

54/2

OVERDRUK

UIT HET LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT, MAANDBLAD VAN HET
NED. GENOOTSCHAP VOOR LANDBOUWWETENSCHAP.

50ste Jaargang No. 613.

Juni 1938.

Samenvattende beschouwing over de oplos- baarheid van Thomasslakkenmeel in enkele met het natuurlijke bodem- vocht eenige gelijkenis hebbende, zwakke oplosmiddelen

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBAREN
GRONINGEN

door

Dr. F. VAN DER PAAUW.

SEPARAAT
No. 14290

63.853:
63.814

*Kritische Uebersicht über die Löslichkeit des Thomasschlackenmehls in
einigen, die natürliche Bodenlösung nahestehenden, milden Lösungsmitteln.
Zusammenfassung S. 19.*

Inleiding. Omtrent de beteekenis en praktijkwaarde van verschillende kunstmeststoffen, b.v. de fosfaten, kunnen uiteindelijk alleen waarnemingen en resultaten te velde — hetzij goed gecontroleerde, voldoende talrijke praktijkwaarnemingen, hetzij gegevens van proefvelden — uitsluitsel geven. Noch potproeven, noch onderzoekingen in het laboratorium geven een volledig beeld van de omstandigheden, waaronder het gewas te velde verkeert.

Behalve de feiten, die veldproeven en praktijk opleveren, wenscht men echter meer; men heeft gaarne ook eene verklaring van die feiten, waardoor hun samenhang duidelijker wordt en een basis wordt verkregen om, zoover dat toelaatbaar is, te generaliseeren.

Bij verschillende soorten fosfaatmest, die den landbouwer ter beschikking staan, zijn de verschillen in oplosbaarheid wel een der punten, die het eerst de aandacht trekken en een goed aangrijpingspunt schijnen te geven, hoe die meststoffen beoordeeld en toegepast moeten worden. Bij nadere beschouwing is het echter al gauw duidelijk, dat deze verschillen slechts van betrekkelijke beteekenis zijn. Het zeer gemakkelijk oplosbare fosfaat in superfosfaat, het moeilijk oplosbare fosfaat in dicalciumfosfaat en thomasslakkenmeel, en het nog moeilijker oplosbare tertiaire fosfaat der natuurlijke fosfaatsoorten mogen al een groot verschil in oplosbaarheid in het grond- of regenwater meebrengen, het is wel bekend, dat daarmee ten opzichte van de opname door de gewassen niet alles gezegd is. Tertiair fosfaat is in zure, humeuze gronden, zooals de dalgronden en de echte venige gronden, voor de gewassen beter toegankelijk dan de geringe oplosbaarheid zou doen vermoeden; het gemakkelijk oplosbare superfosfaat verspreidt zich goed, maar kan in de grond vastgelegd worden in vormen (b.v. als ijzerverbinding), die voor het gewas minder gemakkelijk toegankelijk zijn dan de op zichzelf veel minder oplosbare fosfaten. Evenmin geeft de oplosbaarheid in zwakke zuren, b.v. citroenzuur, een beeld, waarmee alles gezegd is; het complex van factoren, dat in de bouwgrond aan het werk is, kan men alleen te velde bestudeeren en leeren begrijpen.

Toch heeft het groot nut een duidelijk beeld van de oplosbaarheid der fosfaten te bezitten. Behalve de oplosbaarheid in water en in verschillende zuren heeft daarbij ook de oplosbaarheid in koolzuur-

houdend water, dat het bodemvocht meer benadert, of in bodemextracten de aandacht van verschillende onderzoekers gehad. Het is echter niet gemakkelijk tot een duidelijk overzicht van de verhoudingen te komen, daar de literatuur over dit vraagstuk moeilijk leesbaar is. Reeds de zuiver technische kwestie, dat de methodes van alle onderzoekers verschillend zijn, en dat zij hun resultaten op verschillende wijzen uitdrukken — de een onderzoekt b.v. de oplosbaarheid van 1 deel fosfaat in x deelen oplosmiddel, de ander van 1 deel P_2O_5 — maakt de uitkomsten moeilijk vergelijkbaar, maar meer nog wordt de lezer gehinderd door de polemische wijze, waarop het vraagstuk vooral door de latere onderzoekers behandeld is, waardoor het vertrouwen, dat men met een volkomen objectief en bezonnen oordeel te doen heeft, wel eens in het gedrang komt.

In het onderstaande wordt een poging gedaan de voornaamste uitkomsten overzichtelijk samen te vatten, en meer speciaal om een inzicht te geven, hoe het thans staat met onze kennis omtrent het vraagstuk van de oplosbaarheid van het Thomasslakkenmeel in zwakke oplosmiddelen. Daarmee is de bruikbaarheid en de betekenis van Thomasslakkenmeel als fosfaatmeststof natuurlijk allerm minst geteekend, aangezien daarbij allerlei andere factoren — de omzettingen in de bodem, en niet in de laatste plaats het kalkgehalte — een rol spelen; de bedoeling is slechts om te trachten, op dit ééne onderdeel van het vraagstuk eenige opheldering te geven en de verkregen resultaten in een overzichtelijk verband te brengen.

Historisch overzicht.

Het vraagstuk van de oplosbaarheid van fosfaatmeststoffen, in het bijzonder van slakkenmeel, in koolzuurvrij of koolzuurhoudend water, is op verschillende wijzen onderhanden genomen.

Mitscherlich, *Kunze*, *Celichowski* en *Merres* (13) bepaalden de oplosbaarheid van fosfaten in koolzuurhoudend water. Door de verhouding, waarin de meststofgift zich tot de regenval verhoudt als richtsnoer te nemen, hebben zij getracht zich eenigermate bij de natuurlijke omstandigheden aan te sluiten. Zelfs meenden zij op grond van een potproef met haver in kwartszand af te mogen leiden, dat de verhouding tot het oplosmiddel 1 : 500 de meest juiste uitkomst zou geven. Op de ontoelaatbaarheid van dergelijke afleidingen is reeds door *Maschhaupt* (9) de vinger gelegd.

Mitscherlich's leerling *Kunze* (4) bepaalde zich tot de studie van het slakkenmeel. *Kunze* onderzocht de oplosbaarheid bij verschillende roerverhouding, wisselend koolzuurgehalte en ongelijke tijdsduur.

Maschhaupt (9, 10) is een andere weg ingeslagen. Hij bepaalde de oplosbaarheid van fosfaten in koolzuurhoudend water bij herhaalde extractie, en handhaafde daarbij de verschillende roerverhoudingen.

In een later onderzoek (11) is *Maschhaupt* van de veronderstelling uitgegaan, dat de waarde van een fosfaatmeststof niet zoozeer door de oplosbaarheid bepaald zal worden, als wel door de oplosingssnelheid. Om de juistheid van deze hypothese te toetsen is door *Maschhaupt* een methode van continue extractie uitgewerkt, die in staat stelde de oplosingssnelheid bij benadering te bepalen. Het onderzoek bewees echter de onjuistheid van de hypothese: meststoffen met geringe landbouwkundige waarde bleken een grootere oplosingssnelheid te hebben dan meer waardevolle fosfaten. Ten

overvloedige bewees *Maschhaupt* (12) door latere potproeven, dat de eertijds gevonden volgorde geen juist beeld geeft van de bemestingswaarde.

De snelheid van oplossen in met koolzuur verzadigd water geeft dus geen aanwijzing over de opneembaarheid.

De latere onderzoekers *Wilhelmj*, *Mach* en *Lederle*, *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz*, *Steyer* en *Dittrich-Bach*, en *Oswald* volgden allen de methode van herhaalde extracties; de drie eerstgenoemden zijn bovendien de methode van extractie bij verschillende schudverhouding blijven volgen.

De tegenstellingen tusschen de hierboven genoemde onderzoekers zijn dikwijls scherp geweest. In deze onderlinge strijd moet ook *Gericke* (2) genoemd worden, die zich eveneens in deze polemiek gemengd heeft.

