

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION
TE GRONINGEN.

**Onderzoek naar de oplosbaarheid in met koolzuur
verzadigd water van het in Thomasfosphaat
en enkele andere phosphaten aanwezige
phosphorzuur.**

DOOR

J. G. MASCHHAUPT.

(Ingezonden 24 Maart 1919).

Vervolg ¹⁾.

In onze vroegere publicaties in verband met dit onderwerp ²⁾ kwamen wij tot de conclusie, dat de bepaling van de oplossings-snelheid van een fosphaat bij *continue* extractie met koolzuurhoudend water, waarbij dus de opgeloste stof onmiddellijk afgevoerd wordt, waarschijnlijk nog een beter inzicht in de bemestingswaarde der verschillende phosphaten zou geven, dan de methode der *successieve* extracties.

Sedert zijn wij er in geslaagd het denkbeeld der *continue* extractie van phosphaten te verwezenlijken en waren wij dus in staat om dezelfde fosphaatmonsters, welke vroeger met koolzuurhoudend water en met citroenzuur geëxtraheerd werden, ook volgens deze methode te onderzoeken.

Evenals bij het voorgaande onderzoek wordt een zekere hoeveelheid van het te onderzoeken fosphaat met koolzuurhoudend water bij constante temperatuur (30° C) geroerd, terwijl voortdurend CO₂ door de vloeistof geleid wordt. Inplaats van nu echter het fosphaat zóó lang met koolzuurhoudend water te roeren, tot een evenwichtstoestand is ingetreden, wordt bij de methode der *continue extractie* de vloeistof voortdurend afgezogen en door nieuw oplosmiddel (met CO₂ verzadigd water) vervangen. De bedoeling is immers om het

¹⁾ Zie Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations No. XVII, 1915, pg. 97.

²⁾ Deze Verslagen No. XI, 1912, pg. 66 en No. XVII, 1915, pg. 102.

phosphaat ieder oogenblik in aanraking te doen zijn met het zuivere oplosmiddel, althans met een fosphaatoplossing van zeer geringe concentratie.

Om de gevormde oplossing continu te kunnen afzuigen zonder dat iets van het onopgeloste fosphaat meegaat, werd de volgende weg ingeslagen.

Een aan het eene einde toegesmolten glazen buis, diameter 20 m.m., lang 11—12 c.m. wordt aan het gesloten einde geperforeerd. Over het geperforeerde gedeelte schuift men vervolgens een extractiehuls van SCHLEICHER en SCHÜLL (n°. 603, 22×80 m.m.), die door middel van een caoutchouc ringetje sluitend tegen het glazen buisje wordt gedrukt. Het aldus verkregen filtreerapparaatje A (zie figuur 1), bevestigt men door middel van een caoutchouc stop aan een dubbel omgebogen glazen buis, welke door de kurk van de extractieflesch steekt en die verbonden is met een maatflesch van 1 L., bestemd voor het opvangen van het filtraat. Wordt de maatflesch met de waterstraalluchtpomp verbonden dan wordt de vloeistof door de extractiehuls heen gezogen en men verkrijgt een volkomen helder filtraat. De snelheid waarmede de vloeistof wordt afgezogen is vrij nauwkeurig met behulp van een glazen kraan B te regelen. Is de maatflesch tot het merkteeken volgelopen, dan wordt de toevoer tijdelijk met behulp van klemkraan D onderbroken, de glazenkraan E (naar de luchtpomp) dichtgedraaid en de maatflesch door een leeg vervangen. De verwisseling der opvangkolven behoeft slechts enkele seconden te duren, zoodat de afvoer van de fosphaatoplossing nauwelijks onderbroken wordt.

De aanvoer van versch oplosmiddel geschiedt door middel van een flesch van Mariotte C. Naarmate de vloeistof wordt weggezogen heeft automatisch weer aanvulling van uit de flesch C plaats, zoodat de vloeistofspiegel in de extractieflesch op dezelfde hoogte blijft. De toevoerbuis naar de extractieflesch is met twee flesschen van Mariotte verbonden, opdat tijdens het vullen van een der flesschen de toevoer van oplosmiddel niet behoeft onderbroken te worden. De flesschen C worden gevuld met water van ruim 30°C dat vooraf met CO_2 verzadigd is: de temperatuur blijft dus, ondanks de voortdurende verwering van de vloeistof 30°C terwijl de vloeistof in de extractieflesch ook steeds met CO_2 verzadigd is.

