

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE
MAASTRICHT.

**De fosphaatknoilen , afkomstig uit Overijssel en
het daaruit verkregen phosphorietmeel als
directe meststof**

DOOR

Dr. D. KNUITTEL en M. J. VAN 'T KRUYSS.

(Ingezonden 31 Mei 1919).

Inleiding.

Phosphorzuur komt zeer verbreid in de natuur voor. Men vindt het in het dierlijk lichaam, o. a. in de urine, het bloed, de hersenen en de beenderen, voorts in dierlijke uitwerpselen, in verschillende wateren zooals bronnen, rivieren, de zee, enz., in de akkerarde, in planten en in verschillende gesteenten.

Het gebruik van phosphorzuur voor bemestingsdoeleinden stamt al uit de grijze oudheid. Reeds de Arabieren wisten groote waarde toe te kennen aan de uitwerpselen van de op de kust levende vogels. De Peruanen kenden het nuttig effect van guano en in het land der Inka's was het zelfs bij doodstraf verboden de eilanden te betreden tijdens den broeitijd der vogels of wel deze dieren op andere wijze te hinderen. Phosphaat al meststof.

Tot 1840 ziet men in Engeland voor bemesting dienen afval van beenderen uit de knoopen- en messenfabrieken, terwijl in Sheffield de gebruikte beenderkool uit de suikerfabrieken ook als meststof toepassing vond. De gunstige werking werd toegeschreven aan de organische bijmengsels der beenderen, totdat in 1841 aangetoond werd, dat deze op rekening moest worden gesteld van het calciumphosphaat.

Gelijkertijd toonde LIEBIG aan, dat uit het calciumphosphaat, met behulp van zwavelzuur, een fosphaat bereid kon worden, hetwelk in dien nieuweren vorm gemakkelijker door de planten werd opgenomen. Sedert 1841 werd nu ook getracht uit de in de natuur

voorkomende phosphaten verbindingen te verkrijgen, welke dezelfde eigenschappen vertoonden als het door LIEBIG uit beenderen met behulp van zwavelzuur verkregen fosphaat, waardoor het aanzijn werd gegeven aan de thans zoo bloeiende superphosphaatindustrie.

Volgens INGALLS bedroeg in 1908 de wereldproductie aan phosphaten in tonnen van 1000 K.G.:

In de Vereenigde Staten van N.-Amerika	2 413 150
„ Tunis	1 300 500
„ Frankrijk	485 607
„ Algerië	452 060
„ België	198 030
„ Spanje	4 483

Aan de mededeelingen van het Internationaal Landbouw Instituut te Rome zij ontleend, dat de wereldproductie aan phosphaten, uitgedrukt in tonnen van 1000 K.G. bedroeg:

	in 1913	in 1914	in 1915	in 1916
In de Vereenigde Staten van N.-Amerika	3 161 000	2 778 000	1 865 000	2 014 000
„ Tunis	2 285 000	1 444 000	1 389 000	1 695 000
„ Algiers	461 000	226 000	165 000	380 000
„ Egypte	104 000	72 000	83 000	125 000
„ Ned. West-Indië	36 000	15 000	29 000	14 000
„ Spanje	4 000	8 000	9 000	14 000

Het ontstaan
van
natuurlijke
phosphaten.

Alvorens in nadere bijzonderheden te treden omtrent de eigenschappen van de fosphaatknollen en het phosphorietmeel afkomstig uit Overijssel, meenen wij goed te doen vooraf te laten gaan het een en ander over het ontstaan van natuurlijke phosphaten in het algemeen.

De oerbron van het phosphorzuur is het apatiet, dat uit de gesmolten steenmagma der aarde kristalliseerde, en zoo het eerste fosphaat vormde. In bijna alle aardlagen en gesteenten komt apatiet voor, meestal als microscopisch kleine korreltjes, doch op enkele plaatsen in groote lagen of gangen afgezet. De natuurlijke phosphaten kunnen in twee hoofdgroepen verdeeld worden, n.l. in een van anorganischen en een van organischen oorsprong. Tot die van anorganischen oorsprong behoort het apatiet, onderscheiden in fluorapatiet en chloorapatiet. In hoofdzaak treft men het aan in Canada, Zweden, Spanje (Estramadura), Frankrijk (Lot), Duitschland (aan Lahn en Dill).

