

De benaming „harde en zachte” fosfaten is aan het maalprocédé ontleend, dat aan de behandeling met zwavelzuur voorafgaat bij de fabricage van „superfosfaat”.

De fosfaatlagen, die de grondstof vormen voor dit proces, hebben overwegend een organogene oorsprong en zijn in hun habitus enigszins verschillend. Waarin die verschillen bestaan zal in dit artikel beschreven worden. Een duidelijke grens, waarboven men van „harde” en waar beneden men van „zachte” fosfaten kan spreken, is niet aan te geven. Wel kan men zeggen, dat de lagen in Algiers zachtere fosfaten leveren dan die in Marokko en deze weer zachter dan die in Florida, die weer zachter zijn dan de magmatische fosfaten b.v. uit Kola. Doch deze feiten definiëren de termen hard en zacht nog niet.

Omdat in de laatste tijd gemalen ruwe fosfaten voor zure gronden worden aanbevolen, komen de termen hard en zacht weer naar voren in landbouwkundige zin. Men tracht nl. door een chemische analyse een kenmerk te vinden voor de landbouwkundige werking met behoud van de termen hard en zacht.

De harde fosfaten zouden dan een geringer effect hebben dan de zachte. Wij zullen aantonen, dat men daarmee niet op de goede weg is.

Men is min of meer vergeten, dat de grondleggers van de kunstbesteding steeds naar voren hebben gebracht, dat de in water oplosbare voedingszouten de beste en vlugste werking hebben. Toen bleek, dat het zeer fijngemalen Thomasslakkenmeel, dat niet in water oplosbaar is, ondanks een hoog gehalte aan kalk en ondanks de aanwezig-

heid van ijzer, toch een bruikbare meststof was, heeft men naar een scheikundig kenmerk gezocht om dit feit te verklaren. Het is *Paul Wagner* geweest, die bij zijn proeven vond, dat die slakkenmelen, welke bij de behandeling met 2%-ig citroenzuur het hoogste percentage fosforzuur in oplossing brachten, ook de beste landbouwkundige werking vertoonden.

Dit materiaal-kenmerk geeft geen verklaring voor de werking in de grond. Men is door *Wagners* werk onder de suggestie gekomen, dat de zogenaamde oplosbaarheid in citroenzuur ook een kenmerk zou zijn voor de werking van het ruwe fosfaat, dat in water eveneens onoplosbaar is.

Schucht (1) zegt in zijn bekende boek „Die Fabrikation des Superphosphates” van 1926: „Gegen die Verwendung der 2%-igen Citronensäure als wertbestimmendes Lösungsmittel für Rohphosphate und Glühphosphate kann man mit Recht Bedenken haben. Die Methode ist in 1898 von *Wagner*, Darmstadt, lediglich für die Untersuchung des Thomasmehles empfohlen worden, da dieses am richtigsten den vegetativen Wirkungswert der Thomasmehlphosphorsäure zum Ausdruck brachte. Das dies für die Rohphosphate und Glühphosphate zutrifft, müsste erstens noch bewiesen werden.”

Deze uittaling van *Schucht* is nog even juist als 30 jaar geleden. Men kan zelfs nu verder gaan en opmerken, dat sedert *Wilhelmj* (2) in 1931 over „Die Ursachen der Wirkung des Thomasmehles” schreef, ook de zogenaamde oplosbaarheid in 2%-ig citroenzuur van slakkenmeel geen bepalend kenmerk voor het landbouwkundig effect is gebleken. Bepalend is de hydrolyseerbaar-

heid van Tetrafosfaat, dat in kristalvorm in de slak voorkomt en de hydrolyseerbaarheid van het Ca-silicaat, dat bij zeer hoge temperatuur en snelle afkoeling daarna is gevormd. Door deze hydrolyse (die in een milieu van koolzuurontwikkeling verloopt) ontstaat o.a. Calc. Monofosfaat, terwijl de door hydrolyse gevormde kalk het ijzer desactiveert. Daarbij komt, dat sporen colloïdaal SiO_2 de fosforzuur-opname stimuleren.

De kennis van dit laatste feit danken wij aan *Lemmermann* en de fundamentele onderzoekingen van *Gaarder* en *Grah Nielsen* (3). Hieruit blijkt, dat stoffen, die niet in water oplossen en toch als meststof werking hebben, in de grond veranderingen moeten ondergaan om de plantenvoedende bestanddelen in water oplosbaar te maken.

Hoe komt *Paul Wagner* nu aan het 2%-ige citroenzuur?

Hij ontdekte, dat die melen, welke een hoog gehalte hebben aan SiO_2 ook het best werken en het meeste PO_4 in oplossing brengen, wanneer ze met citroenzuur behandeld worden. Dit was oorzaak, dat de hoogovens zand in de gloeiende slak brachten, dat in de witgloeiende massa als boter smolt. Werd deze slak na afkoeling volgens *Hoyermann*

fijngemalen, dan werd het een beste meststof.

Men bepaalde toen, dat over een zeef van *Amandus Kahl* no 100 gezeefd, maar 10% daarop mag blijven liggen wil de stof aan de eisen van een goede werking voldoen.

Men besefte niet, dat deze eis op een ruwe empirie berust en men heeft daarom nooit een bepaald fractiespectrum aangegeven, hoewel men zeer goed wist, dat de zogenaamde oplosbaarheid, die eigenlijk een „aantastbaarheid” is, afhankelijk is van het aangeboden reactie-oppervlak, dus van het fijnheidsspectrum. Zonder veel kritiek is nu de „oplosbaarheid” in citroenzuur op de ruwe fosfaten toegepast.

Dat deze greep aanleiding geeft tot het ontstaan van geheel verkeerde voorstellingen en dus verwarring brengt, kunnen wij aan de hand van een paar recente publikaties aantonen; het gaat om de artikelen van *Hofmann* en *Mager* (4) en van *Gisiger* en *Pulver* (5).

De eersten schudden de ruwe fosfaten in 500 cc 2%-ig citroenzuur gedurende een half uur. Gebruiken zij niet 5 gram maar 3 of 1 gram, dan krijgen zij verschillende cijfers. Uit hun tabel nemen wij twee sprekende voorbeelden.