De extractieflesch is, evenals bij de vroegere onderzoekingen, geplaatst in een waterbad met constante temperatuur (30°C); gedurende de extractie wordt de vloeistof met het fosphaatpoeder krachtig geroerd onder doorleiden van een CO_2 -stroom.

Bij de volgende onderzoekingen werd steeds door twee filters A tegelijk afgezogen, zooals ook op de afbeelding te zien is, omdat men met één filter geen voldoende doorstroomingssnelheid kan krijgen. Met 2 filters gelukt het tot 16 L. per kwartier af te zuigen.

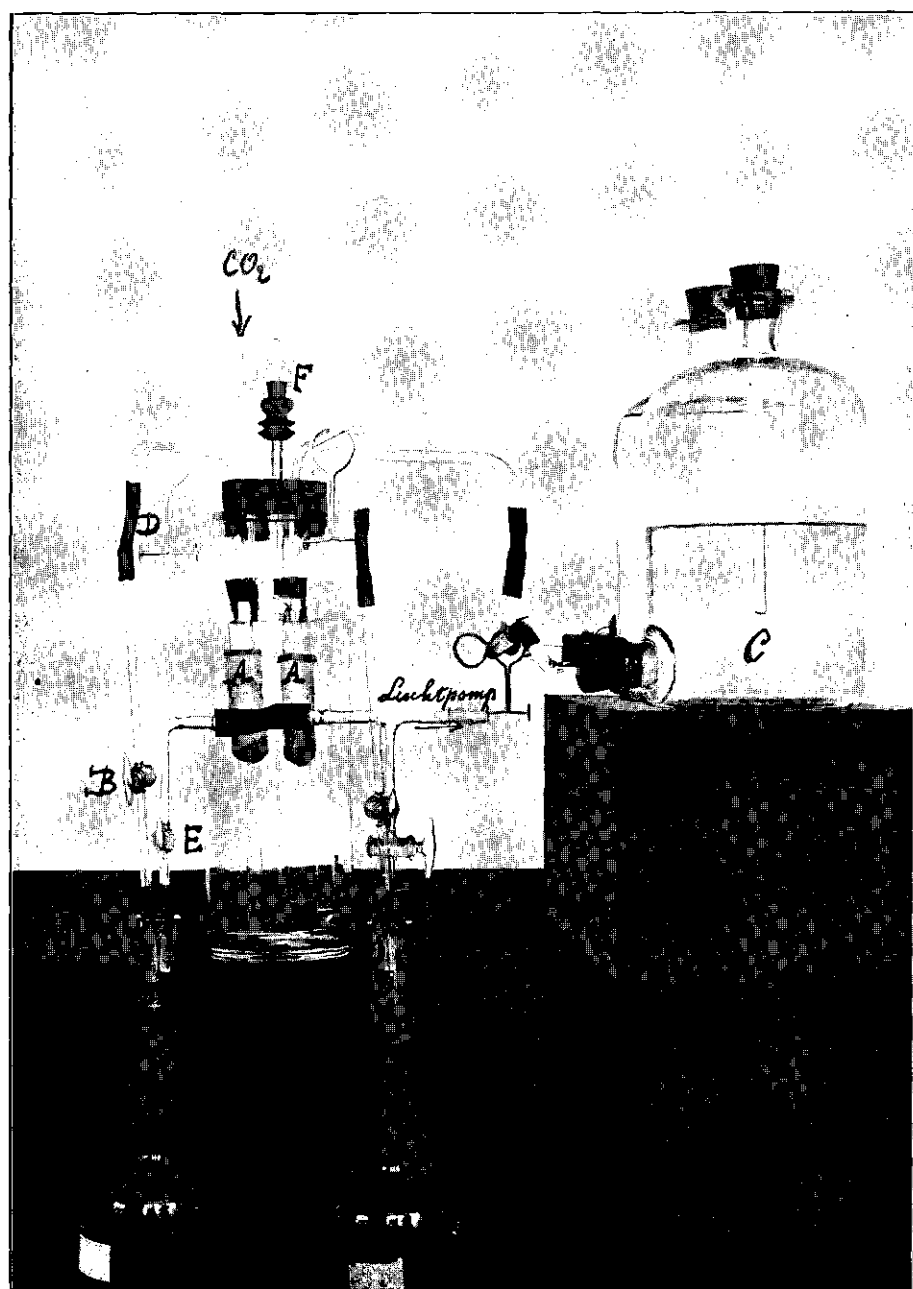


FIGURE 1.