De phosphaten van organischen oorsprong zijn over de geheele wereld verbreid; in groote lagen komen zij hoofdzakelijk voor in Noord-Amerika, op de West-Indische eilanden, in Afrika, Frankrijk, België, Noorwegen, Rusland en Spanje.

Het ontstaan kan men zich zoo denken, dat door verweerings- en absorbtieverschijnselen het phosphorzuur uit residu's van organischen oorsprong, zooals excrementen van dieren, skeletten van scheldieren, visschen, gewervelde dieren of vogels opgelost werd, waarbij het koolzuurhoudend bodemwater een voorname rol speelde. Naarmate de concentratie van het phosphorzuur grooter werd, zette zich dit af in lagen als kalkphosphaat, ijzerphosphaat of aluminium-phosphaat. Werden de fosphaten, na verdamping van het koolzuur, afgezet op reeds bestaande lagen of op gesteenten, dan wordt gesproken van sedimentfosphaten, waartoe behooren Oceaanphosphaat, Gafsa-phosphaat, Lotphosphaat, enz. Bij afzetting in holten vormden zich phosphaatnesten. Knolvorming trad op waar het gesteente, hetwelk door het phosphorzuur ontleed werd, niet uit een stevig samenhangende massa bestond of wel zijn samenhang verloren had, tengevolge waarvan sommige gedeelten meer afgerond werden dan andere. Ook zette het phosphorzuur zich af om een kern, b.v. een zandkorrel, kleine organismen of wel om gasblazen, welke opstegen.

Natuurlijke fosphaten bevatten als hoofdbestanddeelen kalk en phosphorzuur en wel meestal in amorphen toestand. Onder de verbindingen, welke bovendien kunnen voorkomen, moeten vermeld worden: calciumcarbonaat, calciumfluoride, calciumchloride, calciumjodide, silicaten, mangaanoxyde, verder organische bestanddeelen zoowel van dierlijken als plantaardigen oorsprong. IJzer kan er in verschillende bindingsvormen in aanwezig zijn, meestal als ijzerphosphaat, doch ook wel als vrij ijzeroxyde, zooals in het Somme-phosphaat; verschillende fosphaten bevatten ijzeroxydule. Aluminium wordt meestal aangetroffen als aluminiumphosphaat en aluminiumsilicaat.

Samenstelling
der
natuurlijke
fosphaten.

De phosphaatknollen in Overijssel.

Het tekort aan phosphorzuurmeststoffen in ons land, ontstaan tengevolge van het groote wereldgebeuren, vestigde de aandacht op de in Nederland voorkomende phosphaatlagen.

Ofschoon het gehalte aan phosphorzuur van dit phosphaat niet hoog is, meenden wij toch dat het zijn nut zou kunnen hebben een onderzoek naar de samenstelling en naar bepaalde eigenschappen ervan in te stellen.

De resultaten van dit onderzoek worden in het onderstaande behandeld. Waar daarbij van phosphorietmeel gesproken wordt, wordt onder dit meel verstaan, de tot poeder vermalen vooraf gereinigde phosphaatknollen.

Mocht blijken, dat het phosphorietmeel een werkelijk bruikbare meststof is, dan zou zulks voor ons land van groot gewicht geacht

moeten worden, niet alleen om de werking ervan als zoodanig, maar ook omdat daardoor voor sommige streken een besparing aan beendermeel en Thomasphosphaatmeel verkregen zou kunnen worden en deze meststoffen dus gereserveerd zouden kunnen worden voor die gronden, waarop met phosphorietmeel geen resultaten te bereiken zijn.

Of phosphorietmeel werkelijk als meststof toekomst heeft zal slechts kunnen blijken uit zorgvuldig en onder deskundige leiding genomen proeven. Het kan dus niet de bedoeling zijn hier een definitief oordeel er over uit te spreken. Het zijn slechts beschouwingen aan de hand van in het laboratorium verkregen resultaten.

In het algemeen geldt, dat de zoogenaamde aardachtige- of weeke phosphaten, d.z. amorphe phosphaten, tot de voor bemestingsdoel-einden bruikbare en de zoogenaamde rotsachtige tot de slecht werkende moeten gerekend worden, wat echter niet wegneemt, dat er onder de amorphe soorten zijn met slechts een geringe oplosbaarheid. Zoo is van het Algiersphosphaat ongeveer $\frac{1}{3}$ gedeelte van het in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur oplosbaar in een 2-procentige waterige oplossing van citroenzuur, terwijl van Bordj-Redir-phosphaat — eveneens een amorph phosphaat uit Noord-Afrika — slechts ongeveer $\frac{1}{5}$ gedeelte in citroenzuur oplosbaar is.