Tabel 1

a. opgelost in % van het totaal aanwezige P_2O_5 (citraenzuur)			
	1 gram	3 gram	5 gram
Rhenofos zacht	78.20	50.28	38.11%
Hardrock hard	65.07	34.14	20.70%
b. als a doch in 2%-ig mierenzuur.			
Rhenofos zacht	100.—	92.86	73.50%
Hardrock hard	69.10	25.67	23.14%
c. opgelost in grammen omgerekend op resp. 1, 3 en 5 gr. P_2O_5 ¹⁾ (citraenzuur)			
Rhenofos zacht	0.782	1.5084	1.9055 gram
Hardrock hard	0.651	1.0242	1.0350 gram
d. opgelost in grammen omgerekend op resp. 1. 3 en 5 gram P_2O_5 ¹⁾ (mierenzuur)			
Rhenofos zacht	1.000	2.7858	3.6950 gram
Hardrock hard	0.691	0.7691	1.1570 gram

¹⁾ voor het gemak hebben wij de grammen opgelost P_2O_5 op resp. 1, 3 en 5 gram P_2O_5 omgerekend, daar de gehalten aan totaal P_2O_5 niet bij alle fosfaten is vermeld. Zie ook tabel 2.

Nog merkwaardiger cijfers verkrijgt men, wanneer men de uitvoeriger proeven van *Gisiger* en *Pulver* in tabel brengt.

Tabel 2

a. opgelost in % van het totaal aanwezige P_2O_5							
	10 gram	5 gram	3 gram	2 gram	1,5 gram	1 gram	0,5 gram
Algiers	22.4	41.0	60.1	77.1	88.3	96.—	99.9%
Kola	6.9	8.7	11.1	14.3	16.4	18.9	23.0%

b. opgelost in grammen omgerekend op resp. 10, 5, 3, 2, 1½, 1 en ½ gram P_2O_5							
	10	5	3	2	1½	1 en ½	P_2O_5
Algiers	2.240	2.050	1.803	1.542	1.324	0.883	0.495 gram
Kola	0.690	0.435	0.351	0.286	0.246	0.189	0.115 gram

Bovenstaande cijfers hebben betrekking op de extracties met 500 cc 2%-ig citroenzuur. Degeen, die deze cijfers aandachtig bekijkt staat voor wonderlijke verschijnselen.

B.v. uit Tabel 1. Daar wordt o.a. 1 gram P_2O_5 in Rhenofos aangeboden, waarvan 782 mgr. in oplossing komt. Biedt men aan dezelfde vlocistof 3 gram aan, dan gaat er 1.5084 gram in oplossing en bij aanbieding van 5 gram 1.9055 gram. Waarom lost bij het aanbod van 1 gram niet alles op?

Hier ontstaat verwarring en heeft degene, die voor die zonderlinge uitkomsten staat, behoefte aan opheldering. De oorzaak van de verwarring ligt in het feit, dat in de chemie het begrip „oplossen” zowel voor het fysicische in oplossing gaan van b.v. zout en suiker in water, als voor het in oplossing brengen door chemische omzettingen, geldt.

En de laatste processen zijn zeer gecompliceerd, omdat de omzettingen producten een rol mee gaan spelen. Is het begrip „oplos-

sen” in de chemie hanteerbaar, voor de landbouw-scheikunde geeft het aanleiding tot het niet uitéénhouden van de dubbele betekenis.

Dat de cijfers voor de diverse organische zuren zeer verschillend uitvallen, is voor de chemicus vanzelfsprekend. Maar wanneer men in die verschillen tracht correlaties te vinden in de werking van het product op het land, dan vraagt men zich af of het niet tijd wordt om eens dieper op dit streven in te gaan.

Daarom wensen wij nog eens de cijfers te beschouwen uit het werk van *Hofmann* en *Magcr* (4). Wij hebben de hoeveelheden in oplossing gekomen P_2O_5 uit hun procentcijfers berekend bij diverse fosfaten wanneer ze 5 gram of 3 gram stof behandelen met 500 cc. 2%-ig mierenzuur en met 2%-ig citroenzuur en nemen dan voor het gemak een omrekening aan op resp. 5 en 3 gram P_2O_5 . Zoals gezegd verandert dit niets aan de verhouding der cijfers.

Tabel 3

	mierenzuur		citraenzuur	
	5 gram	3 gram	5 gram	3 gram
Gafsa	4.080	2.877	2.240	2.007
Kalaa Djerda	2.915	2.442	1.485	—,—
Pebble	1.070	0.969	1.050	0.951
Algiers	3.730	2.712	2.050	1.803
Algiers O.	3.060	2.322	1.740	1.545
Marokko	2.465	2.076	1.450	1.290
Kola	0.395	0.390	0.435	0.351

	b. de verhouding 5:3 gram		c. de verhouding mierenzuur: citroenzuur	
	mierenzuur	citroenzuur	bij 5 gram	bij 3 gram
Gafsa	1.420	1.118	1.83	1.25
Kalaa Djerda	1.195	—	1.96	—
Pebble	1.105	1.100	1.02	1.02
Algiers	1.340	1.120	1.82	1.51
Algiers O.	1.320	1.130	1.76	1.51
Marokko	1.190	1.120	1.70	1.61
Kola	1.010	1.124	1.76	1.13

Uit het feit, dat uit 5 gram stof met 500 cc. 2%-ig zuur meer fosforzuur in oplossing komt dan uit 3 gram, wanneer men een half uur schudt, zou men de oorzaak kunnen zoeken in het aangeboden reactie-oppervlak en daarbij een tijdsfactor aanwezig achten.

Beziat men de cijfers in de groep b. dan blijkt, dat in de kolom „mierenzuur” de cijfers onregelmatiger bij de diverse monsters uitvallen dan in kolom „citroenzuur”. Er hebben dus bijverschijnselen plaats.

Beziat men de groep c. waar de verhouding der mierenzuur- en citroencijfers zijn uitgerekend, dan blijkt, dat in de kolom „5 gram” alleen Pebble laag ligt en in de kolom „3 gram” Gafsa, Pebble en Kola lager zijn dan de Algiers- en de Marokkomonsters. Kan men uit deze cijfers een hardheidsverschil aflezen? Dit toch was de bedoeling om door zogenaamde oplosbaarheidsgetallen een verschil af te lezen, dat aan zou kunnen tonen, dat harde fosfaten een geringer waarde hebben dan de zachte. De Zwitserse zowel als de Beierse onderzoekers menen nu in mierenzuur een beter oplosmiddel te leren kennen, dan in citroenzuur; mierenzuur lost meer op!

Dat mierenzuur meer fosforzuur in oplossing brengt is een feit, doch vóór wij gaan onderzoeken wat dit landbouwkundig betekent, dienen wij eerst in het reine te komen met het begrip „oplosbaarheid”.

Wil men het begrip oplosbaarheid behouden, dan moet men begrijpen, dat in deze materie het een „oplosbaarheid met condities” is.

Degeen, die bij het vernemen van de term oplosbaarheid overwegend denkt aan de

physische betekenis, en dat doet de bemestingsdeskundige, zal allerlei bedenkingen kunnen aanvoeren tegen dit zwevende begrip „oplosbaarheid”, zoals de cijfers der vorige tabellen demonstreren. Hij zal allicht opmerken, dat tenslotte alle fosfaat in verdunde zuren oplost, wanneer men de extractie maar herhaalt en niet bij een conventionele afspraak blijft steken. Nog moeilijker wordt het voor hem wanneer de chemicus met oplosmiddelen als citroenzuur en andere zuren gaat werken en processen laat verlopen, die geen enkele overeenkomst hebben met hetgeen in de grond gebeurt.