Nadere beschouwing van het proces der continue extractie.

De betrekkelijk gemakkelijke oplosbaarheid in CO_2 -houdend water van de poedervormige calciumphosphaten en van de bijgemengde kalk of koolzure kalk, maakt het onmogelijk om op de gewone wijze de oplossingsnelheid te bepalen. ¹⁾ Reeds na zeer korten tijd toch heeft men niet meer met een „verdunde oplossing” te doen en doet de opgeloste kalk haar invloed op het oplossingsproces der phosphaten gelden. Men is dus gedwongen, wil men de oplossingsnelheid van het poedervormig fosphaat bepalen, de gevormde oplossing continu door versch oplosmiddel te vervangen.

De onderstaande cijfers leeren, welke P_2O_5 -concentraties na 5 minuten reeren van 2 gram stof met 2 L. koolzuurhoudend water bij 30°C . bij enkele phosphaten in de oplossing optreden.

	Mgr. P_2O_5 per Liter.	pCt. van het totaal- P_2O_5 .
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Merck	52,82	13,10
Thomasphosphaat H_{10}	16,09	10,02
Beendermeel	18,60	5,97

Van een *constante* oplossingsnelheid is bij het oplossen van poedervormige phosphaten natuurlijk geen sprake: 1°. blijft het aanrakingsoppervlak tusschen vaste stof en oplosmiddel gedurende het proces niet hetzelfde doch wordt het geleidelijk kleiner; 2°. hebben wij niet te maken met een bepaald chemisch individu doch met een mengsel van meerdere stoffen en 3°. ondergaat wellicht in enkele gevallen het aanwezige calciumphosphaat bij aanraking met CO_2 -houdend water omzettingen, zoodat gedurende de oplossing de samenstelling van het fosphaat zich wijzigt.

Doordat de kleinste deeltjes het eerst geheel oplossen en in 't algemeen de deeltjes, naarmate de oplossing verder gaat, kleiner zullen worden, neemt 't aanrakingsoppervlak tusschen vaste stof en oplosmiddel gedurig in grootte af en dientengevolge zal de oplossingsnelheid ook steeds kleiner worden.

Behalve door de inkrimping van het aanrakingsoppervlak neemt de oplossingsnelheid *s* af, doordat de *oplosbaarheid*, meestal na een aanvankelijke stijging, daalt naarmate het oplossingsproces verder voortschrijdt. De daling der oplosbaarheid tijdens het oplossen is bij de vroegere onderzoeken duidelijk gebleken (zie tabel 15 in

¹⁾ Misschien ware dit wel mogelijk indien 't gelukte van de poedervormige phosphaten plaatjes te persen, welke geleidelijk in CO_2 -houdend water oplossen.

n°. XI, 1912, dezer verslagen); alleen het Florida-phosphaat maakt hierop een uitzondering, het vertoont bij successieve extractie tot de 34^{ste} extractie vrijwel een constante oplosbaarheid.

De bepaling van het P_2O_5 in de afgetapte vloeistof doet ons slechts dan de oplossingssnelheid kennen, indien het aftappen der oplossing en het toevloeien van versch oplosmiddel zóó snel plaats heeft, dat de vloeistof in de extractieflesch ieder oogenblik slechts te verwaarloozen hoeveelheden opgelost P_2O_5 bevat. Heeft men in dit geval na t minuten een zeker volume oplossing, bevattende a mgr. P_2O_5 , afgetapt, dan is de gemiddelde oplossingssnelheid s gedurende dat tijdsverloop $= \frac{a}{t}$.

Heeft de doorstrooming van de vloeistof echter niet snel genoeg plaats gehad en bevat het oplosmiddel in het extractieapparaat na t minuten nog een apprecieabele hoeveelheid phosphorzuur b in oplossing, dan is

$$s = \frac{a + b}{t},$$

verondersteld, dat in ieder geval de concentratie van het P_2O_5 en van het CaO niet een dergelijke hoogte heeft bereikt, dat de oplossingssnelheid hiervan invloed heeft ondervonden.