Het vraagstuk is weer aan de orde gesteld door het eerste onderzoek van *Wilhelmj* (16) in 1931, waarin hij „de oplosbaarheid in water” van het slakkenmeel verkondigde. Het slakkenmeel bleek bij herhaalde extractie met gedestilleerd water grootendeels in oplossing te gaan.

Mach en *Lederle* (7, 8), die dit onderzoek nawerkten, komen tot geheel andere uitkomsten. Het resultaat van oudere onderzoekingen (*Kunze*, *Maschhaupt*), dat slakkenmeel in koolzuurhoudend water oplosbaar is, werd welwaar bevestigd, doch in koolzuurvrij water bleek de oplosbaarheid zeer veel geringer. Zij zijn van meening, dat *Wilhelmj* met koolzuurhoudend water gewerkt zou hebben, en huns inziens is het daarom misleidend, van oplosbaarheid in water te spreken.

In zijn antwoord werpt *Wilhelmj* (17) tegen, dat water met een pH 7.0, zooals hij voor zijn onderzoek gebruikte, hoogstens sporen koolzuur kan hebben bevat. Het is echter moeilijk aanvaardbaar, dat deze opgave juist is; een pH van 7.0 lijkt in gewoon gedestilleerd water niet aannemelijk, te meer daar *Wilhelmj* toegeeft, dat het niet zoo zuiver was, als het door *Mach* en *Lederle* gebruikte, uitgekookte water. Hoe dit echter zij; de kwestie is meer van academische dan van werkelijke beteekenis, daar geheel koolzuurvrij water in eigenschappen vermoedelijk sterk van het bodemvocht afwijkt, en een extractie met dit oplosmiddel waarschijnlijk geringere beteekenis heeft voor een landbouwkundige waardeering dan een met koolzuurhoudend water.

Krügel, *Dreyspring* en *Heinz* (3) hebben het onderzoek van *Wilhelmj* eveneens bestreden. Zij vonden dat bij een schudverhouding 1 : 10000, na 20 maal gedurende 1 uur herhaald schudden, waarna steeds direct is afgezogen, slechts 21—24 % van het slakkenmeel in oplossing ging, terwijl *Wilhelmj* 75—95 % had gevonden. Zij schrijven dit verschil toe aan het feit, dat *Wilhelmj* nagelaten heeft te filteren, waardoor zwevende deeltjes meegezogen zouden kunnen zijn. Er moet echter opgemerkt worden, dat *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz* niet precies op dezelfde wijze als *Wilhelmj* gewerkt hebben. *Wilhelmj* behandelde 20 x 3 uur, terwijl hij na elke schudperiode 12 uur wachtte voor de vloeistof afgezogen werd. Het is niet onmogelijk, dat de tijdsduur, die bij deze ruime schudverhouding een factor van belang is, (zie blz. 9) invloed heeft gehad. Andere bezwaren tegen de kritiek van *Krügel* c.s. worden op blz. 4 en 12 genoemd, namelijk: 1e. *Mach* en

Lederle krijgen volgens de methode *Wilhelmj* werkend veel lagere waarden, en 2e. wordt door *Wilhelmj* in overeenstemming met andere onderzoekers bij herhaalde extractie in het eerste extract een zeer veel lagere waarde gevonden dan in latere extracten, wat niet het geval zou kunnen zijn, als aan zwevende deeltjes een overheersende rol toekwam.

Steyer en *Dittrich-Bach* (15) hebben het onderzoek van *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz* gedeeltelijk nagewerkt en kregen overeenstemmende resultaten, die dus afwijken van de uitkomsten van *Wilhelmj*.

Oswald (14) eindelijk onderzocht de oplosbaarheid van slakkenmeel bij herhaalde extractie in gewoon gedestilleerd water, waarbij hij een groot deel van de meststof in oplossing zag gaan.

Overzicht van de door verschillende onderzoekers verkregen resultaten.

Invloed van de koolzuurconcentratie bij extractie van slakkenmeel in water.

Mitscherlich en medewerkers, en *Kunze* onderzochten dit vraagstuk, *Mach* en *Lederle* herhaalden het vele jaren later. Tabel 1 (bl. 502) vat eenige resultaten samen. De door eerstgenoemde onderzoekers gebruikte schudverhouding fosfaat : water is omgerekend in de door laatstgenoemden gebruikte verhouding P_2O_5 : water, zoodat de resultaten vergelijkbaar worden. Een verschil in werkwijze is de ongelijke schudtijd, die bij de oudere onderzoekers 22 resp. 24 uur bedroeg, tegen 2 uur bij *Mach* en *Lederle*, die echter tevens herhaalde extractie toepasten.

In het oude en in het nieuwe onderzoek blijkt de oplosbaarheid sterk van het koolzuurgehalte afhankelijk te zijn. In koolzuurvrij water lossen slakkenmeel, ruw fosfaat en tricalciumfosfaat zeer slecht op. Van belang is de sterke verhooging van de oplosbaarheid door toevoeging van sporen koolzuur, die reeds door *Kunze* werd vastgesteld (0.4 in koolzuurvrij water, 6.5 als dit 0.0005 % CO_2 bevat; zie tabel 1 en fig. 1, bl. 5).

In fig. 1 zijn de uitkomsten van *Kunze* en *Mitscherlich* uitgezet. De invloed van de koolzuurconcentratie blijkt duidelijk. De oplosbaarheid van het tricalciumfosfaat is beter dan die van het slakkenmeel. Het slakkenmeel van *Kunze* heeft echter volgens tegenwoordige opvattingen een zeer lage oplosbaarheid in citroenzuur. Wordt de oplosbaarheid uitgedrukt in % van het in citroenzuur oplosbare fosforzuur, dan is het beeld voor het slakkenmeel gunstiger (kromme la).

Het onderzoek van *Mach* en *Lederle* levert op dit punt niet iets nieuws en het valt te betreuren, dat *Wilhelmj*, ten einde zijn onderzoek onbevangen uit te voeren, principieel er van heeft afgezien om tevoren van vroegere onderzoekingen kennis te nemen (*Wilhelmj* 1931, p. 8). Een in acht nemen van het koolzuurgehalte zou hem dan onmisbaar gebleken zijn, en veel onvruchtbare polemiek was ons bespaard gebleven.

De waarden van *Wilhelmj* blijven nog aanzienlijk boven die van *Mach* en *Lederle*, hoewel deze onderzoekers gedeeltelijk volgens de methode van *Wilhelmj* gewerkt hebben. Ondanks de hier-

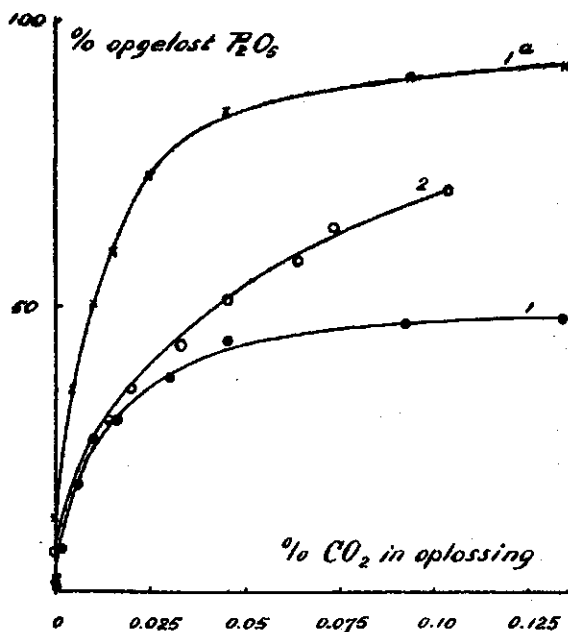


Fig. 1.

Invloed van de koolzuurconcentratie in het water op de oplosbaarheid van Thomasslakkenmeel.