In de eerste plaats moet men als men over natuurlijke fosfaten spreekt, weten met welke stoffen men te maken heeft. Heeft men met mengsels te maken of met conglomeraten? Met grote harde kristallen of met micro-materiaal?

De natuurlijke gemalen fosfaten, die op de West-Europese markt als meststof verschijnen zijn overwegend van organogene vorm. De fosfaatlagen zijn ontstaan uit skeletresten van dieren en uit de mineralisatie van lichaamseiwitten en andere fosfaathoudende organische resten. Er zou over het ontstaan meer te zeggen zijn, doch dit hoort niet thuis in dit artikel. De afzettingen hebben plaats gehad in ondiepe zeeën onder de verrottende planktonvelden, die vissenkervhoven worden.

In vleermuizengrotten en op de vogeleilanden liggen de bovengrondse resten, die veel fosfaat bevatten en guano's worden genoemd. De kropolieten zijn de fossiele excrementen van grote dieren.

De magmatische vormen zoals die van het

Kola-apatiet, zijn duidelijk vrijwel onge-
stoord kristallijn gevormd uit het magma.
Wel komen ze *gemengd* met andere ge-
steenten voor, doch dit mengsel kan ge-
makkelijk door flottatie gescheiden worden,
zodat men een hoogprocentig product
krijgt.

De organogene fosfaten kan men wel door
flottatie van de grove tussenmengsels ont-
doen, maar hoog-procentige producten
zijn daar niet boven een bepaalde grens af
te zonderen.

Hoe zitten die organogene fosfaten nu in
elkaar? De kennis hiervan hebben wij aan
Alaschewski te danken (6).

De uitkomsten van dit onderzoek zijn in
1937 op een internationale conferentie van
de superfosfaat-fabrikanten medegedeeld.
Gelukkig bestaat daar een verslag van. In
druk is dit uiterst belangrijke onderzoek
niet verschenen. *Alaschewski* heeft het mi-
croscopisch onderzoek opnieuw ter hand
genomen en vooral in gepolariseerd licht
gewerkt. Daardoor is het hem gelukt om
de componenten en hun doordringing te
onderscheiden en de verhoudingen te schat-
ten. Hij vindt dan, dat alleen de magma-
tische apatieten een homogene micro-
kristalstructuur bezitten. Al naar de flotta-
tie goed doorgevoerd is, vindt hij bijmen-
ging van nephelien, titaniet, biotiet, aegirien
en koolzure kalk. Ook enkele zeldzame in-
mengingen, maar die zijn voor ons niet van
belang op dit moment.

Bij ons eigen onderzoek in de binoculair
microscop en in gepolariseerd licht kunnen
wij alles wat *Alaschewski* heeft vastgelegd

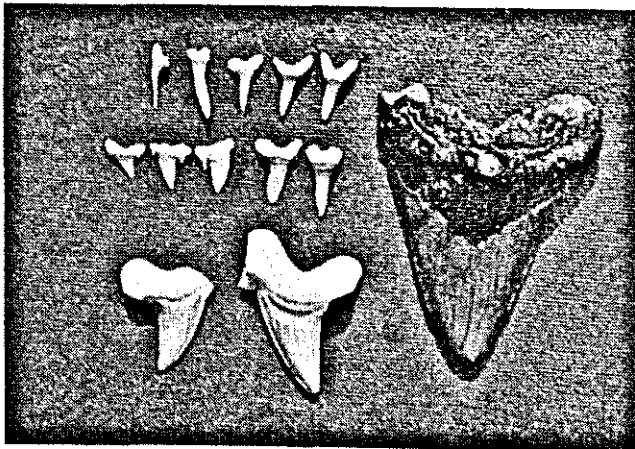
bevestigen. Zo is het Kola-apatiet met één
oogopslag in het binoculair bij matige ver-
groting, van alle andere fosfaten waarmede
wij te maken hebben, te onderscheiden.
Hiervoor hebben wij geen chemische me-
thode nodig. Men ziet de hexagonale kris-
tallen en de eigenaardige scheurtjes enz.,
allemaal verschijnselen, die bij de organo-
gene afzettingen niet voorkomen.

Deze hebben een geheel andere structuur,
amorph, ronde en afgeronde korrels van
witte, gele en bruine kleur en met over-
gangstinten. *Alaschewski* noemt deze vorm
de overgang van gel (colloidaal) naar micro-
kristallijne structuur, waarin de micro-
kristallen in hoofdzaak apatiet zijn¹⁾.

De Florida-fosfaten noemt hij: conglome-
raten van „Phosphated Lime” met een
micro-waaivormig begin van kristallisa-
tie. Bij de Noord-Afrikaanse fosfaten vindt
hij „regular granules” en sommige grotere
brokjes. Deze geven bij sterke vergroting
ook weer een conglomeraat te zien van
micro- en cryptokristallijne structuur van
apatieten en bijmengsels. Daarbij resten van
zeedieren en zee-organismen. De apatiet-
vorming noemt hij terecht secundair.

Hij wijst er op, dat recente kreeftachtige
dieren in hun schaal 6 à 7% tricalciumfos-
faat bevatten en de fossiele trilobiet het tot
16 à 17% brengt. Aan deze dieren geeft hij
een groot aandeel aan de fosfaatophoping.
Deze grondige onderzoeker komt tot de
overtuigende conclusie, dat men scherp

¹⁾ Wanneer wij van apatiet spreken is in het
midden gelaten of van hydroxyl- of fluor-apatiet
sprake is.



*Haaietanden, grote en kleine,
aangetroffen in de natuurlijke
fosfaatlagen. De herkomst van
de ruwe fosfaten wijst op reus-
achtige vissenkerkhoven.
Alleen de haaietand kan de
„millennia” trotseren.*

moet onderscheiden tussen „mineral apatite” en de secundaire sedimentaire organogene fosfaten, die echte „conglomeraten” zijn.

Wij kunnen zijn resultaten volkomen bevestigen en sedert wij zelf de microscoop ter hand genomen hebben en verder microchemische reacties hebben uitgevoerd, moet men zich er over verwonderen, dat in geen enkel boek over fosfaten van deze feiten melding wordt gemaakt.

Zelfs roert het uitnemende boek van *Sansfourche* over „Les engrais phosphatés” (7) dit fundamentele onderwerp niet aan, hoewel hij *Alaschewski* noemt.

