

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

## Over de bepaling van phosphorzuur volgens de citro-uraanmethode

DOOR

D. CRISPO EN R. W. TUINZING.

De meest gebruikelijke methoden ter bepaling van phosphorzuur, zooals die van Grete, von Lorenz, Pemberton, Sonnenschein, berusten op de afscheiding van het phosphorzuur in den vorm eener ammonium-phosphor-molybdaenverbinding welke, afhankelijk van de omstandigheden waaronder zij ontstaat, een verschillende samenstelling bezit.

In deze verbindingen, welke in zure oplossing als neerslag ontstaan, bepaalt men het phosphorzuur hetzij direct langs gewichtsanalytischen of titrimetrischen weg, hetzij indirect, door het neerslag in ammonia op te lossen, in de oplossing het phosphorzuur met magnesia mixtuur als ammonium-magnesium-phosphaat neer te slaan en later als magnesium-pyrophosphaat te wegen.

Bij de toepassing van bovengenoemde methoden heeft men dus molybdaenzuur of ammonium molybdaat nodig.

De prijs van molybdaenverbindingen nu, is in den laatsten tijd aanzienlijk gestegen tengevolge van een de productie overtreffende vraag, terwijl de tegenwoordige politieke toestand doet voorzien, dat groote laboratoria, waarin vele duizende phosphorzuurbepalingen verricht moeten worden, in de naaste toekomst moeilijk in staat zullen blijken in hun behoefte aan ammonium-molybdaat te voorzien.

Het een zoowel als het ander was oorzaak, dat wij nagingen of er onder de minder gebruikelijke methoden, welke niet op de vorming van bovenbedoelde ammonium-phosphor-molybdaenverbinding berusten, misschien enkele, zoo noodig met eenige wijziging, in de praktijk van een druk laboratorium konden worden toegepast.

De in Duitschland vrij algemeen gevolgde citraat-methode hebben wij niet nader bestudeerd. Hoewel deze als z.g. „Verband Methode” praktisch bruikbare cijfers oplevert, is zij nog al tijdroovend en aangezien het gewenscht is, dat het ammonium-magnesium-phosphaat in platinakroezen gegloeid wordt, zou ten be-

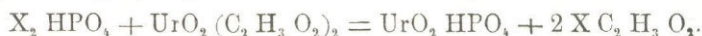
209 5376

hoeve van het gelijktijdig afwerken van een groot aantal bepalingen een vrij aanzienlijk bedrag aan platina moeten worden uitgegeven.

Wij vestigden daarom onze aandacht op enkele andere methoden, waarvan wij thans reeds ééne, de citro-uraanmethode, zullen beschrijven.

De uraanmethode is zeer oud. De reactie, waarop zij gebaseerd is, werd in 1853 door Leconte ontdekt. Deze paste haar toe bij de bepaling van de in urine aanwezige fosphaten. Bedoelde reactie komt in het kort hierop neer.

Wanneer men in een azijnzure of met een acetaat behandelde mineraalzure oplossing van een fosphaat uranylacetaat brengt, vormt zich een neerslag van uranylphosphaat, volgens onderstaande vergelijking:



Zijn ammoniumzouten aanwezig, dan bestaat het neerslag uit een dubbelverbinding van ammonium- en uranylphosphaat, maar de verhouding tusschen  $\text{P}_2\text{O}_5$  en uraanoxyde blijft dezelfde. Kaliumferrocyanide vormt met haar een bruinrood neerslag van uraanferrocyanide; de hierbij optredende verkleuring stelt ons in staat zelfs sporen van oplosbare uraanverbindingen aan te toonen. Op beide bovenbeschreven reacties kan dus een volumetrische methode ter bepaling van phosphorzuur gegrondvest worden.

Later bracht Pincus deze methode in toepassing bij de meststofanalyse, terwijl Joulie haar een meer praktischen vorm gaf en haar in 1876 onder den naam van citro-uraanmethode beschreef.

Sedert werden nog enkele modificaties voorgesteld.

De grondslag van de methode in haar door ons toegepasten vorm is de volgende: Brengt men bij een oplossing welke, naast phosphorzuur, ijzer, aluminium, mangaan, kalk en magnesium bevat, een ammoniakale citraat-oplossing en vervolgens magnesiainmixtuur, dan wordt het phosphorzuur als ammonium-magnesiumphosphaat neergeslagen; meestal evenwel met een overmaat  $\text{Mg O}$ . Wanneer men dit neerslag affiltreert, uitwascht en oplost in verdund azijnzuur, kan het phosphorzuur in deze vloeistof neergeslagen worden met een oplossing van uranylacetaat van bekende sterkte, waarbij de geringste overmaat van uraan op de bekende wijze met geel bloedloozout kan worden aangetoond.