1. oplosbaarheid van slakkenmeel volgens *Kunze* in % van het totaal P_2O_5 ; schudverhouding 1 : 8800; duur 24 uur.
- 1a. id. doch in % van in citroenzuur oplosbaar P_2O_5 ; schudverhouding 1 : 14300.
2. oplosbaarheid tricalciumfosfaat *Merck* volgens *Mitscherlich e.a.* in % van totaal P_2O_5 ; schudverhouding 1 : 7000; duur 12 uur.

boven reeds genoemde kritiek van *Krügel* en medewerkers op deze methode (nalaten van filtratie, waardoor deeltjes meegesleurd zouden worden), blijkt de methode *Wilhelmj* toch ook lagere uitkomsten te kunnen geven. De tegenstelling tusschen de uitkomsten van *Wilhelmj* en *Mach* en *Lederle* blijft dus onopgelost, tenzij men wil aannemen, dat *Wilhelmj* met betrekkelijk veel koolzuur bevattend gedestilleerd water gewerkt heeft, wat volgens deze onderzoeker echter niet zoo zou zijn.

Een vergelijking met de oplosbaarheid van tricalciumfosfaat en algiersfosfaat toont, dat tricalciumfosfaat steeds een grotere oplosbaarheid heeft dan slakkenmeel, en dat de oplosbaarheid van algiersfosfaat de oplosbaarheid van slakkenmeel nabij komt. Er kan echter geen twijfel bestaan, dat slakkenmeel deze meststoffen in landhouwkundige waarde overtreft, ook afgezien van het kalkgehalte, dus wat de fosfaatwaarde betreft. Het onderzoek van de invloed van de koolzuurconcentratie heeft dus weliswaar duidelijk gemaakt, dat deze een groote rol speelt en zeer waarschijnlijk ook in de grond invloed doet gelden; doch tevens is wel gebleken, dat deze methode voor een exacte waardebeoordeling van fosfaatmeststoffen niet gebruikt kan worden.

TABEL 1.

*Invloed van de koolzuurconcentratie van het
De tabel geeft de opgeloste*

Onderzoeker		Kunze					Mach en Lederle					dezelfden methode Wilhelmj				
werk-wijze	extractie-duur	24 uur					2 uur					3 uur schudden 12 uur bezinken				
	verhouding P ₂ O ₅ : oplosmiddel	1 : 800					1 : 10000					1 : 5000				
Aanduiding fosfaat		slak A Pcitr. = 22.8 % Ptot. = 14.0 %					slak 405/1930 en 198/1930 Ptot. = 15.3 en 20.1 %					id.				
Koolzuurconcentratie		o	o. 005	o.005	o.030	verz. o.135	o. o	gewoon aq. dest. < 0.002	verz. o.15	o o	gewoon aq. dest. < 0.002					
Extracten:							sl. 405	sl. 198	sl. 405	sl. 198	sl. 405	sl. 198	sl. 405	sl. 198	sl. 405	sl. 198
1e extract		0.4	0.5	18.2	37.8	48.2	0.4	0.7	1.0	2.1	19.2	20.9	0.8	0.5	0.1	1.9
2e extract							0.9	0.8	2.3	2.9	17.5	19.2	0.1	0.5	0.3	3.5
som 10 extracten							11.8	9.0	22.5	21.9	78.0	92.0	3.2	7.8	18.1	26.5
som 20 extracten													11.1	15.3	35.7	54.4

TABEL 2.

Invloed van de extractieverhouding

Onderzoeker	Kunze				Maschhaupt					
Extractieduur	24 uur				24 uur					
Koolzuurconcentratie	verzadigd				verzadigd					
Aanduiding fosfaat	slak A Ptot. = 22.8 Pcitr. = 14.0		slak 26 Ptot. = geschat 20		slak M 59 Ptot. = 16.8 Pcitr. = 14.7			slak L 8 Ptot. = 17.8 Pcitr. = 12.7		
Extractieverhouding en opgelost percentage	P ₂ O ₅ : water	% opgelost	P ₂ O ₅ : water	% opgelost	P ₂ O ₅ : water	% in 1e extr.	id. in 2e extr.	P ₂ O ₅ : water	% in 1e extr.	
Resultaten	1:658	7.2	1:750	3.8	1:596	0.8	2.3	1:562	3.8	
	1316	20.7	1500	14.9	1490	3.5	17.9	1124	11.0	
	2631	33.5	3000	29.8	2980	20.4	31.9	2810	29.0	
	5262	47.3	6000	51.7	5960	42.8	31.3	560	42.1	
	13160	51.7	15000	70.6	11920	67.2	14.7			
	43850	57.1	50000	79.8	23840	75.7	9.7			

oplosmiddel op de oplosbaarheid van fosfaten.
hoeveelheid P₂O₅ in % van totaal P₂O₅.

Wilhelmj			Mitscherlich; Kunze Celichowski en Merres						Mach en Lederle								
id.			12 uur						2 uur								
1 : 5000			1 : 3300			1 : 700			1 : 10000								
slak Th I Th II Th 206 Ptot. = 20,5, 15,8, 14,1 % Pcitr. = 19,8, 15,3, 13,7 %			dicalcium- fosfaat Ptot. = 45,6 %		tricalcium- fosfaat Ptot. = 43,2 %				dicalcium- fosfaat Ptot. = 41,5 %			tricalcium- fosfaat Ptot. = 44,7 %			algiers- fosfaat Ptot. = 29,8 %		
zuiver aq. dest. conc. ?			0.0	0.03	0.12	0.0	0.03	0.11	0.0	aq. dest.	verz.	0.0	aq. dest.	verz.	0.0	aq. dest.	verz.
ThI	ThII	Th 206	24.4	56.1	91.4	6.2	40.2	65.5	19.0	23.0	71.3	2.3	3.8	13.8	0.7	1.8	19.8
44.2	46.7	52.6							62.0	80.8	100	13.2	26.9	88.8	4.1	19.6	95.9
78.8	78.5	78.0															

op de oplosbaarheid van fosfaten.

Krügel, Drey- spring, Heinz			Mitscherlich, Kunze, Celichowski en Merres						Maschhaupt								
20 × 1 uur			24 uur						24—69 uur								
0.0			verzadigd						verzadigd								
slakkenmeel Ptot. = 18,3 Pcitr. = 16,9			dicalcium- fosfaat Ptot. = 43,3 %		tricalcium- fosfaat Ptot. = 43,2 %				dicalcium- fosfaat Ptot. = 42,1 %			tricalcium- fosfaat Ptot. = 43,7 %			algiers- fosfaat Ptot. = 26,3 %		
P ₂ O ₅ : water	% in 1e extr.	id. in 2e extr.	P ₂ O ₅ : water	% opge- lost	P ₂ O ₅ : water	% opge- lost	P ₂ O ₅ : water	% opge- lost	P ₂ O ₅ : water	% opge- lost	P ₂ O ₅ : water	% opge- lost	P ₂ O ₅ : water	% opge- lost			
1:1000	0.07	1.7	1 577	17.7													
5000	0.30	20	1155	41.7	1:1157	17.6	1:1188	34.8	1:1144	11.6							
10000	0.47	23.8	2310	78.9	2315	32.1											
			4620	98.1	4630	57.2											
			9240	99.2	9260	88.5											
			23100	100	23150	100						1:1902	0.5				

Invloed van de extractieverhouding.

Mitscherlich en medewerkers, Kunze en Maschhaupt onderzochten de invloed van de hoeveelheid oplosmiddel bij gebruik van koolzuurhoudend water, Krügel, Dreyspring en Heinz bij uitgekookt gedestilleerd water.