Zoals gezegd, is het minerale apatiet onmiddellijk door de kristalstructuur te onderkennen. Vooral de scherpe breuk van het gemalen Kola-apatiet uit de handel, heeft het typische kenmerk van harde kristallen. Dat deze door zuren moeilijk en

door verdunde zuren uiterst langzaam aangetast worden, is bij het micro-chemische onderzoek ook een sprekend kenmerk.

Dit is niet te verwonderen bij een kristal met de hardheid 5 en het s.g. van 3.15. Behandelen wij 1 gram Kolafosfaat met 100 cc. HCl van 10%, dan is de fractie van 250 tot 175 mikron bij 90° C. en schudden in 50 minuten opgelost en de fractie van 105 tot 75 mikron in 20 min. Schudt men 1 gram van de fractie 250 tot 175 met 100 cc. 2%-ig citroenzuur, dan lost 2.3 mgr. P_2O_5 op en bij de fijne fractie tot 105 - 75 mikron 6.3 mgr.

Belangrijk is nu het onderzoek der sedimentaire secundaire fosfaten, waarvan wij alleen die van het Algiersfosfaat en van Pebble zullen beschrijven. Beide monsters ontvingen wij resp. van Veghel en van Vlaardingen; zij waren gemalen in fabrieksfijnheid en hadden het volgende spectrum:

Tabel 4

	Algiers	4.75%	Pebble	4.85%
> 250 mikron				
250—175 „	„	33.95%	„	33.40%
175—150 „	„	12.93%	„	8.60%
150—125 „	„	19.70%	„	14.00%
125—105 „	„	10.10%	„	6.50%
105— 75 „	„	10.20%	„	17.20%
75— 50 „	„	5.90%	„	12.40%
< 50 „	„	2.70%	„	3.80%

Beide monsters hebben de juiste fijnheid voor de behandeling met zwavelzuur en zullen waarschijnlijk niet klonteren.

Algiers

De eerste 5 fracties tot en met 125 mikron bestaan uit eivormige korrels, die op gekleurde miereneieren gelijken. Dit zijn de regular granules van *Alaschewski*. Wij hebben ze „eitjes” genoemd; men zou ze ook micro-pebbles kunnen heten. De eitjes zijn of wit of licht-geel of bruin. Daarop kleven fijne deeltjes. Behandelt men die in een druppel met 0.2 n HCl, dan ontwikkelen ze stormachtig koolzuur en vallen er velen

uiteén. Achter blijft micro- en cryptokristallijn materiaal en gelei-achtige vlokjes. Van deze blijven er velen onaangetast, hoewel er nog verdund HCl aanwezig is. Voegt men sterk zoutzuur toe, dan begint de koolzuurontwikkeling opnieuw en gaat de gehele inhoud van de vlok in oplossing, vooral het ijzer. Achter blijft een weinig fijn kwarts en wat amorph kiezelzuur. Men krijgt de indruk, dat enkele eitjes een laag hebben van beschermend kiezelzuur, waardoorheen verdund HCl niet kan doordringen, wel het sterke zuur. Bij de afmeting van 105 mikron zijn de witte eitjes ver in de meerderheid. Deze geven gemakkelijker koolzuur af wanneer 0.2 n HCl is opgedruppeld. Na de koolzuurontwikkeling

blijven doorzichtige colloïdale eitjes achter, die op kikkerdril gelijken.

Daarin vindt men dan bij een sterke vergroting micro-kristallen, die waaivormig georiënteerd zijn (zie *Alaschewski*).

Men krijgt de indruk, dat de fijne fracties wat rijker zijn aan Ca-carbonaat. Om na te gaan hoe nu het gedrag is tegenover citroenzuur hebben wij twee fracties onderzocht, nl. die van 250-175 en van 105-75 mikron. Deze bevatten aan totaal P_2O_5 resp. 29.1% en 27.5%, getallen die een geringe dishomogeniteit aantonen.

Volgens de Nederlandse officiële behandeling van 2.5 gram met 300 cc. citroenzuur van 2% gedurende een half uur geschud, gingen resp. 16.4% en 34.2% in oplossing. Een duidelijk bewijs voor de invloed van de fijnheid van het materiaal. Werd de zogenaamde onoplosbare rest nogmaals met 2%-ig citroenzuur geschud, dan werden 20 resp. 28.4% van het fosforzuur opgelost. De derde extractie van de dan overblijvende rest gaf in de oplossing 31% resp. 30.9% in de oplossing. In totaal werden dus 67.4% en 93.5% opgelost.

Wij hebben van elke extractie de zogenaamde onoplosbare rest microscopisch onderzocht, zodat wij de wijze van oplossing hebben kunnen nagaan. Bij de eerste extractie worden alle klevende kleine delen weggenomen en dan worden de eitjes mooi afgerond en tegelijk weker van structuur. Dan kan men de eitjes, die eerst wat hard waren, goed samendrukken. In die samengedrukte toestand leveren ze met 0.2 n HCl vlot koolzuur en laten dan kikkerdril achter dat bij sterke vergroting micro-kristallen van apatiet blijkt te bevatten. Weinige eitjes bieden aan de behandeling met verdund zoutzuur weerstand, maar deze worden wél met sterk HCl aangetast.

Die eitjes laten een doorschijnend uitgezet eitje van gelei-structuur achter. De rest na de tweede extractie gedraagt zich precies zo, evenals de rest na de derde extractie. Bij elke extractie worden de eitjes kleiner.

Kookt men met citroenzuur van 2% en houdt men de temperatuur gedurende een 6-tal uren op 90° C., dan wordt het gedrag der beide fracties vrijwel gelijk; de kleine fractie behoudt een kleine voorsprong. Wij vinden:

Tabel 5

	fr. 250-175	fr. 105-75
1e extr.	38 %	41.7%
2e extr.	35.8%	41.8%
rest	26.3%	16.5%

Uit de cijfers blijkt, dat de temperatuur de oplossingsreactie versnelt en de verschillen tussen grof en klein verkleint.

Ook hier blijkt, dat het begrip „oplosbaarheid” gecompliceerd is en van enige voorwaarden afhankelijk en daardoor variabel. Het microscopisch onderzoek brengt aan het licht, dat de eitjes op dezelfde manier worden aangetast, alleen is er een kwantitatieve versnelling opgetreden.

Alle Noord-Afrikaanse fosfaten gedragen zich als het fosfaat uit Algiers. Alleen zijn de snelheden van oplossing andere en ziet men hoe verdunde zuren, vooral bij het Marokko-fosfaat, langzamer door de silicaatlaagjes heen diffunderen. De Tunesische fosfaten waarover wij beschikken, staan in hun gedrag tegenover de verdunde zuren tussenin. Wij mogen echter niet generaliseren, omdat in de diverse vindplaatsen, zelfs op korte afstand, verschillen in dit opzicht zich voordoen.