De physische toestand, welke weer verband houdt met de wijze van ontstaan, speelt een belangrijke rol in de al of niet bruikbaarheid van een natuurlijk phosphaat.

In Twente treft men phosphaatknollen aan in aardlagen van het Tertiaire tijdperk en wel op de grens van het Eoceen en het Oligoceen. Onder de knollen ziet men het groenzand van het Eoceen en er boven een kleilaag van het Oligoceen; in de klei- of zandlagen zelve vindt men ze niet, doch wel tusschen deze lagen.

Vindplaatsen waar de lagen met phosphaatknollen dicht aan de oppervlakte komen zijn o. a.: tusschen Enschede en Oldenzaal, aan den Tankenberg ten N.O. van Oldenzaal, nabij de halte Rossum van de tramlijn Oldenzaal—Denekamp, op den Kuiperberg ten Westen van Ootmarsum en de buurtschap Nutter ten N.W. van Ootmarsum tot bij Vasse. In aansluiting aan deze lagen, komen in het aangrenzende gedeelte van Duitschland gelijksoortige phosphaatlagen voor, welke thans eveneens ontgonnen worden.

Vorm en ont-
staan der
phosphaat-
knollen.

De knollen, uiterlijk grauw en inwendig meestal zwartachtig van kleur, zijn in den regel bruin geaderd. Ze zijn verschillend van vorm en grootte. Sommige hebben een glad oppervlak en zijn afgerond als een rolsteen, aldus het voorkomen hebbende van een gewonen kiezelsteen. Deze soort wordt vooral op den Kuiperberg aangetroffen. Andere zijn meer hoekig van vorm of wel niervormig of langgerekt. Weer andere doen denken aan koprolieten, ofschoon

ze dit niet zijn en worden daarom ook wel pseudo-koprolieten genoemd.

De groenachtige stukjes, welke zoowel in de knollen als in den grond er om heen worden aangetroffen, bestaan uit glauconietkorrels van het groenzand, dus uit kalihoudend aluminium-ijzersilicaat.

Met betrekking tot de wijze waarop vermoedelijk deze fosphaatknollen ontstaan zijn, zij opgemerkt, dat de knollen, welke wij onderzochten, inwendig en aan de oppervlakte een gelijk gehalte aan fosporzuur hadden. Het fosphaat heeft zich dus niet om een kern van een niet-fosphaat afgezet, evenmin als een niet-fosphaat zich afzette om een fosphaatkern. Want, ware dit wel het geval, dan zou, of wel meer oppervlakkige deelen rijker aan phosphorzuur, of wel de kern een hooger gehalte aan phosphorzuur moeten bezitten. Meer aannemelijk is daarom dat fosphaatdeeltjes en zandkorreltjes aan elkaar gekit werden, aldus vormende een conglomeraat dat in- en uitwendig ongeveer gelijk van samenstelling is. Waarschijnlijk is koolzuurhoudend water, hetwelk fosphaten opgelost hield, op zand gesijpeld en werd de massa doordat het water verdampte, door het fosphaat aan elkaar gekit.

Dat het phosphorzuur van organischen oorsprong moet zijn kan afgeleid worden uit de bitumineuse reuk, (reuk naar koolwaterstoffen), welke optreedt als de knollen met zoutzuur overgoten worden en mede uit de aanwezigheid, zij het ook in geringe hoeveelheid, van stikstofverbindingen.

De fossiele overblijfselen, welke men tusschen en in de knollen aantreft, zooals schelpen, haaietanden, enz. wijzen er tevens op dat het phosphorzuur afkomstig is van marineafzettingen. /2

Als bijzonderheid kan nog worden vermeld, dat op enkele vindplaatsen de knollen onmiddellijk na het opgraven meer taai dan hard zijn, zoodat sommige met de spade kunnen worden doorsneden. Naarmate de lucht er langer op inwerkt, worden deze knollen harder.