In tabel 2 zijn eenige resultaten samengevat. De extractieverhouding blijkt groote invloed te hebben op de hoeveelheid P_2O_5 , die uit slakkenmeel, di- en tricalciumfosfaat in oplossing gaat. Kunze vond bij de engste roerverhouding een hoogere oplosbaarheid dan Maschhaupt, doch vergelijken wij zijn resultaat met de uitkomst, die Maschhaupt met het slakkenmeel L 8 kreeg, dat evenals het door Kunze gebruikte slakkenmeel van laag gehalte is, dan komen beider resultaten elkaar zeer nabij. In fig. 2 is het

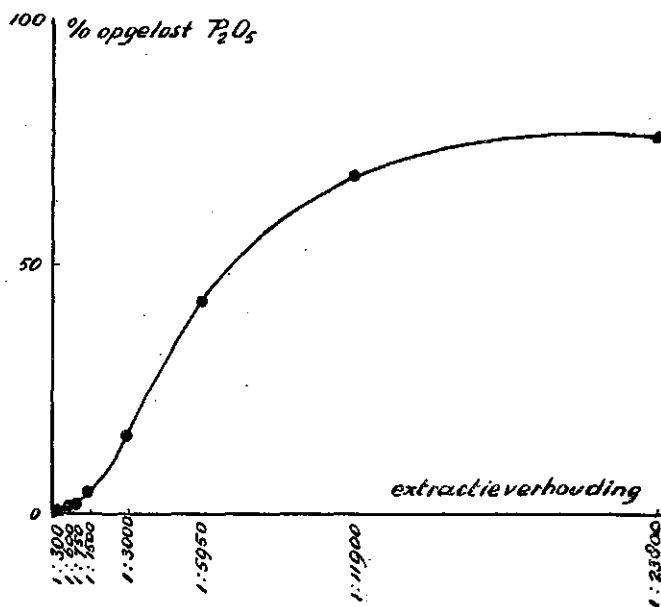


Fig. 2.

Oplosbaarheid van slakkenmeel in met CO_2 verzadigd water bij verschillende extractieverhouding volgens Maschhaupt, uitgedrukt in % van totaal aanwezig P_2O_5 .

resultaat, dat Maschhaupt met het slakkenmeel M 59 — een mengmonster van 59 middelmatig oplosbare slakkenmelen — verkreeg, uitgezet. Duidelijk blijkt het toenemen van de opgeloste hoeveelheid fosforzuur bij vergroting van de hoeveelheid extractiemiddel. Bij de nauwste verhouding wordt, in overeenstemming met de resultaten van Kunze, een zeer lage concentratie van het P_2O_5 in oplossing aangetroffen. Opmerkelijk is de geringe oplosbaarheid van algiersfosfaat (Maschhaupt, tab. 2). Men vergelijkte b.v. met de veel hoogere oplosbaarheid in tabel 1 en 6, waar deze de oplosbaarheid van Slakkenmeel nabij komt.

Krügel, Dreyspring en Heinz hebben de invloed van de extractieverhouding in koolzuurvrij water onderzocht. De schudduur be-

droeg in deze proef slechts 1 uur, maar volgens een controleproef zou aan de tijdfactor geen invloed van betekenis toekomen. Het groote verschil met de uitkomsten van andere proeven moet aan de koolzuurfactor toegeschreven worden.

De waarden van *Wilhelmj* (tabel 1) zijn hooger dan die van *Krügel c.s.*, maar belangrijk lager dan van de onderzoekers, die met een met koolzuur verzadigde oplossing werkten. De cijfers, die *Mach* en *Lederle* met koolzuurvrij water kregen (tabel 1), komen met die van *Krügel c.s.* behoorlijk overeen.

In met koolzuur verzadigd water doet de oplosbaarheid van slakkenmeel bij alle verhoudingen voor die van tricalciumfosfaat onder.

Het blijkt dus, dat de aanwezigheid van veel water van groot belang is voor het werkzaam worden van het slakkenmeel, doch dat hierin ook niet de eenige sleutel ligt tot het begrijpen van de behoorlijke landbouwkundige werking.

Invloed van de factor tijd.

De onderzoekingen van *Kunze*, *Mitscherlich* en medewerkers, en *Krügel* met zijn medewerkers lichten in omtrent de invloed van de tijdfactor (tabel 3).

TABEL 3.
Invloed van de tijdfactor op de oplosbaarheid van fosfaten.

Onderzoeker	Kunze		Krügel, Drey-spring, Heinz			Mitscherlich, Kunze, Celichowski, Merres	
Koolzuur-concentratie	verzadigd		o.c.			verzadigd	
Aanduiding fosfaat	slak A		slak, P tot. 18,3 %			dicalcium-fosfaat	tricalcium-fosfaat
Verhouding P ₂ O ₅ : oplosmiddel	1 : 658	1 : 5260	1 : 10000			1 : 3700	1 : 4350
uren			1e extr.	2e extr.	som 10 extr.		
1	11.6	28.9	0.51	0.95	11.45	85.6	37.5
2							43.9
3	13.6		0.09	0.78	9.05		
4						90.5	49.4
5	12.4	39.5					
10		45.3					
11	9.4						52.0
12							
20	7.9	47.6					
24						96.7	53.7

Kunze vond bij een nauwe verhouding P₂O₅ : oplosmiddel een afnemen van de oplosbaarheid, bij ruimere verhouding een toenemen met de tijd. Voor tricalciumfosfaat vonden *Mitscherlich c.s.* bij ruime hoeveelheid oplosmiddel eveneens een toenemend in oplossing gaan bij langere tijdsduur.

Bij gebruik van koolzuurvrij water blijkt de oplosbaarheid volgens *Krügel c.s.* eveneens met de tijd af te nemen, hier zelfs

bij de zeer ruime schudverhouding 1 : 10000. Na 10 herhaalde extracties van korte tijdsduur blijkt meer opgelost te zijn, dan bij 10 langer durende extracties.

De invloed die de factor tijd heeft, is voor praktische waardeering niet van veel belang. Bij zeer ruime verhouding water: fosforzuur kan het fosfaat op den duur wat meer oplossen; de beperking van de oplosbaarheid na langdurig contact bij enge verhouding heeft wellicht iets grootere beteekenis.

Invloed van de deeltjesgrootte.

De oplosbaarheid van een moeilijke oplosbare stof hangt in groote mate af van de deeltjesgrootte. Dit wordt bijvoorbeeld aangetoond in de dissertatie van *Leyenaar* (6), waaruit blijkt, dat de oplosbaarheid van algiersfosfaat van deze factor afhankelijk is.

Wilhelmj heeft trachten aan te toonen, dat de deeltjesgrootte bij het slakkenmeel geen rol speelt, en slakkenmeel dus niet tot de moeilijk oplosbare stoffen gerekend kan worden. *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz* zijn echter een tegenovergestelde meening toegedaan.

Wilhelmj baseert zijn opvatting op het feit, dat hij geen noemenswaardig verschil vindt bij herhaalde extractie van een slakkenmeel, en van de fijnste fractie daarvan.

Deze waarneming is door *Krügel c.s.* bevestigd, doch zij geven haar een andere uitleg. In slakkenmeel wordt volgens hen de oplosbaarheid door die van het ver in overmaat aanwezige fijnmeel beheerscht, zoodat het niet te verwonderen is, dat er geen verschil gevonden wordt tusschen het oorspronkelijke product en de fijnste fractie. Zij bewijzen hun opvatting door de oplosbaarheid van drie verschillende fracties te vergelijken, waarbij zij belangrijke verschillen vinden (tabel 4).

TABEL 4.

Invloed van de deeltjesgrootte op de oplosbaarheid van slakkenmeel in koolzuurvrij water volgens *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz*. Het meel bevat 18.1 % totaal P_2O_5 en 16.9 % in citroenzuur oplosbaar P_2O_5 . Extractieverhouding 1:10000; extractieduur 1 uur.

Extractie	oorspronkelijk product	zeeffractie		
		900/1500	1500/5500	5500
1	0.57	0.45	0.39	0.54
2	0.84	0.58	0.47	0.79
som 1—10	10.0	5.2	6.1	9.7
som 1—20	20.9	10.5	12.2	20.8

Het is aannemelijk dat *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz* in dezen gelijk hebben. Volgens dit criterium beschouwd moet slakkenmeel inderdaad als een moeilijk oplosbare stof beschouwd worden.

Invloed van de temperatuur.