De Florida-fosfaten zijn iets compacter in structuur, maar in wezen volkomen gelijk aan de besproken Noord-Afrikaanse fosfaten. Deze hebben ook een eitjes-vorm en worden door sterk zoutzuur vlot aangetast met achterlating van mooie doorzichtige kiezelzuurresten, die weer de vorm van een eitje hebben van iets groter afmeting dan de oorspronkelijke korrel.

Alaschewski vindt in het Florida-fosfaat veel overeenkomst met het Curaçao-fosfaat, dat meer hydroxyl-apatiet schijnt te bevatten, maar alles in micro- of cryptokristallijne vorm.

Hij noemt deze habitus „a phosphated lime, which is on the point of changing into a secondary apatite in the form of veins and stringshaped formations”. Boeiend is het een Pebble of hardrock eitje onder de microscoop (binoculair bij opvallend licht) te beschouwen bij inwerking van 0.2 n HCl in

de zogenaamde onoplosbare rest na eerste behandeling met citroenzuur. Men ziet dan het koolzuur in de micro-pebbles uit de deeltjes schieten, terwijl gasbellen aan het deeltje kleven en dit naar de top van de druppel lichten. Heel langzaam dringt dan het zuur in de geleiachtige rest door en er blijft een doorzichtig „eitje” achter, dat zich aan de oppervlakte van de druppel blijft hechten.

Wanneer er sprake is van een moeilijke aantastbaarheid moet de oorzaak niet gezocht worden in de harde structuur van het fosfaat, maar in de moeilijke bereikbaarheid van de mikrokristallen of de cryptokristallijne deeltjes door de micro-omhulling der belemmerende silicaten. Alleen bij de magmatische of zuiver kristallijne vorm van het apatiet heeft men met de hardheid te maken en het geringere reactie-oppervlak.

Gisiger en *Pulver* hebben *Imhof* verzocht om electronen-microscopische opnamen van hun fosfaten te maken. Deze vindt voor de

sediment-fosfaten deeltjes ter grootte van 10^{-3} tot 10^{-2} cm., hetgeen cryptokristallijne maten zijn. Bij het gemalen fosfaat wordt de deeltjergrootte op 10^{-3} tot 10^{-4} gemeten, hetgeen fijne kristallen zijn. Wij vonden bij het gemalen (gefloteerde) Kola-fosfaat maten van 5 tot 20 mikron, hetgeen van de maling afhangt. Hoe de Zwitsers de preparaten voorbereid hebben vermelden zij niet, doch de gevonden waarden stemmen zeer goed overeen met die van *Alaschewski* en de onze. Helaas zeggen zij niets over de nevenbestanddelen, waarover *Alaschewski* zo uitvoerig is. Wel geven zij totaal-analysen en daaruit blijkt, dat zij de ijzer- en aluminiumverbindingen met kiezelzuur als geheel, niet over het hoofd hebben gezien. Nochtans behandelen zij het probleem alsof zij met mengsels te doen hebben, waarin de fosfaten een zelfstandige ongehinderde rol spelen en komen niet op het idee van echte conglomeraten.

TWEEDE DEEL

In de aanvang van de kunstmestperiode heeft men de ruwe fosfaten niet voor bemestingsdoeleinden gebruikt. Zij bleven achter bij die, welke in water oplosbaar waren gemaakt en ook bij de guanofosfaten, die ammoniakverbindingen en veel organische stof bevatten. Toen de guano's armer werden aan ammoniak-stikstof en rijker aan fosfaten, is men deze met zwavelzuur gaan ontsluiten en verhandelde men „opgeloste” guano's, die voortreffelijke diensten be-
wezen.

Het is het veen-proefstation te Bremen geweest, dat op de zure veengronden het gebruik van ruwe fosfaten aanbeval. Het adviseerde een matige bekalking en verder gebruik van het ruwe fosfaat, dat evenwel fijn gemalen moest zijn. In de latere jaren is men ook dit ruwe gemalen materiaal voor andere zure gronden gaan aanbevelen. Of het aanbeveling verdient zulke gronden zuur te laten en niet te bekalken is een vraag,

die velen ontkenkend zullen beantwoorden (zie *Cooke* (12)). Dat het niettemin gebeurt, bewijzen de adviezen voor onze noordelijke veenkoloniale- en zandgronden. Men vreest de aardappelschurft, die op bekalkte humusgronden een verschijnsel is, dat men tot nogtoe meent te moeten bestrijden door de grond zuur te laten.

De voorstanders van deze opvatting hebben de neiging om bij het gebruik van ruwe fosfaten, vanwege de prijs, onderscheid te maken tussen het ruwe materiaal van diverse herkomst.

En zo trachten zij door een laboratorium-proef die verschillen te karakteriseren, daarbij als controle de potproef gebruikend.

Dit klinkt erg eenvoudig, maar dit is het niet, want men moet rekening houden met enkele fundamentele factoren, die de werking van het gemalen ruwe fosfaat in de grond beïnvloeden.

Doet men dit niet dan worden de uitkomsten betwistbaar.

Behalve de factor „zure grond” heeft men met de volgende punten te maken:

1. De verdeling van het fosfaat in de grond met inbegrip van de verdelingsmogelijkheid, die weer afhangt van de fijnheid van het materiaal en de *structuur van de grond*.
2. De aan- of afwezigheid van storende invloed van mobiele ijzer- en aluminiumverbindingen. Juist zure gronden bevatten die en dan wordt oplosbaar fosfaat gefixeerd. Dit is een belangrijk punt, waar helaas zelden rekening mee gehouden wordt.
3. De nevenbemesting, die gunstig en ongunstig werkende bestanddelen kan aanbrengen. Physiologisch-alkalische zouten blokkeren het fosfaat-ion in de wortelomtrek. Physiologisch-zure meststoffen kunnen het bevorderen mits de zuurgraad van het milieu niet te hoog wordt.
4. De biologische activiteit van de grond, die organische resten bevat, welke gemineraliseerd worden, slaat belangrijke hoeveelheden organisch fosfaat op, dat zeer bevorderend op de fosfaat-fysiologie van de plant werkt.
5. Het gewas zelf beslist mede. Zeer gevoelig voor een vlotte levering zijn b.v. bieten, mais en aardappelen in de eerste ontwikkeling. Verder gerst, spinazie, tomaten en vlas, terwijl haver het lang bij een matige toevoer uithoudt.

Prianischnikov (8) vond bij zijn onderzoek van de Russische ruwe fosfaten, dat deze bij gelijktijdige aanwending van zwavelzure ammoniak onder bepaalde omstandigheden zeer behoorlijk konden werken. Daarvoor is een grond nodig, die biologisch actief is en de ammoniak vlot nitrificeert. Zure gronden doen het dus niet.