De methode bestaat dus in het te zamen brengen van de fosphaatoplossing met een ammoniakale citraatoplossing, het verkrijgen van een neerslag van ammonium-magnesiumphosphaat, oplossen van dit neerslag in azijnzuur gevolgd door titratie met een vloeistof, welke uranylacetaat bevat en welker phosphorzuurwaarde van te voren is vastgesteld. Bij in water oplosbare fosphaten, alsmede bij superphosphaatoplossingen, welke vrij zijn van ijzer en aluminiumverbindingen, is de aan de titratie vooraf-

gaande afscheiding van het phosphorzuur als ammonium-magnesiumphosphaat niet noodig en kan de waterige oplossing na toevoeging van natriumacetaat direct getitreerd worden.

Bij het onderzoek van meststoffen onderscheidt men de bepaling van het in mineraalzuur oplosbare, het in citroenzuur oplosbare en het in water oplosbare phosphorzuur, terwijl in phosphorzure voederkalk, naast het in mineraalzuur oplosbare, ook het in citraat oplosbare phosphorzuur wordt bepaald.

Voor de bepaling van het totale phosphorzuurgehalte wordt, volgens de methoden van onderzoek der Rijkslandbouwproefstations, de stof opgelost in een mengsel van salpeterzuur, zoutzuur en water, waarin volgens opgedane ervaring het salpeterzuur vervangen kan worden door Chilisalpeter. Laatstgenoemde wijze van oplossen biedt economische voordeelen aan die proefstations, welke zich met het onderzoek van meststoffen bezighouden, aangezien inplaats van het vrij kostbare en thans nagenoeg niet verkrijgbare salpeterzuur, gebruik gemaakt kan worden van Chilisalpeter, afkomstig van onderzochte monsters.

Voor de bepaling van het in citroenzuur oplosbare phosphorzuur wordt de meststof met een zeker volumen 2 pct. citroenzuur van  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. gedurende een half uur geroteerd, terwijl, wanneer het de bepaling van het in water oplosbare phosphorzuur geldt, het fosphaat met een bepaalde hoeveelheid water wordt behandeld. Het spreekt van zelf, dat, naarmate men de eene of de andere wijze van oplossing in toepassing brengt, vloeistoffen van verschillende samenstelling en eigenschappen verkregen worden.

Nu doet zich bij kiezelzuurrijke meststoffen, waarin het in mineraalzuur of in citroenzuur oplosbare phosphorzuur bepaald moet worden, vaak een bezwaar voor, daarin bestaande, dat het kiezelzuur na toevoeging van het ammoniakale citraat-reagens den kolloïdalen vorm aanneemt en de filtratie, volgende op het uitroeren van het ammonium-magnesiumphosphaat, groote moeilijkheden oplevert.

In Duitschland, waar tot voor korten tijd de citraatmethode uitsluitend toegepast werd, heeft men dit bezwaar natuurlijk terdege gevoeld en heeft het niet aan onderzoekingen ontbroken ten doel hebbende na te gaan, op welke wijze hieraan tegemoet was te komen.

De meeste der aanbevolen middelen om het kiezelzuur onschadelijk te maken, waaronder het met zoutzuur indampen der fosphaatoplossing en drogen van het residu bij een bepaalde temperatuur afdoende is, gaan aan het euvel mank, dat zij omslachtig zijn.

In den laatsten tijd is evenwel door Popp een eenvoudige methode voorgesteld als resultaat van door hem in samenwerking met anderen verrichte onderzoekingen. Men had namelijk aangetoond, dat die soorten Thomasphosphaatmeel, waarbij de vorming

van kolloïdaal kiezelzuur het sterkst optrad, relatief arm aan ijzer waren en kwam op het denkbeeld de verhouding ijzer : kiezelzuur ten gunste van het ijzergehalte te wijzigen en te beproeven op deze wijze het kiezelzuur onschadelijk te maken.

Popp maakte daarbij gebruik van een ijzer-ammoniumcitraat-oplossing, welke als volgt wordt bereid:

### IJzer-ammoniumcitraat reagens.

1 K.G. citroenzuur wordt in een schaal gemengd met 30 gram ijzerchloride, die in 50 c.c. water zijn opgelost. Vervolgens giet men hierop langzaam 4 liter ammonia van 20 pct., totdat alles in oplossing is gegaan. Men laat de vloeistof afkoelen, brengt het volumen op 5 liter en filtreert.

Hiervan wordt 25 c.c. bij 50 c.c. der fosphaatoplossing (5 : 500) gebracht en vervolgens het phosphorzuur onder druppelsgewijze toevoeging van magnesiamextuur gedurende een half uur uitgeroerd.