De temperatuur is volgens de onderzoekingen van *Mitscherlich* en *Kunze* van geringe invloed op de oplosbaarheid van fosfaten. Er moet echter opgemerkt worden, dat bij hun tusschen 0° — 45° uitgevoerde proeven het oplosmiddel steeds met koolzuur verzadigd was. Nu lost koolzuur bij 0° bijna 4 maal zoo sterk op als bij 45° , zoodat een eventueel de oplosbaarheid verhoogende werking van de temperatuur door de invloed van de afnemende koolzuurconcentratie kan zijn tegengewerkt. Zoo vond *Kunze* bij een extractieverhouding van 1 deel slakkenmeel op 2000 dln. water bij 0° een oplosbaarheid 10.63, bij 45° 11.25. In een andere proef vond hij evenwel bij een koolzuurconcentratie 0.045 % een oplosbaarheid 10.02, bij een concentratie 0.135 % bij dezelfde temperatuur 11.0. Bij geringere concentratie van het koolzuur is de invloed op de oplosbaarheid relatief echter grooter. Het is daarom niet geheel onbedenklijk, dat de invloed van deze factor in alle nieuwere onderzoekingen verwaarloosd schijnt te zijn.

Oplosbaarheid bij herhaalde extractie.

Het principe de oplosbaarheid van een meststof door herhaalde extractie te bepalen is ingevoerd in de overweging, dat een herhaalde extractie meer de omstandigheden in de natuur zou nabijkomen.

In het bovenstaande zijn reeds voorbeelden besproken, maar het lijkt noodig nog bij enkele punten stil te staan.

Bij een enge verhouding tusschen fosfaat en oplosmiddel vond *Maschhaupt* een toeneming van de oplosbaarheid van het slakkenmeel in volgende extracten, bij ruimere verhouding lost in de eerste extracten reeds het grootste gedeelte op (tabel 5). Hetzelfde vonden *Wilhelmj* in (wel of niet koolzuurvrij?) zuiver water en *Mach* en *Lederle* in koolzuurvrij water (vgl. tabel 1).

TABEL 5.

Oplosbaarheid van goed oplosbaar slakkenmeel (H 10) bij herhaalde extractie in met koolzuur verzadigd water, volgens *Maschhaupt*

P totaal = 16.1 %
P citr.z. = 15.1 %

Extract	verhouding P_2O_5 : oplosmiddel	
	1 : 625	1 : 6250
1	1.8	50.7
2	4.7	29.8
3	8.4	4.7
4	10.3	2.2
5	11.2	2.2
6	11.2	1.9
7	12.3	0.9
8	6.8	0.8
9	6.1	0.7
10	3.7	0.6
som	76.5	94.5

Niettemin zijn er eenige verschillen tusschen de uitkomsten der onderzoekers. Zooals reeds eerder opgemerkt werd, zijn de waarden van *Mach* en *Lederle* lager dan die van *Wilhelmj*, ook als zij volgens diens methode werken, hoewel in dit geval de uitkomsten toch iets hooger uitvallen dan bij het volgen van hun eigen methode, ondanks de nauwere schudverhouding, die 1:5000 in plaats van 1:10000 is. Het verschil in tijdsduur, 3 in plaats van 2 uur, werkt weliswaar weer in tegengestelde richting, doch is van ondergeschikte aard. De extractieverhouding valt echter niet te verwaarloozen, zoodat volgens hun eigen methode hoogere cijfers te verwachten waren. Dat dit niet het geval is, brengt de eerder genoemde kritiek van *Krügel*, *Dreyspring* en *Heinz* — fijnste zwevende deelen worden volgens de methode *Wilhelmj* meegezogen — in herinnering. Tegen deze kritiek is aangevoerd, dat *Mach* en *Lederle* toch belangrijk lagere waarden konden krijgen dan *Wilhelmj*, als zij volgens diens methode werkten. Een tweede argument van gewicht is, dat *Wilhelmj* in overeenstemming met andere onderzoekers in het eerste extract van de reeks steeds wel een lage waarde vond. Als het meesleuren van zwevende deeltjes werkelijk zoo'n belangrijke rol speelt, als *Krügel* c.s. blijkbaar meenen, dan is niet in te zien, hoe het eerste extract zoo arm aan fosforzuur kan zijn, tenzij men wil aannemen dat het hoogere kalkgehalte van het eerste extract invloed doet gelden. Er is hier een nog niet geheel duidelijke tegenstrijdigheid. Het gebruikmaken van ongelijke slakkenmelen kan ook van invloed zijn geweest.

De resultaten van *Mach* en *Lederle* met een verzadigde koolzuuroplossing zijn ook belangrijk lager dan die van *Maschhaupt*. De tijdfactor kan hier invloed hebben doen gelden, daar *Maschhaupt* 24 uur, *Mach* en *Lederle* slechts 2 uur extraheerden. Volgens *Kunze* neemt b.v. de oplosbaarheid bij een schudverhouding 1 : 5260 bij verlengen van de extractietijd van 1 tot 24 uur toe van 28.9 — 47.6 %.

De onderzoekingen met herhaalde extractie leveren dus op, dat slakkenmeel tenslotte vrijwel geheel in oplossing gaat. De mate van oplossen wordt zeer bevorderd door de koolzuurconcentratie. Over de werkelijke grootte van deze oplosbaarheid bestaat nog verschil van meening, en nog grooter is de verdeeldheid, of men de gedane waarnemingen als gunstig of ongunstig voor het slakkenmeel moet interpreteren.

Oplosbaarheid bij continue extractie.

Deze methode is alleen door *Maschhaupt* gevolgd. De vooropgezette gedachte bij deze methode is, dat de opneembaarheid van een meststof vermoedelijk meer zal worden bepaald door de snelheid van het in oplossing gaan, dan door de oplosbaarheid in een bepaalde portie oplosmiddel, waarbij zich een evenwicht instelt. Hiertoe is een methode uitgewerkt, waarbij het oplosmiddel, dat uit met koolzuur verzadigd water bestaat, geregeld ververscht wordt. Tabel 6 geeft eenige resultaten met enkele fosfaten.

Uitgedrukt naar de per tijdseenheid opgeloste hoeveelheid P_2O_5 in procenten van totaal aanwezig P_2O_5 wordt de volgende volgorde gevonden: tricalciumfosfaat > beendermeel = goed oplosbaar slakkenmeel > middelmatig oplosbaar slakkenmeel > algiersfosfaat =

TABEL 6.

Oplosbaarheid van eenige fosfaten bij continue extractie in koolzuurhoudend water, volgens *Maschhaupt*. Het onderzochte slakkenmeel is een mengmonster van 59 middelmatig goed oplosbare slakkenmelen.

Aanduiding fosfaat	slakken-meel M 59	tricalcium-fosfaat	algiers-fosfaat
P ₂ O ₅ } totaal	16.8	40.3	25.3
gehalte } citr.z.	11.7	36.5	9.4
Tijd:			
5 min.	4.4	10.9	5.4
10 min.	10.3	19.0	10.3
15 min.	14.3	25.0	14.2
1 uur	35.5	54.4	34.6
2 uur	49.7	74.7	50.2
3 uur	59.7	88.2	62.7

slecht oplosbaar slakkenmeel > Floridafosfaat. Deze volgorde is niet overeenkomstig de waardeering, die men landbouwkundig aan deze fosfaten toekent, en evenmin met de volgorde, die *Maschhaupt* zelf in later uitgevoerde potproeven verkreeg. Als maatstaf voor landbouwkundige waarde komt dus blijkbaar aan de oplossingssnelheid weinig betekenis toe. Misschien is in de grond de oplosbaarheid bij continu contact, waarbij een evenwichtstoestand intreedt, van meer belang dan het in oplossing gaan. Men moet hierbij bedenken, dat een snelle verversing van het oplosmiddel in de natuur wel tot de uitzonderingen zal behooren, en dat het fosfaat waarschijnlijk zal oplossen in de het deeltje omringende vloeistof, welke daarmee in wisselwerking verkeert.

Er moet hier echter wel op gewezen worden, dat de onbruikbaarheid van deze methode alleen voor het met koolzuur verzadigde water als oplosmiddel gebleken is, en dat er wellicht bij gebruik van het bodemvocht beter nabijkomende oplosmiddelen (zie onder) nog perspectieven in deze methoden schuilen.