Hudig en Meyer (9) toonden aan, dat in zandculturen (potten) het fysiologisch zwakzure ammoniaknitraat de ruwe fosfaten aantast en voor de plant toegankelijk maakt. Het alkalische natriumnitraat sluit de toevoer af. Bij een onderzoek voor de ENCK, uitgevoerd om de waarde van het zogenaamde Italiaanse tetrafosfaat vast te stellen, vonden zij, dat ruwe fosfaten hun betekenis

als plantenvoedende stof verliezen, wanneer niet de wortelomtrek zwak-zuur gehouden kan worden, d.w.z., dat in de zandcultuur, waar terwille van een vlotte groei natriumnitraat nodig is, ruwe fosfaten niet gebruikt kunnen worden, maar het allerbest het calc. monofosfaat en dan het bifosfaat.

Bij die proeven werd de ontdekking gedaan, dat vers *geprecipiteerd* calc. trifosfaat, zowel bij het gebruik van amm.nitraat als bij het gebruik van natriumnitraat, evengoed werkt als het monofosfaat. Dit wordt dan bereikt door een uiterst fijne verdeling, die in een zand-potcultuur mogelijk is. Deze uitkomst bewijst, dat op kalkrijke gronden, waar het monocalciumfosfaat is aangewend en het door Ca-opname in tri-fosfaat is neergeslagen, de werking ook bij chilisalpeter perfect blijft, hetgeen men al lang in de praktijk ondervonden had.

Waarom gebeurt dit bij aanwending van het ruwe fosfaat niet? Deze vraag was o.m. aanleiding voor *Dr. Leyenaar* (9) het probleem der fijnheid bij ruwe fosfaten te onderzoeken. Hij kwam tot de belangrijke ontdekking, dat zelfs bij ideale menging in zandculturen de fijnste fractie van Algiersfosfaat, die kleiner is dan 10 mikron, minder bemestingseffect heeft dan b.v. die van 50-30 mikron.

Fijn materiaal beneden die maat geeft aanleiding tot „vlokken”, dat dus niet opgeheven kan worden door ideale menging. En dat kan bij vers geprecipiteerd tertiair Ca-fosfaat blijkbaar wel.

Waar men dus het fijne ruwe fosfaat bij ideale menging met het zand al niet homogeen mengen kan, is dit in de gewone praktijk met grovere fracties onmogelijk.

Men kan op een vrij gelijk veld de vlokking waarnemen tussen de kluiten en kluitjes, zodat daar ophopingen ontstaan, die bij vochtig-worden samenballen (zie foto). Omdat het ruwe fosfaat niet in water oplosbaar is, kan men niet op diffusie rekenen; de samenballingen blijven lang bestaan. Beschouwt men dit nu in het licht van hetgeen hier medegedeeld is over ruwe fosfaten, dan kan men tegen de recente potproeven van *Gisiger en Pulver* en ook tegen die van *Rowaan* en de *Kleermaeker* (10) de volgende bedenkingen aanvoeren:



Ongelijkmatige verdeling van een stof-fijn in water onoplosbaar fosfaat op een kluitige klei. Samenballen na vochtig weer.

De proeven van Gisiger en Pulver

1. Zij werken met een zure zandige zavel met 2.1% org. stof; het bufferend vermogen geven zij niet op en ook niet of in deze grond mobiel ijzer voorkomt.
2. Over de nevenbemesting wordt niet gesproken. Wij weten dus niet of zuur dan wel alkalisch bemest is.
3. Zij maken in 1954 een vergelijking met het secundaire Ca-fosfaat en in 1955 met thomasslakkenmeel. De eerste keer met 1 gr. P_2O_5 per pot, de tweede maal met 0.7 gr. Zij sporen niet de maximum productie-capaciteit van de grond op b.v. door bekalving en bemesting met superfosfaat en chilisalpeter.
4. Zij werken met haver als proefgewas, dat het minst geschikte gewas is. (Een fout, die velen begaan en die wij ook vroeger begaan hebben).
5. In verband met punt 3 kan vermeld worden, dat in 1954 de maximum oogst 152.6 gr. bedraagt met het sec. fosfaat en 140.2 met Gafsa; in 1955 wordt bij nieuwe vulling met dezelfde grond en met slakkenmeel 117.8 gr. droge stof geproduceerd en met Gafsa 106 gr. Over de oorzaken van die ongelijke opbrengsten wordt niet gesproken.

Op zichzelf zijn de proeven belangrijk, omdat zij bewijzen, dat onder dezelfde (niet

vermelde) omstandigheden de diverse fosfaten een verschillend effect vertonen bij de late aanwending.

De laagste opbrengsten worden inderdaad verkregen bij die fosfaten, waarvan bij de citroenzuurbehandeling ook de laagste hoeveelheden fosforzuur in oplossing komen. Maar . . . dit feit is niet voldoende om hieruit een algemeen geldend landbouwkundig kenmerk met een bepaald grensgetal af te leiden. Het kan als een voor het materiaal geldend globaal kenmerk gelden, maar meer niet.

Daarbij komt, dat de Zwitsers met een gezeefd materiaal werken dat kleiner is dan 50 mikron. In de praktijk geldt de eis, dat de stof 90% moet bevatten, die de zeef van 170 mikron passeert.

Bij deze eis is geen eis voor het totale spectrum gemaakt. Ergo heeft het Zwitserse onderzoek beperkte betekenis.

Hoffmann en Mager maken een opmerking wanneer zij spreken over vegetatie-proeven. „Um aber auf diese Weise ein Urteil über die Wirkung der Rohfosfate zu erhalten benötigt man mehrere Jahre”.

De proeven van Rouaan en de Kleermacker (10)

Deze onderzoekets werken met twee gronden. De ene is een kleiveen, de tweede een humeuze zandgrond. Zure kleivenen, die wij goed kennen, bevatten steeds een hoog

fixatievermogen voor het oplosbare fosfaat. Het is dus in dit geval een bijzondere grond geweest, die geen algemene kenmerken heeft. Noch van deze grond noch van de andere worden bijzondere gegevens verstrekt, die nodig zijn voor de beoordeling van het effect van het gebruikte fosfaat. Van de nevenbemesting wordt met geen woord gesproken. Zij gebruiken een fosfaat-trappenbemesting van resp. 50, 150, 300 en 600 kg P_2O_5 per ha.

De absolute opbrengsten geven zij niet op. Alleen maar relatieve opbrengsten van de haverkorrel gemiddeld over alle trappen, „wegens de vrijonregelmatige uitkomsten”. De Kola-oogsten zijn op 100 gesteld; super brengt het op 130, thomasmeel op 137 en Gafsa op 144. Daaruit lezen wij af, dat de gronden een overmatige behoefte aan neutralisatie van de zure gebufferde H-ionen hebben.

Is dit nu normaal? Was hier niet beslissend de landbouwkundige eis tot het behalen van de hoogste opbrengst door het bekalen om de zure H-ionen weg te nemen en het ijzer in de humaatvorm te demobiliseren?