Wie meer wenscht te weten omtrent Popp's onderzoekingen, verwijzen wij naar diens opstel in „Die landwirtschaftlichen Versuchstationen”, Band 79/80, blz. 229 en vvlg.

Er dient echter op gewezen te worden, dat Popp's onderzoekingen in hoofdzaak betrekking hebben op de bepaling van het in citroenzuur oplosbaar phosphorzuur, omdat in Duitschland het Thomasphosphaatmeel uitsluitend hierop verhandeld wordt, in tegenstelling met Nederland, waar deze meststof verkocht wordt met een garantie aan in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur en waar door het Rijkslandbouwproefstation het gehalte aan in 2 pct. citroenzuur oplosbaar phosphorzuur alleen als kwaliteitsbepaling uitgeveerd wordt.

Het ligt voor de hand, dat in de mineraalzure fosphaatoplossing meer kiezelzuur aanwezig zal zijn dan in de citroenzure. Onze ondervinding is nu, dat bij de toepassing van Popp's voorschrift, voor zoover het citroenzure fosphaatoplossingen betreft, de vloeistof steeds filtreerbaar blijft en dus geen moeilijkheden ondervonden worden.

Anders is het evenwel bij de bepaling van het in mineraalzuur oplosbare phosphorzuur, waarbij uit de meststof vaak een groote hoeveelheid kiezelzuur mede wordt opgelost.

Ofschoon bij de meeste der onderzochte monsters Thomasphosphaatmeel de toevoeging van het ijzer-ammoniumcitraat reagens voldoende was om de oplossing filtreerbaar te houden, kwamen toch af en toe monsters voor, waarin de hoeveelheid kiezelzuur zóó aanzienlijk was, dat zelfs een grootere dan de gebruikelijke hoeveelheid citraatreagens niet in staat bleek, de vorming van kolloïdaal kiezelzuur te verhinderen. Zulke soorten Thomasphosphaatmeel zijn daaraan te herkennen, dat in hunne mineraalzure-oplossing, wanneer deze met het citraatreagens in een reageer-

buis wordt verhit, spoedig een dik, vlokkig neerslag van kiezelzuur ontstaat.

Scheidt men het kiezelzuur af door verhitting der ammoniakale citraathoudende oplossing en daarop volgende filtratie, dan verkrijgt men wel een filtreerbare oplossing, doch het kiezelzuur blijkt veel phosphorzuur door adsorptie vast gehouden te hebben, zoodat het resultaat veel te laag uitvalt.

Lost men het fosphaat door middel van zwavelzuur op, dan verkrijgt men eveneens bij sterk kiezelzuurhoudende soorten wel filtreerbare oplossingen, doch het zich afscheidende gips occludeert wat phosphorzuur.

Bij de bedoelde Thomasfosphaatsoorten hebben wij met goed gevolg een anderen weg ingeslagen. Wij hebben namelijk 5 gram fosphaat met 5 gram ferrosulfaat, 10 c.c. eener Chilisalpeteroplossing van 50 pct., 30 c.c. zoutzuur van 25 pct. en 50 à 100 c.c. water een half uur gekookt.

Mocht onverhoopt ook laatstgenoemde werkwijze niet tot het beoogde doel leiden, dan blijft niets anders over dan het kiezelzuur af te scheiden door indamping der mineraalzure oplossing met zoutzuur met daarop volgende droging van het residu.

Heeft men door het volgen van een der besproken werkwijzen een filtreerbare vloeistof verkregen, dan wordt het neerslag van ammonium magnesiumphosphaat, liefst direct na het uitroeren door een Gooch-kroesje afgefiltreerd en uitgewassen met een verzadigde oplossing van ammonium-magnesiumphosphaat <sup>1)</sup>, aan welke wij om economische redenen de voorkeur boven een oplossing van ammonia van 2½ pct. gaven. De hoeveelheid der waschvloeistof, welke in het neerslag achterblijft is zóó gering, dat zij geen invloed op het resultaat uitoefent. Eventueel kan men met een weinig ammonia nawasschen.

Vervolgens wordt het ammonium-magnesiumphosphaat opgelost.

Daartoe plaatst men het Gooch-kroesje in een trechter, welke in den hals van een kolfje van 100 c.c. steekt.

Met warm azijnzuur van 2½ pct. worden eerst de in het beker-glas achtergebleven resten van het fosphaat opgelost en vervolgens het neerslag in het kroesje.

Nadat met warm water is nagewassen, wordt de inhoud van het kolfje afgekoeld en het volumen op 100 c.c. gebracht.