Neemt men de hoeveelheden P_2O_5 uitgedrukt in m.gr., welke in de achtereenvolgende tijdsruimten t_1, t_2 enz. met de vloeistof worden afgetapt a_1, a_2 enz., dan zijn de gemiddelde oplossingsnelheden (aantal m.gr. P_2O_5 per minuut) gedurende de tijden t_1 enz.:

$$s_1 = \frac{a_1 + (b_1 - 0)}{t_1}$$

$$s_2 = \frac{a_2 + (b_2 - b_1)}{t_2} \text{ enz.,}$$

waarin b_1, b_2 enz. de hoeveelheden P_2O_5 voorstellen, welke na elke aftapping nog in de extractieflesch in oplossing achterblijven. Deze hoeveelheden b_1 enz. zijn experimenteel niet te bepalen en kunnen dus niet in rekening gebracht worden. Wanneer we aannemen dat $s_1 = \frac{a_1}{t_1}, s_2 = \frac{a_2}{t_2}$ enz., dan maken wij dus fouten, die echter kleiner zijn, naarmate men de doorstroomingssnelheid grooter neemt. Het grootst in de fout bij s_1 , waar ze $\frac{b_1}{t_1}$ bedraagt; voor s_2 wordt dus een te *lage* waarde gevonden. Bij s_2 enz. bedraagt de fout het verschil tusschen het aantal milligrammen P_2O_5 , dat zich bij het begin en bij het einde van elke aftapping in de extractieflesch in oplossing bevindt ($b_2 - b_1$ enz.) gedeeld door t ; de fouten in s_1 enz. zullen dus veel kleiner zijn dan in s_1 en aangezien als regel de oplossingssnelheid van den aanvang af zal afnemen en derhalve $b_2 < b_1, b_3 < b_2$ enz. zal zijn, zullen voor s_2 enz. iets te *hooge* waarden gevonden worden.

Uit de bij dit onderzoek verkregen cijfers is in enkele gevallen de waarde voor b_1 en dus de fout in s_1 wel ongeveer te berekenen.

Zoo werd gevonden bij *Thomasmeel* H_{10} :

Opgelost bij roeren gedurende 5 min. van 2 gram	
phosphaat met 2 L. CO_2 -houdend water.	32,18 mgr. P_2O_5
Afgetapt gedurende de eerste 5 min. bij <i>continue</i>	
extractie (2 gr. phosph.—2 L.)	23,0 „ „
Vershil	9,18 mgr. P_2O_5

dus moet er bij de continue extractie (doorstroomingssnelheid 32 L. per uur bij een vloeistofvolume in de extractieflesch van 2 L.) na 5 minuten in de extractieflesch ongeveer 9,2 mgr. P_2O_5 in oplossing geweest zijn. De gemiddelde oplossingsnelheid gedurende de eerste 5 minuten is dus minstens $\frac{32,18}{5} = 6,4$ inplaats van $\frac{23,0}{5} = 4,6$.

Minstens 6,4 omdat bij het oplossen van het fosphaat zonder versching van de oplossing, de oplossingsnelheid den invloed van de stijgende concentratie zal ondervinden. Na 5 minuten is echter de verzadigingstoestand nog lang niet bereikt; in dat geval zou de oplossing niet 32,18 doch ± 170 mgr. P_2O_5 bevatten.

Doen we hetzelfde voor *tricalciumphosphaat*, dat van alle onderzochte phosphaten de grootste oplossingsnelheid vertoont, dan vinden wij het volgende:

Opgelost bij roeren gedurende 5 min. van 2 gram	
phosphaat met 2 L. CO_2 -houdend water.	105,6 mgr. P_2O_5
Afgetapt gedurende de eerste 5 min. bij <i>continue</i>	
extractie (2 gr. phosph.—2 L.)	90,0 „ „
Vershil	15,6 mgr. P_2O_5

De gemiddelde oplossingsnelheid gedurende de eerste 5 minuten is dus niet 18 doch minstens 21,1 mgr. per minuut. In den verzadigingstoestand zou de oplossing inplaats van 105,6 ongeveer 250 mgr. P_2O_5 bevatten.

