhoudende oplossingen niet meer (10 + 5), doch (20 + 20) ccm. ammoniummolybdaat gebruiken moet.

Invloed van de hoeveelheid zwavelzuur.

Op de boven sub. 2 beschreven wijze werden verschillende hoeveelheden zwavelzuur toegevoegd en daarna werd het gehalte van het gele neerslag aan MoO_3 bepaald.²⁾

mgr. H_2SO_4	Het gele neerslag bevat mol. MoO_3 op $\frac{1}{2}$ mol. P_2O_5 :
0	12,25
$2\frac{1}{2}$	12,35
5	12,45
$7\frac{1}{2}$	12,55
10 tot 2500	12,65

¹⁾ Volgens sommige onderzoekers wordt het MoO_4 meegesleept bij hooge temperatuur op het oogenblik van zijn ontstaan. Is dit zoo, dan moet het verschil uitmaken of toegevoegd worden (10 + 5) of (5 + 10) ccm. der molybdeenoplossing. In dit opzicht stemmen onze resultaten niet altijd overeen; soms werd een verschil geconstateerd, soms niet.

Een tweede nog onuitgemaakte zaak is de volgende: PEMBERTON gebruikt loog van 0,3265 normaal, wijzende op 12,09 moleculen MoO_3 , terwijl onze resultaten (12,23 moleculen MoO_3) een loog van 0,3304 N voorschrijven. Toch vonden we bij de toepassing op thomasphosphaatmeel, dat het gele neerslag inderdaad 12,09 moleculen MoO_3 bevatte.

²⁾ Deze bepalingen geschieden steeds en titrimetrisch en volgens HUNDESHAGEN of VON DER PFORDTEN.

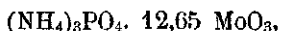
Bij toevoegen van 40 mgr. H_2SO_4 of meer tot 2500 mgr. toe vermeerderd het gehalte van het gele neerslag aan MoO_3 niet.

Op dit feit is door ons een modificatie van de methode PEMBERTON voor zwavelzuurhoudende fosphaatoplossingen gebaseerd; derhalve voor de bepaling van het in water oplosbaar phosphorzuur in superphosphaat, ammoniaksuperphosphaat, samengestelde meststof, opgeoste peruguano. Ze komt op het volgende neer:

20 gram meststof worden, met water geslibd, in een literkolf aangevuld tot 900 ccm. en na 30 minuten machinaal roteeren tot 1 L. aangevuld (zie methode Rijkslandbouwproefstations).

Bij 5 ccm. = 100 mgr. meststof (of 10 ccm. der half verdunde oplossing) worden gevoegd 10 ccm. HNO_3 , 15 ccm. NH_4NO_3 , 25 ccm. zwavelzuur, bevattende 25 mgr. H_2SO_4 .

Verder wordt behandeld volgens PEMBERTON en met (10 + 5) ccm. ammoniummolybdaat neergeslagen. Het neerslag heeft na uitwassching met water de samenstelling:



zoodat één molecule 24,30 moleculen NaOH nodig heeft om op te lossen. De sterkte van loog en zuur moet thans zijn $\frac{24,30}{71} = 0,3422$ normaal.¹⁾

Sinds September 1904 zijn aan het Rijkslandbouwproefstation Goes de bovengenoemde meststoffen onderzocht volgens de methode PEMBERTON-zwavelzuur. In vergelijking met de molybdeenmethode en met de methode GRETE zijn de uitkomsten zeer goed.

Het voordeel dezer modificatie is wel, dat het gebruik der PETERMANN'sche vloeistof ontgaan en bespaard wordt op ammoniummolybdaat (15 ccm. inplaats van 40 ccm).

De meststoffen aan het Rijkslandbouwproefstation Goes worden derhalve op phosphorzuur onderzocht:²⁾

A. volgens PEMBERTON³⁾

(in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur in thomasmeel, beendermeel, mineraalphosphaat, ruwe peruguano)

¹⁾ Aangezien de methode PEMBERTON ook nog in gebruik bleef voor de bepaling van het in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur, gebruiken wij de PEMBERTON-loog van 0,3265 normaal en brengen later eene correctie aan (tabel).

²⁾ Alle analyses geschieden zoo veel mogelijk volgens twee verschillende methoden; naast de PEMBERTON wordt de molybdeen, naast de PEMBERTON-zwavelzuur de GRETE gedaan.

³⁾ Zie Chemisch Weekblad II, (1905), 124.

- B. volgens PEMBERTON-zwavelzuur
(in water oplosbaar phosphorzuur in superphosphaat, ammoniaksuperphosphaat, samengestelde meststof, opgeloste peruguanó).

Goes, Februari 1905.