Veel overeenkomst bestaat er tusschen de knollen uit Twente en die, welke bij Harzburg en Halberstadt in Duitschland worden gevonden en die eveneens op het groenzand worden aangetroffen en ook bestaan uit conglomeraten van phosphorzurekalk en zand met glauconietkorrels.

Koolzuurhoudend bodemwater, hetwelk bij de vorming van natuurlijke fosphaten zulk een belangrijke rol speelt, is ook van groote beteekenis als oplosmiddel voor het in den grond aanwezige plantenvoedsel. Het gehalte aan koolzuur van den grond hangt grootendeels af van het gehalte aan organische stoffen, welke zich daarin bevinden en van de snelheid, waarmede deze vergaan, waarbij van grooten invloed is de werking der bacteriën. Van beduidend mindere beteekenis is daarbij de hoeveelheid koolzuur door de Scheikundige samenstelling der fosphaatknollen.

plantenwortels zelve uitgescheiden. Er zijn evenwel nog andere factoren, welke aan het oplossen van plantenvoedsel medewerken, o. a. verschillende omzettingen in den grond. Gememoreerd wordt in dit verband de gunstige invloed van zwavelzuren ammoniak en van de meeste kalizouten op de werking van een natuurlijk fosphaat, indien dit gelijktijdig daarmede toegediend wordt.

Van het begin van den zomer van 1918 af hebben wij ons met het scheikundig onderzoek van de Nederlandsche fosphaatknoollen beziggehouden, vooral ook omdat ons verschillende vragen daarover gedaan werden. Bij dit onderzoek bleek al spoedig de wenschelijkheid dit uitgebreider te maken dan oorspronkelijk in de bedoeling lag en er aan vast te knopen, na te gaan op welke wijze phosphorietmeel zich gedraagt ten opzichte van koolzuurhoudend water. Uitgegaan werd daarbij van een 3-tal monsters, welke in gehalte aan phosphorzuur nog al uiteenliepen.

Deze monsters bevatten:

No.	Onoplosbaar in mineraalzuur. (Voorn. zand).	Oplosbaar in				
		Phosphorzuur, berekend als P_2O_5 .	Kalk, berekend als CaO .	Magnesia, berekend als MgO .	IJzer en aluminium, berekend als $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.	Mangaan, berekend als Mn_2O_4 .
1	61,32 pct.	8,07 pct.	11,1 pct.	0,77 pct.	6,50 pct.	sporen
2	48,84 "	13,13 "	18,6 "	0,69 "	5,40 "	sporen
3	55,10 "	10,20 "	14,6 "	0,75 "	5,42 "	sporen

Voor het onderzoek naar de snelheid waarmede het phosphorzuur uit phosphorietmeel door koolzuurhoudend water in oplossing wordt gebracht, werd gevolgd de methode van MITSCHERLICH en wel door een zekere hoeveelheid stof te brengen in 2 L. gedestilleerd water en het geheel gedurende 24 uur onafgebroken te roeren onder doorleiding van koolzuur, daarna het opgeloste af te zuigen en de rest opnieuw met koolzuurhoudend water te extraheeren en deze afwisselende behandeling zoo vaak voort te zetten tot een conclusie uit het resultaat getrokken kan worden.

Tegelijk met deze drie monsters werd een monster Algiersphosphaat geheel op dezelfde wijze geextraheerd. Het was een gemiddeld monster uit 10 verschillende monsters. De keuze viel op Algiersphosphaat omdat hiermede reeds talrijke practische proefnemingen gedaan zijn, welke aantoonen dat dit fosphaat behoort tot de minst moeilijk oplosbare natuurlijke fosphaten.

De phosphaten werden fijn gemalen en, teneinde betere vergelijkingen te kunnen maken, gezeefd en van het ziftsel die fractie genomen welke een draadzeef van 0,16 m.M². passeerde, doch niet ging door een zeef van 0,024 m.M².

Daar de oplosbaarheids grens na 24 uur extraheeren niet bereikt is, de verhouding phosphorzuur tot oplosmiddel dus van grooten invloed is op de hoeveelheid opgeloste stof, werd van het gezeefde zooveel genomen, dat van elk monster ongeveer evenveel phosphorzuur in bewerking kwam.