Voor *beendermeel* vindt men:

Opgelost bij roeren gedurende 5 min. van 2 gr.	
beendermeel met 2 L. CO_2 -houdend water.	37,2 mgr. P_2O_5
Afgetapt gedurende de eerste 5 min. bij <i>continue</i>	
extractie (2 gr. beenderen — 2 L.)	28,0 „ „
Vershil	9,2 mgr. P_2O_5

Een inzicht in de snelheid, waarmede de oplossing bij continue extractie ververscht wordt, krijgt men als men de volgende vraag beantwoordt. Gesteld er bevindt zich in de extractieflesch 2 liter water waarin is opgelost a mgr. P_2O_5 . Hoe groot zal de

concentratie zijn, nadat er een gelijk volume dus 2 liter vloeistof continue is afgetapt en weer met dezelfde snelheid door zuiver oplosmiddel is vervangen? ¹⁾ Verondersteld wordt, dat er geen nieuw fosphaat in oplossing gaat.

Tapt men niet continu af en laat men niet continu oplosmiddel bijvloeien, doch tapt men telkens een n^{de} deel af en vult daarna telkens weer tot het oorspronkelijke volume aan dan zal, als men deze handeling $n \times$ verricht heeft en dus totaal 2 liter oplossing heeft afgetapt de concentratie zijn geworden:

$$a \left(1 - \frac{1}{n}\right)^n$$

De continue aftapping en toevloeiing is nu te vergelijken met het telkens aftappen van oneindig kleine deeltjes van het volume en het telkens weer aanvullen van het volume; n wordt dus bij continue extractie oneindig groot. Derhalve is de concentratie nadat het volume éénmaal is afgetapt:

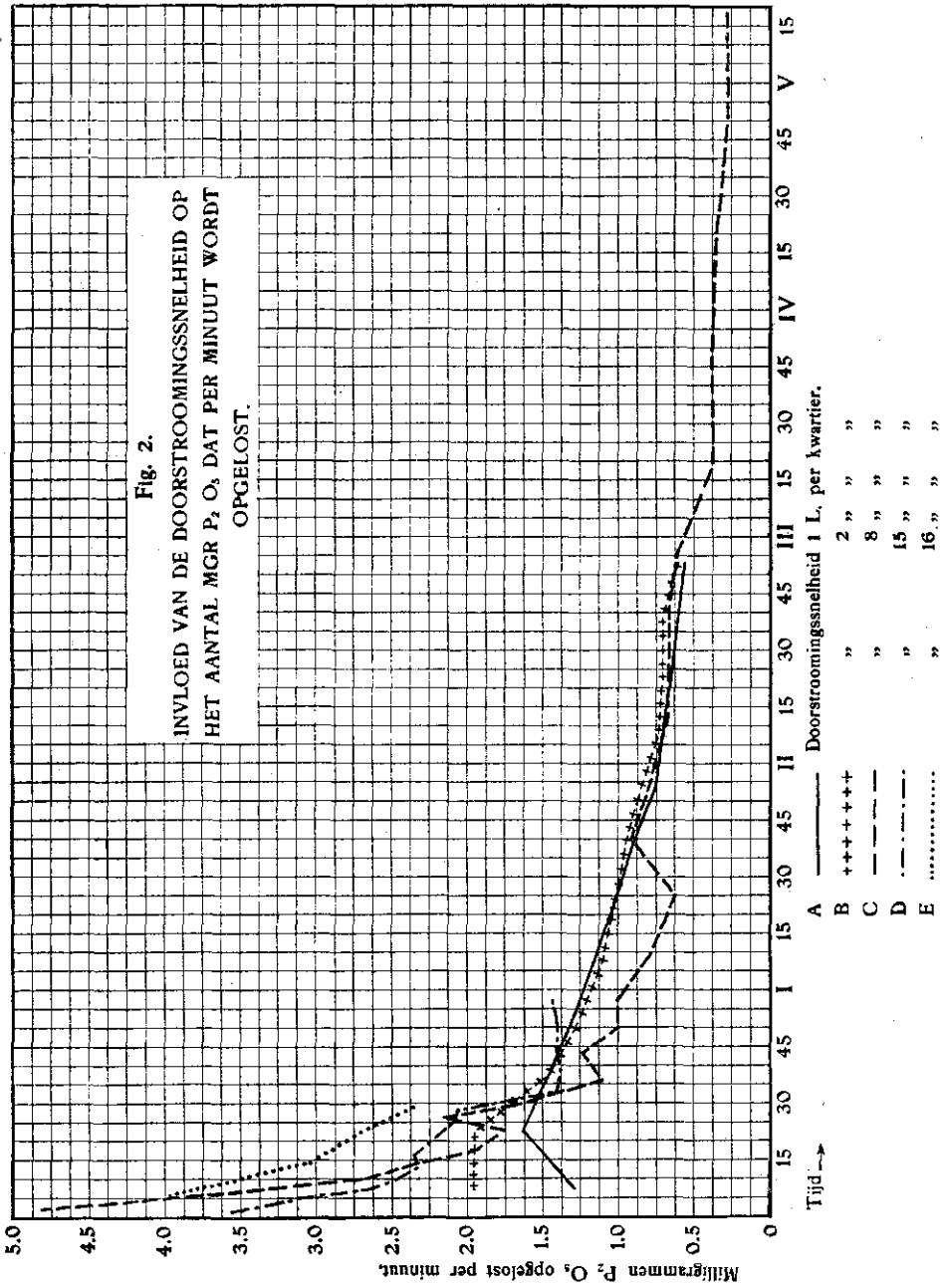
$$a \lim. \left(1 - \frac{1}{n}\right)^n = \frac{a}{e} = 0,3678 \text{ enz.} \times a.$$