Oplosbaarheid in enkele andere oplosmiddelen

Het zwakke citroenzuur, meermalen met succes toegepast als waardebepaler van meststoffen, willen wij hier buiten beschouwing laten, om ons tot die oplosmiddelen te beperken, die grootere gelijkenis met het bodemvocht vertoonen. Behalve water van verschillend koolzuurgehalte moeten hiertoe gerekend worden het door middel van kalk alkalisch gemaakte water van pH 8 gebruikt door *Wilhelmj* en de koolzuur-carbonaatmengsels, de bicarbonaatoplossingen en de grondextracten, die door *Mach* en *Lederle* zijn toegepast.

In alkalisch gemaakt water is de oplosbaarheid van slakkenmeel volgens *Wilhelmj* belangrijk teruggedaan. In 10 opeenvolgende extracties loste slechts ongeveer 2 — 3 % op, tegen 40 — 50 % in zuiver water.

Mach en *Lederle* extraheerden met een met koolzuur en kalk verzadigd oplosmiddel, dat per liter 1500 mg vrij en 265 mg gebonden koolzuur, en 300 mg CaO zou bevatten; de pH van deze vloeistof is 7.0. Wij merken hier op, dat een met beide stoffen

TABEL 7.

Oplosbaarheid van eenige fosfaten in koolzuur-carbonaat- en bicarbonaat-oplossing volgens *Mach* en *Lederle*.

Extractieverhouding 1:10000, extractieduur 2 uur.

Oplosmiddel	extractie	slakkenmeel		superfosfaat 3410/30	dicalciumfosfaat zelf bereid	tricalciumfosfaat Merck gereinigd	algiers fosfaat
		198/30 P tot. 20.1 %	105/30 P tot. 15.3 %				
water met kalk en koolzuur verzadigd	1	10.1	6.3	79.2	11.3	1.2	0.3
	2-4	40.4	30.9	2.4	70.1	2.2	0.3
	5-7	15.0	7.3	0.5	20.9	1.3	0.1
	8-10	6.2	4.7	spoor	5.1	0.9	0
	som 10 extr.	71.7	49.2	82.1	97.4	5.6	0.7
verzadigde, neutrale op- lossing van calciumbicar- bonaat	1	0.5		51.9	4.2	0.6	
	2-4	0.6		4.0	7.9	0.9	
	5-7	0.7		4.0	7.4	0.7	
	8-10	0.5		1.9	11.4	0.7	
	som 10 extr.	2.3		61.8	30.9	2.9	
water met kool- zuur verza- digd	som 10 extr.	92.0	78.0	84.4	98.7	92.4	95.9

verzadigde oplossing volgens ervaringen van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen ongeveer de dubbele hoeveelheid CaO moet bevatten, en dat de pH van een dergelijke oplossing in de buurt van 6.2 ligt. Het vermoeden bestaat dus, dat *Mach* en *Lederle* met onvoldoende verzadigde oplossingen hebben gewerkt, wat hun uitkomsten eenigszins onzeker maakt. Tabel 7 toont enkele van hun resultaten.

De oplosbaarheid van het slakkenmeel blijkt minder te zijn dan in met koolzuur verzadigd water, maar het is zeer opvallend, dat de vermindering veel geringer is dan bij andere fosfaten, zooals tertiair calciumfosfaat en vooral algiersfosfaat. Ter verduidelijking zijn eenige van deze resultaten grafisch voorgesteld in fig. 3. Een goed en een slecht oplosbaar slakkenmeel zijn met andere fosfaten vergeleken. Van superfosfaat lost ook in dit extractie-middel direct in het eerste extract het grootste gedeelte op. De oplosbaarheid van het goed oplosbare slakkenmeel 198/30 wordt nog overtroffen door die van dicalciumfosfaat, maar dit slakkenmeel is evenals het slechter oplosbare slakkenmeel beter oplosbaar dan tricalciumfosfaat.

In een bijna koolzuurvrije, verzadigde oplossing van calciumbicarbonaat blijkt de oplosbaarheid plotseling veel geringer geworden, en van dezelfde orde als van tertiair calciumfosfaat (tabel 7).

Uit deze vergelijking trekken *Mach* en *Lederle* de conclusie, dat de hooge oplosbaarheid van het slakkenmeel aan het koolzuur toe te schrijven is.

Dat slakkenmeel in een neutrale, kalk en koolzuur bevattende vloeistof zooveel beter oplost dan tricalciumfosfaat en algiersfosfaat, is een zaak van gewicht, daar wij hier voor de eerste maal een eigenschap aantreffen, die in overeenstemming is met de landbouwkundige waardeering van deze meststoffen.

Voorts hebben *Mach* en *Lederle* een onderzoek gedaan over de oplosbaarheid in een bodemextract, dat met koolzuur verzadigd was. Het oplosmiddel bevatte o.a. per liter 43 mg CaO, 6.3 mg

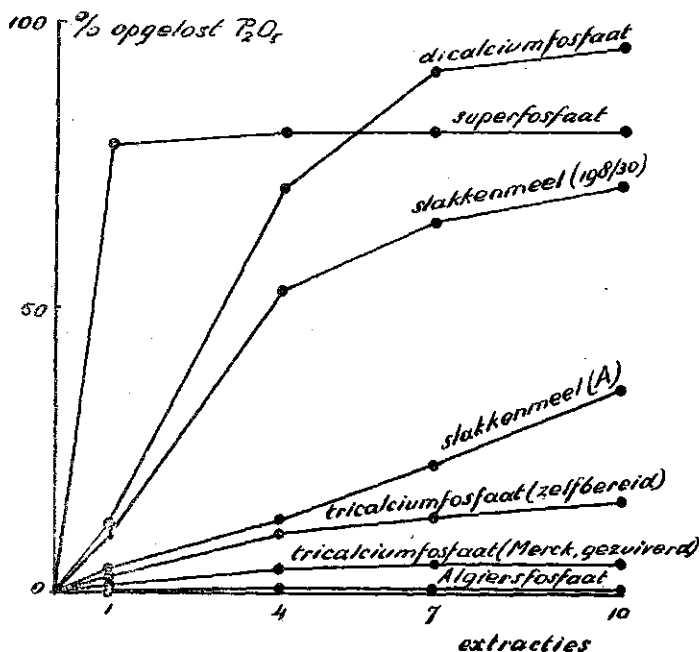


Fig. 3.

Oplosbaarheid van eenige fosfaten in met CO₂ en CaCO₃ verzadigd water bij 10 extracties volgens *Mach* en *Lederle*, uitgedrukt in % van totaal P₂O₅. Extractieduur 2 uur, extractieverhouding 1 : 10.000. Slakkenmeel 198/30 is een voorbeeld van een goed oplosbaar, A van een minder goed oplosbaar meel.

MgO, 12.1 mg Na₂O en 17.7 mg K₂O. De oplosbaarheid van het slakkenmeel is met die in zuiver, met koolzuur verzadigd water vergelijkbaar; de oplosbaarheid van het tricalciumfosfaat is echter merkbaar teruggelopen.

Als het grondextract bereid was met water, dat met koolzuur verzadigd was, en dientengevolge meer mineralen bevatte (CaO 299 mg, MgO 26, Na₂O 7, K₂O 30), bleek de oplosbaarheid van slakkenmeel weliswaar terug te gaan, maar werd het verschil met tricalciumfosfaat nog belangrijk grooter (zie fig. 4). De figuur toont, dat het goed oplosbare slakkenmeel No. 198/30 in dit oplosmiddel zelfs beter oplost dan dicalciumfosfaat; ten opzichte van superfosfaat is de oplosbaarheid echter teruggeslagen.