Thans kan tot de tetrimetrische bepaling van het phosphorzuur worden overgegaan, waartoe een volgens onderstaand voorschrift bereide uraanoplossing gebezigd wordt.

#### Uraan titervloeistof.

Men lost 22 à 25 gram uranyl-nitrat op in 1 liter water en voegt aan deze vloeistof zooveel ammonia van 10 c.c. toe, dat

<sup>1)</sup> Bij gewone temperatuur lost 1 deel  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  op in 15203 deelen water. Fresenius. Quant. Analyse I blz. 158.

een blijvend neerslag ontstaat. Vervolgens wordt dit neerslag met zooveel azijnzuur van 50 pct. in oplossing gebracht, zoodat de vloeistof duidelijk naar azijnzuur ruikt.

Het stellen der titervloeistof geschiedt met een oplossing van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , welke 1,5 à 1,8 mgr.  $\text{P}_2\text{O}_5$  per c.c. bevat.

In twee beker glaasjes worden resp. 50 en 25 c.c. dezer oplossing gepipetteerd en de kleinste hoeveelheid met water op 50 c.c. gebracht. Vervolgens brengt men in beide vloeistoffen nog 5 c.c. eener oplossing van natrium acetaat à 2½ pct.

Het beker glas met de geringste hoeveelheid phosphaatoplossing is bestemd voor de zoogenaamde ruwe, het andere over de nauwkeurige titratie.

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

Bij de daaropvolgende nauwkeurige titratie, waarbij ongeveer de dubbele hoeveelheid uraanreagens noodig is, handelt men op dezelfde wijze, met dien verstande evenwel, dat men van ongeveer één c.c. vóór het verzadigingspunt af, telkenmale niet meer dan een tiende c.c. uraanreagens in het beker glaasje laat vloeien.

Nu dient nog een correctie aangebracht te worden, omdat men bij het waarnemen van de verkleuring met geel bloedloogzout, het punt reeds een weinig overschreden heeft. Men bepaalt de correctie door een beker glaasje met 55 c.c. water te vullen, dit met azijnzuur aan te zuren, tot koken te verhitten en na te gaan hoeveel uraanreagens verbruikt is, alvorens men de bruine kleurreactie waarneemt. Gewoonlijk zal dit bij een verbruik van 0,2 c.c. het geval zijn. Deze hoeveelheid wordt dus afgetrokken van het aantal c.c. uraanreagens, dat men bij de titratie van de phosphaatoplossing noodig had en het  $\text{P}_2\text{O}_5$  equivalent van een c.c. uraanreagens berekend.

Geheel op dezelfde manier, dus door een ruwe en door een nauwkeurige titratie gaat men te werk bij de vaststelling van het  $\text{P}_2\text{O}_5$ -gehalte der op de beschreven wijze verkregen ammonium-magnesiumphosphaat-oplossing.

Heeft men onverhoopt bij de nauwkeurige titratie het verzadigingspunt overschreden dan kan men een zekere hoeveelheid eener met het uraanreagens equivalente monokaliumphosphaat-oplossing aan de vloeistof toevoegen en de titratie voortzetten.

De bepaling van phosphorzuur in superphosphaat zal in de meeste gevallen niet direct in de waterige oplossing plaats kun-

nen vinden, tengevolge van de aanwezigheid van ijzer en aluminiumverbindingen. Ook hierbij doet men dus goed het phosphorzuur eerst als ammonium-magnesiumphosphaat of te scheiden. Bij deze en dergelijke meststoffen kan de gewone citraatoplossing volgens Petermann gebruikt worden. Op 25 c.c. van de superphosphaatoplossing (20 : 1000) neemt men 25 c.c. citraatreagens en 10 c.c. ammonia à 20 pct.

Het neerslaan van het ammonium-magnesiumphosphaat geschiedt door in de citraat bevattende phosphaatoplossing voor elke 80 à 100 mgr.  $P_2O_5$  25 c.c. magnesiमितxtuur druppelsgewijze gedurende het uitroeren toe te laten vloeien. Bij kiezelzuur bevattende oplossingen behoort de daaropvolgende filtratie liefst direct, hoogstens enkele uren na het uitroeren te geschieden, terwijl men bij kiezelzuurvrije, zooals die van superphosphaat, voederkalk enz., het neerslag zonder bezwaar tot den volgenden dag kan laten staan.

De aan dit opstel toegevoegde tabellen doen zien, dat de citroeraanmethode goede resultaten oplevert. De dubbele titratie moge eenigszins omslachtig schijnen, bij eenige oefening zal men zien, dat zij zeer snel kan worden uitgevoerd. De reactie met geel bloedloogzout is zoowel bij dag- als bij kunstlicht waarneembaar.

Ten slotte volgt hier een voorschrift voor het verwerken van het uranylphosphaat tot acetaat of niraat.