Wat betekent het dan, wanneer men de zogenaamde oplosbaarheid in citroenzuur en in mierenzuur bepaalt volgens een conventionele greep, waarvan men de ratio niet kent? Wij geven die zogenaamde oplosbaarheden hier in een tabel weer.

Tabel 6

	P_2O_5 opgelost na $\frac{1}{2}$ uur schudden in 300 cc zuur van 2%. Gebruikt werd $2\frac{1}{2}$ gram stof.	
	citroenzuur	mierenzuur
Marokko-Kourigha	29 %	44 %
Algiers	35 %	62 %
Gafsa Tunis	35 %	61 %
Gafsa Rheno Tunis	41 %	77 %
Kalaa Djerda Tunis	20 %	41 %
Kola	5 %	6 %
Curaçao	23 %	41 %
Pebble-Florida	16 %	17 %

Ook hier geeft mierenzuur meer fosforzuur in de oplossing. Het treft, dat van Tunis drie vindplaatsen vertegenwoordigd zijn, die verschillende cijfers te zien geven. Voor

Rheno, dat zeer fijngemalen Tunis-fosfaat is, is dit direct begrijpelijk. Voor beide andere monsters zeer aannemelijk, omdat de fosfaatkenmers herhaaldelijk erop gewezen

hebben, dat zelfs op korte afstanden in de mijnen die verschillen voorkomen.

Om nog eens te wijzen op de betekenis van

de fijnheid is het goed *Leyenaar's* (11) onderzoek aan te halen. Bij de diverse fracties vindt hij de oplossingscijfers voor citroenzuur, die in tabel 7 zijn genoteerd.

Tabel 7

P ₂ O ₅ opgelost na 1/2 uur schudden van 5 gram in 500 cc citroenzuur van 2%		
fr. 0	1000—500 mikron	22.90%
„ 1	500—100 „	31.67%
„ 2	100— 75 „	37.95%
„ 3	75— 50 „	39.93%
„ 4	50— 30 „	45.25%
„ 5	30— 10 „	48.50%
„ 6	< 10 „	50.24%

Vergelijkt men nu deze cijfers met de opbrengsten van de zomerrogge (van de totaalopbrengst aan de droge stof) en plaatst men er de P₂O₅-gehalten naast van de droge

stof, dan krijgt men een beeld van hetgeen de plant met het aangeboden fosforzuur heeft gedaan.

Tabel 8

De relatieve opbrengst aan droge stof bij zomerrogge met de hoge opbrengst van de 4e fractie is op 100 gesteld. Die met het bi-fosfaat was slechts een paar procent hoger. De stikstof werd in de vorm van salpeterzure ammoniak gegeven. In de vierde kolom is het gehalte aan P₂O₅ van de oogst aangegeven.

fr. 0	1000—500 mikron	39.5%	0.166% P ₂ O ₅
„ 1	500—100 „	80.5%	0.208% „
„ 2	100— 75 „	94.5%	0.274% „
„ 3	75— 50 „	97.2%	0.273% „
„ 4	50— 30 „	100.-%	0.357% „
„ 5	30— 10 „	97.2%	0.299% „
„ 6	< 10	98.5%	0.285% „

Het is duidelijk, dat bij de *ideale menging* de 4e fractie het wint; vooral in het gehalte aan fosforzuur van de plant. Hier was dus het fosforzuur het gemakkelijkst in de omloop gekomen.

Verder ziet men, dat deze uitkomsten *niet* parallel gaan met de zogenaamde oplosbaarheid in 2%-ig citroenzuur.

Dat in dit betoog de serie met de stikstofbemesting met natriumnitrat buiten beschouwing is gebleven vindt oorzaak in het feit, dat die serie door de physiologisch alkalische bemesting tot een misoogst werd ge-

bracht. Het mono-fosfaat en het bi-fosfaat geven opbrengsten die 8% hoger liggen dan de 4e fractie van het Algiers-fosfaat bij behandeling met het zwak zure ammoniumnitrat.

Landbouwkundig gezien moet men dus ook bij de zandculturen eerst zoeken naar het hoogst mogelijke, voordat men gaat praten over de ruwe fosfaten.

Dit is dan ook het zeer zwakke punt van de hier aangehaalde potproeven, die met grond genomen zijn.

Tegen de onderscheiding in harde en zachte fosfaten bestaan landbouwkundig gezien duidelijke bezwaren. Er is in werkelijkheid maar één hard fosfaat nl. Kolafosfaat van magmatische oorsprong. Dit fosfaat is in de binoculair-microscop en bij matige vergroting bij opvallend licht onmiddellijk te kennen. Daarvoor is geen ingewikkelde chemische bepaling nodig.

De sedimentaire secundaire fosfaten bevatten slechts conglomeraten, waarin het tricalcium-fosfaat het hoofdbestanddeel kan zijn. Door de innige doordringing met koolzure kalk en silicaten heeft het fosfaat het niet verder kunnen brengen, dan cryptokristallijne vorm met enige micro-kristallen. Die kristallen zijn die van hydroxyl- of fluorapatiet.

Het is niet het fosfaat dat hard is, maar het conglomeraat. Dit is inderdaad verschillend verhard, maar niet tot een harde kristallijne vorm gekomen. Alleen de kiezelverbindingen belemmeren de aantastbaarheid of vertragen die, al naar het silicaat verstijfd is. Het is wonderlijk, dat zelfs zwakke zuren door dit silicaat-kit kunnen heendringen, zoals ons onderzoek heeft aangetoond.

Jammer is, dat wij geen micro-film van dit doordringen hebben kunnen nemen. Het waargenomen beeld geeft een duidelijk zichtbare indruk van het proces en wel een verschillende indruk bij de verschillende monsters.

Hoe gemakkelijk het oplossen van natuurlijke fosfaten gaat, indien men het proces de tijd laat en het onder invloed van bepaalde physiologische reacties laat verlopen, bewijzen de oude proeven van *Prianischnikov* (8), *Hudig en Meijer* (9) en *Leijenaar* (11). Helaas is het voor de intensieve landbouw niet altijd gewenst om met de physiologisch

zure meststoffen te werken op gronden, waar men hoge productie op geheel verschillende manier moet bereiken.