Ofschoon tegen deze wijze van handelen vaak bedenkingen in te brengen zijn, meenden wij in dit geval hiertoe wel te kunnen overgaan, daar het phosphorietmeel voor meer dan de helft uit onoplosbare stof en wel in hoofdzaak zand bestaat en geen andere stoffen van beteekenis aanwezig zijn, welke invloed op de oplosbaarheid konden uitoefenen.

Mineraalzuur:					Gloeiverlies minus koolzuur en vocht.	Koolzuur, berekend als CO ₂ .
Titaan, berekend als TiO ₂ .	Kiezelzuur, berekend als SiO ₂ .	Zwavelzuur, berekend als SO ₃ .	Fluoor, berekend als F.	Vocht.		
sporen	1,97 pct.	0,90 pct.	0,94 pct.	4,55 pct.	2,73 pct.	1,15 pct.
sporen	1,89 "	1,00 "	1,35 "	3,06 "	2,07 "	2,13 "
sporen	1,91 "	0,75 "	1,24 "	4,15 "	3,21 "	1,70 "

De resultaten van de herhaalde extracties zijn vermeld in omme- staande tabel.

Resultaten
van de
extracties met
koolzuurhou-
dend water.

Bij een beschouwing van deze tabel blijkt, dat het phosphorzuur van het Algiersphosphaat sneller in oplossing gaat dan dat van het phosphorietmeel. Worden de resultaten van de eerste en tweede extractie niet medegerekend, wijl de aanwezigheid van wat koolzure- kalk de oplosbaarheid van het phosphorzuur gedrukt heeft, dan ziet men in het begin van het Algiersphosphaat ongeveer tweemaal meer oplossen dan van het phosphorietmeel. Na de 16e extractie ging het phosphorzuurgehalte der extracten sterk verminderen en was na de 27e zoo gering, dat geen verder uittrekken meer noodig geoordeeld werd. In hetgeen toen achter bleef werd slechts 9,2 mg. P₂O₅ gevonden, zoodat 99,2 pct., d.i. praktisch gesproken al het phosphorzuur, in oplossing ging.

Extrac- tie	Phosphorietmeel No. I met 7,7 pct. P_2O_5 . In bewerking genomen 14,4 gr. = 1108,8 mg. P_2O_5 . In oplossing gegaan :		Extrac- tie	Phosphorietmeel No. II met 8,8 pct. P_2O_5 . In bewerking genomen 12,4 gr. = 1091,2 mg. P_2O_5 . In oplossing gegaan :	
	No.	mg. P_2O_5 .		mg. CaO.	No.
1	18,96	54,4	1	41,88	96,0
2	28,24	52,0	2	36,36	66,4
3	33,52	52,8	3	34,88	56,8
4	35,00	52,8	4	37,92	64,0
5	33,36	54,4	5	39,24	61,6
6	35,00	58,4	6	39,44	62,4
7	34,68	54,4	7	40,40	66,4
8 ¹⁾	niet bepaald		8	niet bepaald	
9	31,80	48,8	9	36,16	57,6
10	29,24	47,2	10	32,66	56,0
11	30,88	49,6	11	36,28	57,6
12	31,08	49,6	12	33,44	64,0
13	28,48	52,8	13	34,28	57,6
14	29,56	48,0	14	32,72	56,0
15	30,96	51,2	15	34,68	59,2
16	31,64	48,8	16	32,44	52,8
17	26,72	42,4	17	28,66	49,6
18	28,76	47,2	18	31,64	56,8
19	27,44	48,0	19	31,04	53,6
20	25,00	40,0	20	29,52	47,2
21	25,84	44,8	21	24,28	48,8
22	25,32	41,6	22	26,68	44,8
23	24,56	40,0	23	25,64	44,8
24	23,68	38,4	24	25,00	41,6
25	19,16	29,6	25	49,84	31,2
26	21,00	30,4	26	19,68	32,8
27	20,24	32,8	27	17,48	29,6
28	19,36	30,4	28	15,04	24,0
29	17,20	29,6	29	13,48	21,6
30	14,80	30,4	30	10,32	20,0
31	15,44	24,0	31	8,68	15,2
32	13,64	20,8	32	7,92	12,8
33	13,04	22,4	33	6,68	13,6
34	11,56	22,4	34	6,34	16,0
35	0,28	27,2	35	0,08	17,6
36	1,12	9,6	36	0,96	6,4
37	8,16	15,2	37	1,68	5,6
38	7,52	16,0	38	2,32	3,2
	852,24	1458,4		896,04	1571,2

Na 38 extracties werden in de residu's van de monsters phosphorietmeel de volgende gehalten phosphorzuur gevonden:

in n°. I 154,92 m.g.,
 " " II 39,40 " en
 " " III 46,32 "

¹⁾ Door stoornis konden voor deze fractie geen cijfers bepaald worden.