### Verwerking van uranylphosphaat.

Wanneer men een de verwerking loonende hoeveelheid uranylphosphaat verzameld heeft, wordt dit verscheidene malen door decantatie met water uitgewassen en op een zuigtrechter bij kleine gedeelten droog afgezogen. Men brengt het phosphaat vervolgens in een porceleinen schaal en behandelt het met een oplossing van natriumcarbonaat tot sterk alcalische reactie. Men verhit den inhoud van de schaal tot kooktemperatuur en laat hem minstens 24 uur op een warme plaats staan, terwijl men de verdampde vloeistof vervangt. Uranyloxyde slaat neer en er vormt zich natriumphosphaat. Het neerslag wordt door decantatie en ten slotte op een zuigfilter uitgewassen, totdat het filtraat geen  $P_2O_5$ -reactie meer geeft. De omzetting is zelden volledig en er blijft meestal een weinig uranylphosphaat over.

Men behandelt het filtrum met warm azijnzuur, waardoor het uranyloxyde wordt opgelost en laat het gevormde uranylacetaat uitkristalliseeren. Wat op het filter achterblijft wordt met andere resten weder verwerkt.

Wenscht men uraylniraat te verkrijgen, dan behandelt men de azijnzure-oplossing met koolzuurvrije ammonia (daar anders uranylcarbonaat gevormd en in water opgelost zou worden). Dit tweede neerslag wordt in salpeterzuur opgelost. Men verwarmt de vloeistof totdat de overmaat salpeterzuur verdampt is en laat het uraylniraat uitkristalliseeren.

**Bepaling van in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur in  
Thomasphosphaatmeel, agricultuurphosphaat en  
phosphorzure voederkalk.**

50 c.c. phosphaatoplossing (5:500), 25 c.c. ijzercitraatoplossing  
en 25 c.c. magnesiमितxtuur.

De volgens de aangegeven methoden uitgevoerde bepalingen werden niet in dezelfde oplossing verricht.

	Methode				Methode				
	citro-uraan pet.	von Lorenz pet.	Pemberton pet.		citro-uraan pet.	von Lorenz pet.	Pemberton pet.		
Thomasphosphaatmeel . . .	20,34	20,5	20,6	Thomasphosphaatmeel . . .	17,86	18,16	17,96		
"    "    "    "    "	17,56	17,3	17,86	"    "    "    "    "	14,87	14,84	15,18		
"    "    "    "    "	14,79	14,9	15,21	"    "    "    "    "	14,97	15,02	14,96		
"    "    "    "    " 1)	19,65	19,6	19,52	"    "    "    "    "	15,43	15,79	15,84		
"    "    "    "    "	19,48			"    "    "    "    "	17,04	17,27	17,52		
"    "    "    "    "	19,82			"    "    "    "    "	17,40	17,65	17,62		
"    "    "    "    "	20,51			20,5	20,5	"    "    "    "    "	15,06	14,98	15,37
"    "    "    "    " 1)	15,86			15,4	15,64	"    "    "    "    "	18,17	—	18,09
"    "    "    "    "	15,55	"    "    "    "    "	15,19			—	15,11		
Agricultuur phosphaat . . .	27,68	27,6	—			"    "    "    "    "	16,88	16,92	16,91
Thomasphosphaatmeel . . .	15,38	15,1	15,4	Agricultuur phosphaat . . .	26,24	26,2	—		
"    "    "    "    "	16,23	15,9	16,1	Thomasphosphaatmeel . . .	17,55 1)	17,48	—		
"    "    "    "    "	19,5	19,3	19,37	"    "    "    "    "	17,40		—		
"    "    "    "    "	16,23	16,—	16,21	"    "    "    "    "	14,62	14,69	—		
"    "    "    "    " 1)	15,72	15,5	15,59	"    "    "    "    "	15,33	—	15,26		
"    "    "    "    "	15,55			"    "    "    "    "	15,25	—	15,41		
"    "    "    "    "	17,35			17,38	17,46	Phosphorzure voederkalk	37,70	37,70	—
"    "    "    "    "	15,78	—	15,88	Thomasphosphaatmeel . . .	15,23	15,15	—		
"    "    "    "    " 1)	15,38	15,12	15,56	"    "    "    "    "	15,29	15,30	—		
"    "    "    "    "	15,46			"    "    "    "    "	13,59	13,73	13,62		
"    "    "    "    "	15,98	16,21	16,21	Phosphorzure voederkalk	37,28	—	37,40		
"    "    "    "    "	15,55	15,5	15,61	Agricultuur phosphaat . . .	27,—	27,—	—		
"    "    "    "    "	14,98	15,3	15,14	"    "    "    "    "	26,22	26,30	26,26		
"    "    "    "    "	16,27	16,5	16,34	"    "    "    "    "	25,92	26,16	26,12		
"    "    "    "    "	16,77	17,—	17,2	"    "    "    "    "	26,04	26,—	26,32		
"    "    "    "    "	15,53	15,5	15,77	"    "    "    "    "	26,04	26,20	26,40		
"    "    "    "    "	15,03	15,27	15,41	"    "    "    "    "	25,86	25,80	—		
"    "    "    "    "	15,15	15,3	15,44	"    "    "    "    "	26,06	26,—	—		

1) Bepalingen in dezelfde oplossing verricht.