Wanneer men de grond in een goede biologische toestand brengt heeft men geen ruwe fosfaten als meststof nodig. Men komt dan met gemakkelijk in de grond aantastbare fosfaten economisch voordeliger uit en het allerbest natuurlijk met het in water oplosbare. In zoverre zouden wij de landbouwkundige waardering van de natuurlijke fosfaten door een of andere chemische methode kunnen laten rusten. Maar het gaat hier om een belangrijk beginsel. Men suggereert door de gewraakte oplossingsmethodiek denkbeelden over de doeltreffendheid daarvan, die niet bewezen zijn. Ook op de grondanalyse wordt de methode toegepast. Om tot de term „oplosbaarheid” terug te keren, menen wij aangetoond te hebben, dat die tot misverstand leiden moet. Het zij ons toegestaan nog een voorbeeld te geven. Behandelt men volgens het conventionele voorschrift een ruw fosfaat met citroenzuur en vindt men b.v. een „oplosbaarheid” van 70%, dan suggereert men, dat 30% niet oplost of niet oplosbaar is volgens een juiste uitdrukking. Dit denkbeeld is vals; de rest is wel degelijk oplosbaar. Men moet de extractie herhalen.

Voor de praktijk betekent dit, dat in de grond het natuurlijk fosfaat op den duur geheel aangetast zal worden; het duurt echter onpraktisch lang. Maar het is en blijft oplosbaar.

In de bemestingsleer is de term „opneembaar” ingevoerd die strikt genomen ook tot misverstand voert. In werkelijkheid is in een biologisch actieve grond alle fosfaat dat op een zeker ogenblik niet in water oplost, opneembaar, omdat het op den duur

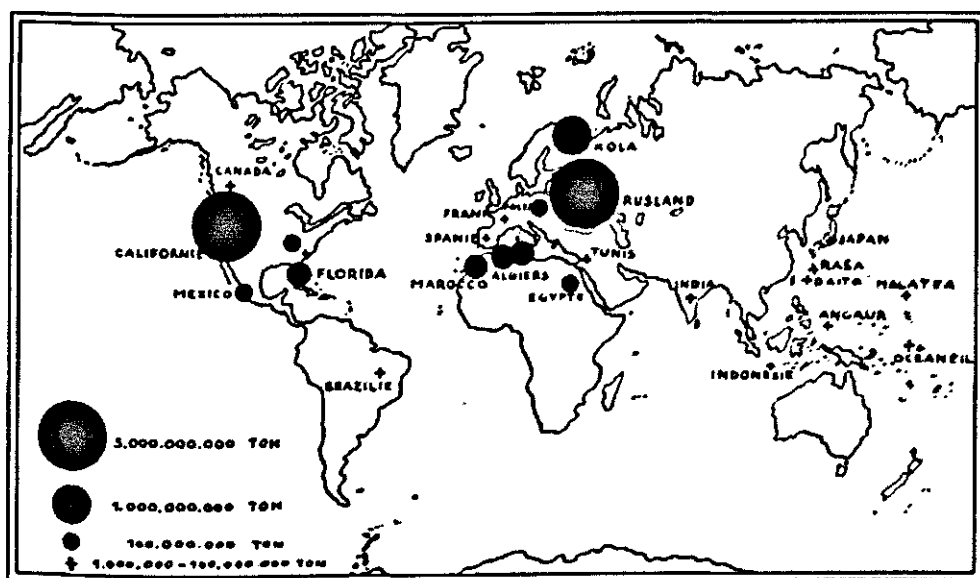
opneembaar gemaakt kan worden. Maar dat duurt te lang. De Engelse term „available” is daarom veel beter, zoals ons Nederlandse woord „beschikbaar”. Maar die termen zijn niet over te brengen op de methode met de zwakke organische zuren.

Hiermede komen wij op een gebied in de bemestingsleer, dat vele moeilijkheden bevat. Wij krijgen hier n.l. met de directe werking en de nawerking te maken en daarmede komen wij op het omstreden gebied van de „voorraad-bemesting”. En door hierop in te gaan zouden wij op de invloed van de organische omloop van het fosfaat op de fosfaatvoorziening van de plant terecht komen.

Deze problemen zijn zo ingewikkeld, dat wij in dit artikel hierop niet kunnen ingaan. Door dit onderwerp even te vermelden ves-

tigen wij er de aandacht op, dat wij onmogelijk de werking van een meststof kunnen beoordelen zonder de milieu-factoren te kennen. De erkenning van dit beginsel betekent dan ook, dat het onmogelijk is een meststof in haar landbouwkundig effect met een zogenaamde oplosbaarheid in citroenzuur of een ander zwak organisch zuur te karakteriseren. Dat men dit toch tracht is een erfenis uit de tijd van vóór 1900 toen men nog meende, dat de bemesting een zuiver ongestoord chemisme zou zijn.

Helaas heeft de codex der meststoffen nog steeds het materiaalkenmerk met een landbouwkundig kenmerk verbonden. Naar onze inzichten moest een codex-meststoffen zich alleen tot een materiaalkenmerk bepalen.



● + Wereldvoorraden en vindplaatsen van ruwe fosfaten.

LITTERATUUR

1. *Schucht* Die Fabrikation des Superphosphats 1926.
2. *Wilhelmj* Ursachen der Wirkung des Thomasmehls.
Ztschr. Pfl. Ern., Düngung, Bodenkunde Teil A.
Heft 3/4 1931.
3. *Gaarder en
Grah Nielsen* Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden. Medd fra Vestlandes
Forst Forsökst. No. 14 1930.
4. *Hofmann en
Mager* Über die Löslichkeit der Phosphorsäure in Rohphosphaten.
Ztschr. Pfl. Ern., Düngung, Bodenk. 1953, Bnd 62, Heft 3. blz. 262-264.
5. *Gisiger en
Pulver* Untersuchungen an Rohphosphaten verschiedener Herkunft. Beitrag
zur Unterscheidungsfrage der weichen und harten Rohphosphaten.
Landw. Jahrb. der Schweiz. 1953. N.F. 67. 2. blz. 75-86.
6. *Alaschewski* International Conference of Superphosphate Producers.
Microscopical examination of rockphosphates and Superphosphate,
conducted in polarised light.
7. *Sanfourche* Les engrais phosphatés.
8. *Prianischnikov* Zur physiologischen Charakteristik von Amm. nitrat.
Ztschr. Pfl. Ern., Düngung, Bodenk. A. 1925. blz. 242-250.
Die Bodenacidität und ihre Bedeutung bei der Kalkung und bei der
Phosphoritdüngung. Proc. I-st. Int. Congress of Soil Science. 1927.
II. 118-135.
9. *Hudig en Meyer* De betekenis van Tetrafosfaat als meststof. Versl. Landb. Onderz.
Rijkslandb. Proefst. 1921.
10. *Rowaan en de
Kleermacker* Natuurlijk fosfaat als fosforzuurmeststof.
Landb. Tijdschr. april 1954. blz. 231-234.
11. *Leyenaar* Fijnheid en verdeling van een als meststof toegediend natuurlijk fosfaat
Dissertatie Wageningen 1932.
12. *Cooke* The agricultural value of phosphate fertilizers which economise in the
use of sulphuric acid, O.E.E.C. publication, Project 162.