Extrac- tie	Phosphorietmeel No. III met 12,0 pct. P_2O_5 . In bewerking genomen 9,2 gr. = 1104 mg. P_2O_5 . In oplossing gegaan:		Extrac- tie	Algiersphosphaat 27,7 pct. P_2O_5 . In bewerking genomen 4 gr. = 1108 mg. P_2O_5 . In oplossing gegaan:	
	No.	mg. P_2O_5 .		mg. CaO.	No.
1	37,92	71,2	1	38,48	146,8
2	42,24	72,0	2	66,84	121,6
3	35,88	66,4	3	66,40	121,6
4	34,44	64,8	4	64,84	115,2
5	41,36	68,8	5	68,24	118,4
6	39,40	64,8	6	65,64	115,2
7	39,84	66,4	7	68,84	114,4
8	niet bepaald		8	niet bepaald	
9	38,08	56,8	9	64,40	109,6
10	34,24	58,4	10	58,72	108,8
11	37,00	63,2	11	62,88	108,8
12	36,96	64,0	12	61,12	102,4
13	38,84	62,4	13	57,40	101,6
14	34,04	57,6	14	60,48	96,0
15	36,60	59,2	15	57,80	90,4
16	34,28	56,8	16	47,56	74,4
17	33,44	54,4	17	23,92	36,0
18	33,84	52,8	18	16,48	24,0
19	38,48	55,2	19	9,76	14,4
20	32,24	52,0	20	6,76	8,0
21	30,28	53,6	21	4,76	4,8
22	30,12	48,0	22	3,56	4,8
23	26,84	44,0	23	2,60	2,4
24	27,04	44,8	24	2,12	4,8
25	24,32	39,2	25	1,72	4,0
26	21,60	32,8	26	1,76	2,4
27	19,56	32,0	27	1,68	4,0
28	17,08	29,6			
29	14,92	25,6			
30	12,64	24,0			
31	10,80	18,4			
32	8,92	15,2			
33	8,12	12,8			
34	7,00	14,4			
35	0,12	12,0			
36	2,32	11,2			
37	2,00	4,8			
38	3,12	8,0			
	960,92	1637,6		983,76	1754,8

De som van alle extracties geeft iets lagere cijfers, te verklaren uit het verlies, hetwelk door het herhaaldelijk filtreeren door ballon-filters ontstaat, een verlies dat echter gering is en daarom aan de waarde van de tabel geen afbreuk doet. Van phosphorietmeel kan dus gezegd worden, dat het phosphorzuur er uit in koolzuurhoudend water oplost.

Dat bij sommige extracties iets meer in oplossing ging dan bij een vorige is naar alle waarschijnlijkheid een gevolg van het niet altijd even regelmatig werken van den koolzuurstroom.

Op een bijzonderheid, welke zich na de 34e extractie voordeed, zij hier nog gewezen. Door omstandigheden waren wij genoodzaakt de 35e extractie een paar weken uit te stellen, waartoe, hetgeen na afzuiging overbleef, met gedestilleerd water overgoten, terzijde werd gezet. Na enkele weken rust opnieuw extraheerende, bleek er belangrijk minder phosphorzuur in oplossing te gaan dan verwacht werd. Waarschijnlijk had zich oppervlakkig om de deeltjes wat koolzurekalk afgezet, welke, toen opnieuw koolzuur ingeleid werd, eerst opgelost moest worden. Deze veronderstelling vindt steun in het feit, dat het kalkgehalte van die extracten niet achteruit, doch in 2 gevallen zelfs vooruit was gegaan.

Na elke extractie werd, naast een bepaling van de in oplossing gegaan zijnde hoeveelheid phosphorzuur, vastgesteld het gehalte aan kalk, welke opgelost werd.