Bepaling van in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur in Thomasphosphaatmeel, agricultuurphosphaat en beendermeel.

50 c.c. phosphaatoplossing (5:500), 25 c.c. ijzercitraatoplossing en 25 c.c. magnesiमित्तूर.

Onderstaande bepalingen werden volgens genoemde methoden in dezelfde oplossing verricht.

	Methode			Methode		
	citro-uraan pct.	Pemberton pct.		citro-uraan pct.	Pemberton pct.	von Lorenz pct.
Thomasphosphaatmeel	17,10	17,12	Thomasphosphaatmeel	17,52	17,33	—
„ .	15,55	15,52	„ . .	15,89	15,75	—
„ .	16,74	16,64	„ . .	17,12	16,98	—
„ .	15,71	15,80	„ . .	15,54	15,35	—
„ .	16,61	16,91	„ . .	19,18	19,10	—
„ .	16,57	16,68	„ . .	15,46	15,30	—
„ .	16,50	16,41	„ . .	18,90	19,—	—
„ .	15,52	15,64	„ . .	18,36	18,2	—
„ .	17,13	17,21	„ . .	15,78	15,5	—
„ .	14,97	15,31	„ . .	14,28	14,20	—
„ .	15,—	15,11	„ . .	14,82	14,80	—
„ .	19,35	19,73	„ . .	18,22	18,10	—
„ .	18,68	18,55	„ . .	15,10	14,90	—
„ .	15,73	15,57	„ . .	17,37	17,17	—
„ .	16,84	16,77	„ . .	18,89	18,80	—
„ .	15,81	15,72	„ . .	18,80	18,77	—
„ .	14,90	15,01	Agricultuurphosphaat.	26,06	—	26,—
„ .	15,75	15,99	„ .	25,86	—	25,80
„ .	16,44	16,54	Thomasphosphaatmeel	14,62	—	14,66
„ .	15,92	16,09	„ . .	14,98	—	14,79
„ .	16,50	16,73	„ . .	15,11	—	14,90
„ .	15,44	15,52	Agricultuurphosphaat.	27,—	—	27,—
„ .	16,80	16,78	Beendermeel . . . .	31,77	—	31,80

**Bepaling van in 2 pct. citroenzuur oplosbaar phosphorzuur  
in Thomasphosphaatmeel.**

50 c.c. citroenzure phosphaatoplossing (5:500), 1 c.c.  $H_2O_2$  à  
3 pct. (om het aanwezige  $H_2S$  te oxydeeren), 20 c.c.  
ijzercitraatoplossing (eventueel citraatoplossing  
volgens Petermann), 5 c.c.  $NH_3$  à  
20 pct. en 25 c.c. magnesiainmixtuur.

Onderstaande bepalingen werden volgens de aangegeven metho-  
den in dezelfde oplossing verricht.

	Methoden			Methoden	
	citro-uraan pct.	von Lorenz pct.		citro-uraan pct.	von Lorenz pct.
Met citraatoplossing volgens Petermann . . . . .	14,8	14,9	Met ijzercitraatoplossing . .	14,5	14,7
"    "	16,8	16,8	"    "    . .	15,3	15,1
"    "	15,—	15,2	"    "    . .	15,—	15,—
"    "			"    "    . .	15,—	15,4
Met ijzercitraatoplossing . .	14,4	14,6	"    "    . .	15,7	15,8
"    "    . .	10,8	10,8	"    "    . .	11,7	11,9
"    "    . .	13,1	13,1	"    "    . .	15,1	15,4
"    "    . .	15,3	15,5	"    "    . .	14,3	14,5
"    "    . .	17,3	17,—	"    "    . .	13,9	14,2
"    "    . .	15,1	14,9	"    "    . .	15,—	15,3
"    "    . .	15,4	15,2	"    "    . .	15,5	15,7
"    "    . .	12,5	12,3	"    "    . .	15,1	15,—
"    "    . .	13,3	13,2	"    "    . .	15,3	15,3
"    "    . .	14,1	14,—	"    "    . .	15,5	15,7
"    "    . .	14,6	14,7			

**Bepaling van in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur in Thomasphosphaatmeel, waarvan de oplossing door middel van Chilisalpeter en zoutzuur heeft plaats gevonden.**

5 gram Thomasphosphaatmeel met 10 c.c. Chilisalpeteroplossing à 50 pct., 30 c.c. zoutzuur à 25 pct. en 150 c.c. water gedurende  $\frac{1}{2}$  uur gekookt.