De concentratie is dus tot op ongeveer $\frac{1}{3}$, teruggebracht.

Uit de boven medegedeelde analyse-cijfers blijkt, dat de noodzakelijke voorwaarde voor een juiste bepaling van de oplossings-snelheid n.l. deze, dat de concentratie der oplossing ieder oogenblik praktisch $= 0$ is, niet vervuld is geworden. De doorstrotings-snelheid is bij de uitgevoerde bepalingen dus nog te gering geweest, zij had, althans bij het begin der extractie, grooter moeten zijn dan 8 L. per kwartier. Nu zou men, afgezien van het ongemak verbonden aan het analyseren van zeer groote hoeveelheden zeer verdunde oplossingen, zonder bezwaar de doorstrotings-snelheid kunnen verdubbelen of verviervoudigen, ware het niet dat de uitvoering der methode een gebrek aankleeft, dat meer op den voorgrond treedt naarmate de doorstrotings-snelheid grooter is, n.l. het zich afzetten van het fosphaatpoeder op de filtreerhulzen. De bedoeling is, dat het fosphaatpoeder voortdurend krachtig met het oplosmiddel geroerd wordt; bij het doorzuigen zet het zich echter op de filterhulzen af en des te sneller en vollediger naarmate met grootere snelheid wordt afgezogen. Aangezien de fosphaatdeeltjes zich hierbij tegen elkaar afzetten wordt het aanrakingsoppervlak tusschen fosphaat en oplossingsmiddel kleiner en zal men dus kleinere waarden voor de oplossings-snelheid vinden dan 't geval zou zijn geweest indien alle deeltjes zich vrij in de vloeistof hadden kunnen bewegen.

Om den invloed van de doorstrotings-snelheid op de oplossings-

¹⁾ Bij onze proeven gebeurde dit bij het begin der extractie meestal 4 $\times$ in 't kwartier.



snelheid te leeren kennen en om te kunnen beoordeelen, welke doorstroomingssnelheid de voorkeur verdient, werd een der monsters Thomasmeel (H_{10}) bij 4 verschillende doorstroomingssnelheden continu geëxtraheerd; de resultaten dezer proeven zijn in fig. 2 graphisch voorgesteld.

Uit de graphische voorstelling blijkt, dat de doorstroomingssnelheid gedurende het eerste halve uur van grooten invloed is op de oplossingssnelheid. Het grootst was de oplossingssnelheid in den beginne bij C waarbij 8 L. oplossing per kwartier werd afgetapt. Bij de dubbele doorstroomingssnelheid (E) was de oplossingssnelheid de eerste 5 minuten dezelfde maar daarna bleef ze gedurende eenigen tijd hooger. Werd bij dezelfde stroomsnelheid door 3 inplaats van door 2 filters afgezogen (D) dan werden gedurende de eerste 10 minuten lagere waarden voor s gevonden dan bij C; vanaf dat oogenblik blijven de lijnen in elkaars nabijheid.