Een overeenkomstige waarneming is reeds veel vroeger door *Aberson* (1) gedaan, die vond, dat slakkenmeel in een voedingsoplossing voor het kweken van haver in watercultuur, een oplos-

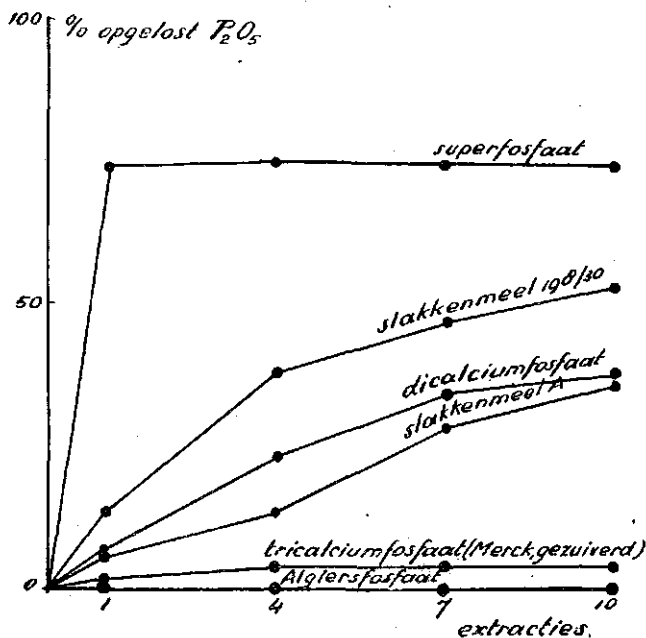


Fig. 4.

Oplosbaarheid van eenige fosfaten in een extract van grond met koolzuur verzadigd water bij 10 extracties volgens Mach en Lederle, uitgedrukt in % van totaal P_2O_5 . Extractieduur 2 uur, extractieverhouding 1 : 10.000. Vgl. met fig. 3.

sing dus die verschillende ionen bevatte, gemakkelijker bij aanwezigheid van koolzuur oploste dan tricalciumfosfaat en algiersfosfaat.

In deze werkwijze van Mach en Lederle schijnt dus wel een belofte te schuilen, want terwijl de oplosbaarheid van tricalciumfosfaat in koolzuurvrij of koolzuurhoudend water volgens verschillende methodes niet voor die van slakkenmeel onderdoet, of zelfs beter blijkt te zijn, hetgeen strijdig is met de landbouwkundige waardeering, blijkt er bij aanwezigheid van metaalionen, in het bijzonder Ca, een verschil ten gunste van slakkenmeel.

Dit zou een aanwijzing kunnen zijn, dat het fosfaat, zoals het in slakkenmeel voorkomt, op zichzelf beschouwd inderdaad veel beter oplosbaar is dan tricalciumfosfaat of algiersfosfaat, maar dat de oplosbaarheid in gewone extracten met water steeds veel meer gedrukt wordt door de veel grootere overmaat aan calcium, dan bij de andere fosfaten het geval is. Een toevoeging van aardalkalionen zal bij de laatstgenoemde fosfaten een grootere invloed moeten hebben dan bij slakkenmeel, waar van nature reeds een overmaat aan deze stoffen aanwezig is. De gewoonlijk wat langzamere, maar op den duur meestal goede werking van slakkenmeel te velde zou hiermede kunnen samenhangen.

Het is zeer zeker van belang te achten, als de oplosbaarheid van fosfaten bij gelijke aanwezigheid van aardalkalionen (in het extract te bepalen) eens aan een vergelijkend onderzoek zou worden onderworpen.

Extractie in aanwezigheid van grond.

Wilhelmj extraheerde in aanwezigheid van grond. Hij voegde bij een extractie van 10 mg P_2O_5 in slakkenmeel met 500 cc water 100 gram van enkele grondsoorten toe. Enkele grondsoorten bleken het fosfaat sterk vast te leggen. Een niet sterk vastleggende zandgrond uit Dahlem gaf evenwel in twee extracties 6.5 mg P_2O_5 af, dus 65 % van het toegevoegde fosforzuur. *Wilhelmj* verzuimt echter te vermelden hoeveel fosforzuur deze fosforzuurrijke grondsoort zonder toevoeging van slakkenmeel afstaat. Daar het oplossen van 6.5 mg uit 100 g grond niets bijzonders is (een P getal-eenheid, volgens de in Nederland gebruikelijke P-getal methode, komt overeen met 1 mg P_2O_5 op 100 g grond, en P-getallen van 10 en hooger zijn lang niet zeldzaam), is het zeer goed mogelijk, dat het opgeloste fosfaat geheel of grotendeels uit reeds aanwezige bodemfosfaten afkomstig is. Aan *Wilhelmj's* conclusie, dat de wateroplosbaarheid van het slakkenmeel in niet fosforzuur behoeftige gronden bevorderd is, komt daarom niet de geringste bewijskracht toe.

Enkele eigenschappen van het slakkenmeel,
die de oplosbaarheid van het fosforzuur
beïnvloeden.

In het kort zullen nog eenige eigenschappen van het slakkenmeel zelf besproken worden, en wel het kalk- en het kiezelzuurgehalte. De fijnheid van de meststof, werd hierboven reeds behandeld.

Invloed van het kalkgehalte.

Maschhaupt en *Wilhelmj* toonden aan, dat in eerste extracties meer kalk in oplossing gaat dan in latere, waarmee een geringere oplosbaarheid van het fosforzuur gepaard gaat. Verder bleken slakkenmelen met een hoog gehalte aan vrije kalk minder oplosbaar bij herhaalde extractie dan kalkarmere melen. Kalk beperkt dus de oplosbaarheid van het fosfaat.

Invloed van het kiezelzuur.

Wilhelmj is voorts van meening, dat een hoog kiezelzuurgehalte bevorderlijk is voor de oplosbaarheid van een slakkenmeel. Hij toont aan, dat er een negatieve correlatie bestaat tusschen het gehalte aan vrije kalk en aan oplosbaar kiezelzuur. Slakkenmelen met een hoog gehalte aan dit laatste zijn dus goed oplosbaar in water. *Wilhelmj* bewijst echter naar onze meening niet, dat het kiezelzuur de oorzaak is van de hogere oplosbaarheid; deze kan even goed door het lage kalkgehalte veroorzaakt zijn. Proeven volgens de kiemplanten-methode van *Neubauer*, door *Wilhelmj* uitgevoerd, kunnen hierover evenmin uitsluitsel geven. De oudere onderzoekingen van *Lemmermann* en *Wieszmann* (5) over de werking van kiezelzuur in cultuurpotten geven weinig aanleiding om een groote invloed van het kiezelzuur in slakkenmeel op de oplosbaarheid van deez meststof te verwachten (zie p. 205, tabel), hoewel niet onvermeld mag blijven, dat zij in later onderzoek bij vergelijking van slakkenmelen met verschillend gehalte aan kiezelzuur de hoogste opbrengsten kregen bij hoog gehalte.

Mach en *Lederle* hebben de invloed van kiezelzuursol en -gel

op de oplosbaarheid van eenige fosfaten nagegaan. Het kiezelzuur-sol bevorderde de oplosbaarheid van slakkenmeel en tricalciumfosfaat aanmerkelijk; het gel had daarentegen weinig of geen invloed.

De physiologische werking van het kiezelzuur en de beweerde beschuttende werking tegen vastlegging in de grond valt buiten het kader van deze bespreking.

Samenvatting.

Het gegeven overzicht kan als volgt samengevat worden: Slakkenmeel behoort, zooals bekend, tot de moeilijk oplosbare stoffen; de oplosbaarheid is van de fijnheid van maling afhankelijk, terwijl de vrije kalk in slakkenmeel de oplosbaarheid van het fosforzuur ongunstig beïnvloedt. Of er een belangrijke invloed van het kiezelzuurgehalte op de oplosbaarheid bestaat, verdient nog nader onderzoek te worden.