50 c.c. phosphaatoplossing (5 : 500), 25 c.c. ijzercitraatoplossing en 25 c.c. magnesiमित्तूर.

De volgens de aangegeven methoden uitgevoerde bepalingen werden niet in dezelfde oplossing verricht.

Methode			Methode		
citro-uraan pct.	Pemberton pct.	von Lorenz pct.	citro-uraan pct.	Pemberton pct.	von Lorenz pct.
15,4	15,5	15,5	13,8	14,2	14,—
15,8	15,7	15,7	16,8	17,2	16,9
17,7	17,6	17,7	17,4	17,6	17,6
16,3	16,3	16,3	16,9	17,2	17,1
17,5	17,3	—	17,7	18,2	18,—
16,8	16,8	—	13,3	13,6	13,5
17,4	17,7	—	15,4	15,6	15,5
16,7	16,7	—	16,6	17,—	16,7
17,8	18,—	18,2	14,6	14,7	14,6
15,4	15,4	15,6	18,—	17,7	17,9
18,1	18,3	18,2	13,8	14,2	14,—
19,1	19,2	19,3	16,1	16,4	16,4
18,2	18,3	18,2	16,6	16,7	16,5
15,3	15,6	15,4	18,—	18,—	18,1

Tabel betrekking hebbende op het onderzoek van veel kiezelzuur-bevattende monsters Thomasphosphaatmeel, waarvan de oplossingen, volgens een andere dan de onderstaand aangegeven wijze verkregen na toevoeging van ijzercitraatoplossing (volgens Popp) niet filtreerbaar waren.

5 gram Thomasphosphaatmeel, 5 c.c. water om de stof te bevochtigen, verder zwavelzuur met of zonder zoutzuur, kookduur  $\frac{1}{2}$  uur.

De oplossingen, waarin de bepaling volgens de Pemberton en von Lorenz-methoden geschiedde, waren op de gebruikelijke wijze verkregen.

Methode			Opmerkingen.
citro-uraan pct.	Pemberton pct.	von Lorenz pct.	
12,3	12,9	12,8	25 c.c. zwavelzuur.
13,1	13,6	13,5	
15,3	15,6	15,5	
15,8	17,—	16,7	
17,7	18,2	18,—	
13,8	14,2	14,1	25 c.c. zwavelzuur en 10 c.c. zoutzuur à 25 pct.
13,4	13,9	13,8	
18,—	18,—	18,1	
13,4	13,7	13,4	
11,7	12,4	12,—	
13,9	14,4	14,2	35 c.c. zwavelzuur.
13,4	13,9	13,8	
17,3	18,—	18,1	
13,8	14,4	14,2	
13,4	13,9	13,8	
17,3	18,—	18,1	De stof werd vóór het afwegen in een mortier zeer fijn gewreven, waarna zij met 25 c.c. zwavelzuur en 10 c.c. zoutzuur à 10 pct. werd gekookt.
13,5	14,4	14,2	
14,1	14,6	14,4	
15,5	15,9	15,6	
15,7	16,1	16,—	
17,3	18,—	18,1	Als voren, in plaats van de citraatoplossing volgens Petermann, werd de ijzercitraatoplossing volgens Popp gebruikt.
12,9	13,7	13,4	
13,8	14,2	14,1	

De verkregen cijfers wijzen er op, dat phosphorzuur door het afgescheiden gips geocludeerd werd.

**Monsters Thomasphosphaatmeel, welke veel kiezelzuur bevatten en waarbij dit is afgescheiden, door de ijzercitraat bevattende phosphaatoplossing te verwarmen en te filtreeren.**

60 c.c. phosphaatoplossing (5 : 500), 30 c.c. ijzercitraat,  
75 c.c. van het filtraat = 50 c.c. der oorspronkelijke oplossing.

De bepalingen volgens de aangegeven methoden werden niet in dezelfde oplossing verricht.