Op grond van deze gegevens meenen wij aan een doorstroomingssnelheid van 8 L. per kwartier, waarbij dus elke $3\frac{3}{4}$ min. 2 L. vloeistof wordt afgetapt, de voorkeur te moeten geven. Wanneer men hierbij door 2 filters afzuigt levert de bepaling geen praktische moeilijkheden op. Een streng wetenschappelijke methode ter bepaling van de oplossingssnelheid is het niet maar zij stelt ons instaat de oplossingssnelheid van verschillende phosphaten met elkander te vergelijken, mits men bij de vergelijkende bepalingen hetzelfde toestel gebruikt. Misschien zou men beter doen het volume van de vloeistof in de extractieflesch inplaats van op 2 L. op 1 L. te houden: de verversching van de vloeistof heeft dan tweemaal vlugger plaats, waar dan echter weer tegenover staat, dat het phosphaatpoeder zich des te eerder op de filterhulzen zal afzetten.

Afgaande op de lijnen in fig. 2 zou men de doorstroomingssnelheid van 8 L. per kwartier gedurende minstens 45 min. moeten handhaven; daarna zou men ze echter kunnen verminderen. Bij onze proeven is slechts gedurende een half uur met deze snelheid ververscht geworden; uit de verkregen cijfers blijkt wel, dat deze tijd feitelijk te kort is geweest.

Onderzoek van een zevental monsters Thomasmeel en enkele andere phosphaten volgens de methode der continue extractie.

De methode der continue extractie werd toegepast op het meerendeel der monsters, welke vroeger reeds volgens de methode der successieve extracties onderzocht werden ¹⁾.

Van de phosphaten (fijnmeel) werd steeds 2 gram geëxtraheerd; het volume van de vloeistof in de extractieflesch was 2 liter, de temperatuur 30° C.

¹⁾ Zie onze Verslagen No. XI, 1912 en No. XVII, 1915.

Gedurende het 1^{ste} halve uur was de doorstroomingssnelheid 8 L. per kwartier, d. w. z., elke $3\frac{3}{4}$ min. werd 2 liter vloeistof afgezogen. Daarna werd de snelheid tot op de helft verminderd (elke $7\frac{1}{2}$ min. 2 L.) om na een half uur nogmaals tot op de helft verminderd te worden (elk kwartier 2 L.).

Bij $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ ging van den beginne af bij de extractie naar verhouding meer P_2O_5 dan CaO in oplossing; hetzelfde was het geval bij *beendermeel* en *Florida phosphaat* wanneer men de paar eerste minuten der extractie, waarbij een iets grooter deel van de kalk dan van het phosphorzuur in oplossing ging, buiten beschouwing laat.

Bij de overige phosphaten gaat eerst gedurende korteren of langeren tijd naar verhouding meer CaO dan P_2O_5 in oplossing, daarna is het omgekeerde het geval; de omkeering heeft plaats:

bij Thomasmeel H_{10}		na 16 minuten.
H_a		„ 9 „
H_d		„ 12 „
M_{53}		„ 19 „
L_e		„ 45 „
L_h		„ 27 „
L_i		„ 45 „
Algiersch phosphaat		„ 19 „
Agricultuur „		„ 23 „

De H- en de L-monsters ¹⁾ vertoonen in dit opzicht een duidelijk onderscheid. Het ligt voor de hand te vermoeden, dat dit verschillend gedrag bij extractie met CO_2 -houdend water der Thomasmeel-monsters H, M en L samenhangt met verschillen in gehalte aan vrije kalk en aan andere in koolzuur houdend water oplosbare kalkverbindingen. Vergelijkt men in tabel 21 der vorige publicatie (deze Verslagen No. XVII, 1915) de cijfers voor het gehalte aan vrije kalk in de verschillende monsters, dan schijnt 't wel, dat er verband bestaat tusschen het gehalte aan vrije kalk en het bovengenoemde verschijnsel, hoewel 't dan vreemd mag heeten, dat bij het Agricultuur-phosphaat met 28,7 pCt. CaCO_3 , hetgeen overeenkomt met 16,1 pCt. CaO, reeds na 23 minuten in verhouding meer P_2O_5 dan CaO wordt opgelost.