Slakkenmeel is in koolzuurvrij en koolzuurhoudend water en in andere zwakke oplosmiddelen bij herhaalde extractie grootendeels oplosbaar. De concentratie van het koolzuur en de hoeveelheid oplosmiddel beheerschen in belangrijke mate de oplosbaarheid. De oplosbaarheid van het slakkenmeel in koolzuurvrij of koolzuurhoudend water, op verschillende manieren bepaald, staat gewoonlijk achter bij die van tricalciumfosfaat, en is soms van dezelfde orde als die van algiersfosfaat. De oplosbaarheid van beide laatstgenoemde stoffen wordt echter zeer omlaaggedrukt, wanneer er metaalionen aanwezig zijn; de oplosbaarheid van het slakkenmeel is daarvoor in aanwezigheid van koolzuur veel minder gevoelig. Dit verschijnsel kan mede een verklaring geven voor de betere werking, die slakkenmeel als fosfaatmeststof menigmaal heeft en geeft een aanwijzing, dat het fosfaat in slakkenmeel als zoodanig, zonder de altijd aanwezige kalk beschouwd, belangrijk beter oplosbaar is dan in tricalciumfosfaat.

Het laboratoriumonderzoek over de oplosbaarheid van het slakkenmeel heeft tot het resultaat geleid, dat het in oplossing gaan van dit fosfaat in zwakke oplosmiddelen, die met het natuurlijke bodemvocht eenige gelijkenis hebben, een langzaam verloopend proces is. In hoeverre men met de betreffende eigenschappen bij beoordeling van de bemestingswaarde van diverse fosfaten en bij de toepassing van slakkenmeel rekening heeft te houden, zal, zooals reeds in de Inleiding werd gezegd, door proeven en onderzoekingen onder de omstandigheden, die te velde heerschen, moeten worden uitgemaakt.

LITTERATUUR.

1. *Aberson, J. H.*: De zure afscheidingen der wortels. Meded. Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool, 1, 1 (1908).
2. *Gericke, S.* Untersuchungen über die Löslichkeit der Phosphorsäure verschiedener Phosphate. Die Phosphorsäure 4, 494 (1934).
3. *Krügel, C., C. Dreyspring en W. Heinz*: Irrtümer der Zeit: Die „Wasserlöslichkeit“ des Thomasmehls. Das Superphosphat 10, 97 (1934).
4. *Kunze, R.*: Beiträge zur Wertsbestimmung der Phosphorsäure der Thomasmehle. Dissertatie Königsberg i. Pr. (1907).
5. *Lemmerman, O.* en *Wieszmann, H.*: Die Ertragsteigernde Wirkung der Kieselsäure bei unzureichender Phosphorsäureernährung der Pflanzen. Zeitschr. Pflern., D. und B. A 1, 185 (1922).
6. *Leyenaar, G. H.* Fijnheid en verdeeling van een als meststof toegeediend natuurlijk fosfaat. Diss. Wageningen (1932).

7. *Mach, F. en P. Lederle*: Untersuchungen der Löslichkeit der Phosphorsäure verschiedener Phosphate in Wasser und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Die Phosphorsäure 2, 469 (1932).

8. —: Untersuchungen über die Löslichkeit der Phosphorsäure verschiedener Phosphate. Zeitschr. Pfl.ern. D.u.B. A 34, 323 (1934).

9. *Maschhaupt, J. G.*: Over de bepaling van de waarde voor den plantengroei van plantenvoedende stoffen in bodem en meststoffen, voor zooverre deze afhankelijk is van de oplosbaarheid dier stoffen. Versl. landbouwk. onderz. Rijkslandbouwproefstations 11, 19 (1912).

10. —: Onderzoek naar de oplosbaarheid in met koolzuur verzadigd water van het in Thomasphosphaat aanwezige phosphorzuur.

Idem Versl. 17, 97 (1915).

11. —: Onderzoek naar de oplosbaarheid in met koolzuur verzadigd water van het in Thomasphosphaat en enkele andere phosphaten aanwezige phosphorzuur.

Idem Versl. 23, 57 (1919).

12. —: Onderzoek naar de opneembaarheid van het in Thomasphosphaat en enkele andere phosphaten aanwezige phosphorzuur door middel van zandcultures.

Idem Versl. 27, 82 (1921).

13. *Mitscherlich, E. A., R. Kunze, K. Celichowski en E. Merres*: Ein Beitrag zur Düngemittel- und Bodenanalyse. Landw. Jahrb. 39, 299 (1910).

14. *Oswald, H.*: Die Wasserlöslichkeit des Thomasphosphats. Svenska Mosskulturföreningens Tidskr. 46, 141 (1932); Ref. Die Phosphorsäure 3, 507 (1933).

15. *Steyer en Dittrich-Bach*: Nochmals die „Wasserlöslichkeit“ des Thomasmehles. Das Superphosphat 10, 121 (1934).

16. *Wilhelmj, A.*: Ursachen der Wirkung des Thomasmehls. Zeitschr. Pfl.ern. D. u. B. A 19, 129 (1931).

17. —: Bemerkungen zu der Arbeit von F. Mach und P. Lederle über Untersuchungen der Löslichkeit der Phosphorsäure verschiedener Phosphate in Wasser und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Die Phosphorsäure 2, 494 (1932).

Kritische Übersicht über die Löslichkeit des Thomasschlackenmehls in einigen, die natürliche Bodenlösung nahestehenden, milden Lösungsmitteln.

Die vorgehende Arbeit enthält einen kritischen Überblick über die mit milden Lösungsmitteln bei Thomasschlackenmehl, und im Vergleich damit bei anderen Phosphaten, erhaltenen Ergebnisse.

Nachdrücklich wird betont, dass physico-chemische Untersuchungen nie ein ausschlaggebendes Urteil über den Düngerwert eines Phosphats ermöglichen; ihre Wichtigkeit entlehnen diese Untersuchungen vielmehr dem wissenschaftlichen Bedürfnis, die auf dem Felde beobachteten Tatsachen zu klären.

Die Löslichkeit des Thomasschlackenmehls, welcher nach den Untersuchungen von *Krügel, Dreyspring* und *Heinz* (3) zu den schwerlöslichen Phosphaten zu rechnen ist, weil die Teilchengrösse die Löslichkeit weitgehend beeinflusst (Tab. 4), wird durch die Anwesenheit von freiem Kalk herabgesetzt. Der die Löslichkeit fördernde Einfluss des Kieselsäuregehalts, welcher mit dem Gehalt an freiem Kalk negativ korreliert, ist noch ungenügend geklärt.

Thomasschlackenmehl ist in kohlensäurefreiem und kohlensäurehaltigem Wasser bei wiederholten Extraktion grösstenteils löslich (Tab. 1,5). Der Einfluss der Kohlensäurekonzentration ist gross; dieser wird in Abb. 1 graphisch, und in Tab. 1 numerisch dargestellt.

Ebenso hat die Menge des Lösungsmittels (Abb. 2, Tab. 2) einen hervorragenden Einfluss auf die Löslichkeit. Der Einfluss des

Zeitfaktors (Tab. 3) und des Temperaturfaktors ist vermutlich für die Praxis ohne grosse Bedeutung.

Die Methode der kontinuierlichen Extraktion (*Maschhaupt* II, Tab. 6) gab keine Anhaltspunkte bezüglich den Düngwert der untersuchten Phosphate. Ebenso wenig gab die Methode der wiederholten Extraktionen zufriedenstellende Einsicht; nach beiden Methoden fiel die Löslichkeit des Thomasschlackenmehls niedriger aus als mit der landwirtschaftlichen Wertbestimmung im Einklang ist.

Eine genauere Andeutung über den Wert der unterschiedenen Phosphate geben dem Anschein nach die Untersuchungen von *Mach* und *Lederle* (7) mit einer Lösung von Kalziumbikarbonat, mit Kalk und Kohlensäure gesättigtem Wasser, und mit Bodenextraktionen. (Abb. 3, 4; Tab. 7). Die Löslichkeit des Thomasschlackenmehls zeigte sich derjenige des Trikalziumphosphats und des Algiers-Rohphosphats überlegen. Diese Beobachtung dürfte darauf hindeuten, dass das Phosphat in Thomasschlackenmehl an sich, also ohne die immer anwesenden Begleitsubstanzen betrachtet, erheblich löslicher ist als z.B. Trikalziumphosphat, dass aber die Löslichkeit in wässrigen Lösungen durch die begleitenden Alkalionen erniedrigt wird.