De beide eerste extracties buiten beschouwing latende, blijkt dat de oplosbaarheid van het phosphorzuur en de kalk ($P_2O_5 : CaO$) zich verhoudt van 1:157 tot 1:187. De verhouding van P_2O_5 tot CaO in tricalciumphosphaat is ongeveer 1:155, zoodat er meer kalk in oplossing gaat dan beantwoordt aan de samenstelling van tricalciumphosphaat.

Rekening houdende dat bij tricalciumphosphaat, zelfs bij het kunstmatig bereide, nooit een samenstelling wordt gevonden overeenkomende met $Ca_3P_2O_8$ — dit z.g. tricalciumphosphaat te beschouwen is als een vaste oplossing van kalk en phosphorzuur — rijst de vraag of deze meerdere kalk wel afkomstig is van calciumphosphaat.

Waar de knollen, naast phosphaten, ook carbonaten, sulfaten en fluoriden bevatten, waarschijnlijk gebonden aan kalk, en deze verbindingen in koolzuurhoudend water oplossen — dat gedeelte van het phosphorzuur, hetwelk aan ijzer en aluminium gebonden is, echter slechts in geringe mate daarin oplost — daar mag wel worden aangenomen dat de kalk, welke bij het extraheeren met koolzuurhoudend water in oplossing is gegaan, behalve van calciumphosphaat, ook van andere kalkverbindingen afkomstig is. Gezien de hoeveelheid kalk, welke in oplossing ging, bestaat er dus geen reden om aan te nemen dat het calciumphosphaat, hetwelk uit phosphorietmeel in oplossing is gegaan, afwijkt van wat onder tricalcium-phosphaat verstaan wordt.

Conclusies en beschouwingen.

Uit de resultaten van deze onderzoeken volgt, dat het phosphorzuur uit phosphorietmeel minder gemakkelijk oplost in koolzuurhoudend water dan dat uit Algiersphosphaat. Aan de hand van

de gevonden cijfers zou men een verhouding kunnen vaststellen van 7:10. In hoeverre deze verhouding overeenkomt met de werkelijke opneembaarheid zal in de praktijk moeten blijken.

Op de voorname rol, welke de fysieke toestand van een natuurlijk fosphaat op de oplosbaarheid ervan uitoefent, werd reeds gewezen. De iets geringere oplosbaarheid van het phosphorietmeel uit Twente, ten opzichte van Algiersphosphaat, zal dan ook wel meer aan den fysichen toestand dan aan de scheikundige samenstelling ervan moeten toegeschreven worden.

Een voordeel van het phosphorietmeel is dat het slechts weinig koolzurekalk bevat. Hierin onderscheidt het zich gunstig van tal van andere natuurlijke phosphaten, welker gebruik, op grond van het zeer belangrijk gehalte aan koolzurekalk, ontraden moet worden, ofschoon ze een veel hooger gehalte aan phosphorzuur hebben.

Het hooge ijzergehalte maakt de knollen daarentegen ongeschikt voor de superphosphaat-fabricatie.

Worden de knollen uit Twente, alvorens men ze tot poeder vermaalt, goed gereinigd, waaronder hier verstaan wordt behoorlijk ontdaan van het aangehechte zand, enz., dan mag aangenomen worden dat ze minstens 12 pct. in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur bevatten, van welk gehalte in den regel 40 à 50 pct. oplosbaar is in een twee-procentige waterige oplossing van citroenzuur, en moeten gehalten van 8 pct. en lager toegeschreven worden aan een onvoldoende reiniging.

Pogingen om de oplosbaarheid te verhoogen, zullen, gezien de daaraan verbonden kosten, voorloopig achterwege moeten blijven. Hoofdzaak voor hen, die zich thans in Twente bezighouden met het ontginnen van de fosphaatlagen en het verwerken van de knollen tot phosphorietmeel, zal dienen te zijn er voor zorg te dragen, dat de knollen behoorlijk gereinigd en vervolgens vermalen worden tot een poeder van voldoende fijnheid.

Mochten praktische proefnemingen bevestigen dat op bepaalde gronden phosphorietmeel met goed gevolg als directe meststof gebruikt kan worden, dan zou zulks ongetwijfeld, gezien het oogenblikkelijk gebrek aan phosphorzuurhoudende meststoffen, den Nederlandschen landbouw ten goede komen en daarmee tevens beloond zijn de moeite van hen, die zich met het ontginnen bezighouden.

Maastricht, Mei 1919.