Methoden		
citro-uraan pct.	Pemberton pct.	von Lorenz pct.
16,2	17,—	17,2
16,5	17,9	17,8
11,1	15,7	15,6
13,5	16,1	16,—
17,3	18,4	18,5
16,9	17,6	17,5
15,1	16,3	16,1
16,1	17,4	17,4
16,—	17,—	17,—
13,1	14,—	14,1
13,4	14,9	14,8
11,8	—	13,1
12,5	17,8	18,3
12,—	13,7	13,5
12,2	12,8	12,9

Duidelijk blijkt uit deze cijfers, dat veel phosphorzuur door het afgescheiden kiezelzuur werd vastgehouden.

**Bepaling van in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur in Thomas-phosphaatmeel, dat veel kiezelzuur bevatte en waarvan de oplossing op andere dan de hieronder beschreven wijze verkregen na toevoeging van het citraatreagens niet filtreerbaar was.**

5 gram fosphaat, 5 gram  $\text{FeSO}_4$  7 aq., 50 c.c. water, 10 c.c. Chilisalpeteroplossing à 50 pct., 30 c.c.  $\text{HCl}$  à 25 pct.  
kookduur  $\frac{1}{2}$  uur.

50 c.c. fosphaatoplossing, 30 c.c. ijercitraatreagens,  
25 c.c. magnesiamextuur.

De bepaling van het phosphorzuur volgens de genoemde methoden had niet in dezelfde oplossing plaats, die volgens de methoden von Lorenz en Pemberton werd verricht in op de gewone wijze verkregen oplossingen.

**Methoden**

von Lorenz		Pemberton	citra-uraan			
pct.	pct.	pct.	pct.	pct.	pct.	pct.
14,1	14,1	14,2	14,16	14,11	14,11	—
18,1	18,1	18,—	18,12	18,09	18,05	18,—
13,4	13,4	13,7	13,62	13,52	13,40	—
14,2	14,2	14,4	14,16	14,11	14,04	14,2

De filtratie der citraat bevattende oplossingen van bovenstaande monsters Thomasphosphaat had, nadat de mineraalzure-oplossing op de beschreven wijze verkregen was, zonder eenige stoornis plaats en de cijfers, volgens de citra-uraanmethode verkregen, komen voldoende overeen met die, volgens de beide andere methoden vastgesteld.

Dergelijke monsters komen betrekkelijk weinig voor. Door het volgen van de beschreven wijze van oplossing is de mogelijkheid geopend de bepaling van het phosphorzuur volgens de citra-uraanmethode zonder tijdroovende manipulaties uit te voeren.

## Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Zitro-uranmethode.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure beruhen fast alle auf der Bildung eines Niederschlages von Ammonium-molybdänphosphat, dessen Zusammensetzung durch die Umstände, unter welchen es entsteht, bedingt wird.

In diesen Niederschlägen wird die Phosphorsäure entweder direct oder indirect bestimmt.

Die Anwendung solcher Methoden setzt also den Gebrauch von Molybdänsäure oder von Ammonium-molybdat voraus.

Da der Preis von Molybdänverbindungen in den letzten Jahren fortwährend emporgegangen ist und die jetzigen politischen Verhältnisse für grössere Laboratoria, welche sich mit Düngermittelanalysen beschäftigen, den regelmässigen Bezug der nötigen Kwanta ungewiss und erschweren wonicht unmöglich machen werden, haben sich die Autoren nach Methoden herumgesehen, welche die Bestimmung der Phosphorsäure ohne Mithilfe von Molybdänverbindungen gestatten.

Die in Deutschland noch häufig angewandte Zitratmethode hat den Nachteil, dass das Ammonmagnesiumphosphat durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt werden muss, wozu die Verfügung über eine mehr oder weniger bedeutende Zahl der jetzt so kostspieligen Platintiegel wenigstens erwünscht ist.

Die beschriebene Zitro-uranmethode beruht auf der Abscheidung der Phosphorsäure aus Ammon- oder Eisenzitrathaltiger alkalischen Lösung mittelst Magnesiummischung als Ammon-magnesiumphosphat, Lösung des gewaschenen Niederschlages in Essigsäure und Titration durch eine Uranylazetatlösung bekannten Phosphorsäurewertes nach dem Formel:



Der geringste Ueberschuss an Uranlösung wird durch die mit gelbem Blutlaugensalz auftretende intensive Farbereaktion angezeigt.

Die Schnelligkeit der Titration wird durch eine der genauen vorabgehende sogenannte rohe oder orientierende Titration wesentlich gefordert.

Die Schwierigkeit, welcher bei der Bestimmung der Gesamtposphorsäure in kieselsäurehaltigen Phosphaten begegnet wird und der kolloidalen Kieselsäure zuzuschreiben ist, wurde auf befriedigender Weise beseitigt.

Die nach der Zitro-uranmethode erhaltenen Werte sind genau und die Schnelligkeit der Methode macht dieselbe für den Praxis eines grossen Laboratoriums geeignet.