In tabel 1 zijn de getallen opgenomen, welke de verhouding aangeven, waarin de moleculen CaO en P_2O_5 in de achtereenvolgens afgetapte oplossingen (telkens 2 L.) aanwezig waren. Bij die phosphaten, welke naast calciumphosphaat andere kalkzouten bevatten (Thomas-

¹⁾ Met H, M en L worden aangeduid monsters Thomasmeel met een *hooge, middelbare* en *lage* oplosbaarheid van het P_2O_5 in 2 pCt. citroenzuur. H_{10} beteekent: mengsel van 10 monsters Thomasmeel, alle met een *hooge* citroenzuuroplosbaarheid.

meel, Algiersch- en Agricultuurphosphaat) zijn de getallen aanvangelijk hoog en dalen daarna geleidelijk om vroeger of later vrijwel constant te worden. Bij $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, beendermeel en Floridaphosphaat zijn de eerste getallen slechts weinig hooger en ondergaan daarna geen verandering meer.

Bij de drie laatstgenoemde fosphaten verschillen de getallen niet veel van 3, zoodat hetgeen in oplossing gaat ten naaste bij in samenstelling overeenkomt met tricalciumphosphaat; vooral bij $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is het verschil zeer gering. We vestigen er de aandacht op, dat we hier te maken hebben met 't zeer gemakkelijk oplosbare $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en het zeer moeilijk oplosbare Floridaphosphaat.

Tabel 1.

Aantal moleculen CaO dat per mol. P_2O_5 in oplossing is gegaan.

Aftapping telkens van 2 L.	Tijd.	Thomasphosphaat.							$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Merck.	Beender- meel.	Algiersch- phosphaat	Florida- phosphaat.	Agricul- tuur- phosphaat. Ceres.
		H ₁₀	H ₂	H ₄	M ₁₀	L ₈	L ₂	L ₄					
1	3 ³ / ₄	10,2	8,9	10,9	12,5	12,4	13,5	8,4	3,3	3,7	5,4	3,9	11,1
2	7 ¹ / ₂	8,7	7,1	8,8	9,2	9,9	10,3	7,4	3,2	3,4	4,6	3,6	9,2
3	11 ¹ / ₄	8,0	6,6	8,2	8,2	8,8	9,4	7,0	3,2	3,3	4,5	3,5	8,1
4	15	7,6	6,2	7,8	7,6	8,1	8,9	6,8	3,1	3,5	4,5	3,5	7,1
5	18 ³ / ₄	7,4	6,2	7,5	7,4	7,7	8,7	6,6	3,1	3,3	4,9	3,5	6,8
6	22 ¹ / ₂	7,2	6,1	7,4	7,0	7,4	8,3	6,5	3,1	3,3	4,5	3,6	6,2
7	26 ¹ / ₄	6,0	6,0	7,5	6,9	7,2	7,9	6,2	3,1	3,3	4,1	3,5	6,2
8	30	6,9	5,9	7,1	6,7	7,1	7,9	6,0	3,1	3,3	4,4	3,5	6,2
9	37 ¹ / ₂	7,3	5,9	7,5	6,8	7,2	8,1	6,0	3,1	3,3	4,1	3,4	6,1
10	45	8,9	6,0	7,0	6,3	7,0	7,8	6,0	3,1	3,2	4,1	3,5	6,5
11	52 ¹ / ₂	7,5	5,9	7,1	6,5	7,0	7,7	5,9	3,1	3,3	4,1	3,5	6,3
12	I u.	7,0	5,8	7,1	6,6	6,9	7,5	5,7	3,1	3,3	4,1	3,5	6,3
13	15	7,0	5,7	7,1	6,5	7,0	7,6	5,8	3,1	3,2	4,1	3,5	6,6
14	30	6,9	5,7	7,0	6,6	7,0	7,5	5,9	3,1	3,3	4,1	3,5	6,6
15	45	6,7	5,7	6,8	6,5	6,8	7,4	5,8	3,1	3,3	4,1	3,5	6,6
16	II u.	6,7	5,7	6,8	6,5	6,6	7,3	5,7	3,1	3,2	4,0	3,8	6,6
17	15	6,5	5,7	6,7	6,5	6,5	7,0	5,7	3,1	3,3	4,0	3,6	6,4
18	30	6,4	5,5	6,7	6,5	6,3	6,8	5,5	3,1	3,3	3,9	3,5	6,3
19	45	6,3	5,8	6,6	6,2	6,1	6,7	5,4	3,1	3,2	4,0	3,6	6,1
20	III u.	6,4	5,7	6,7	6,4	6,1	7,0	5,2	3,1	3,3	3,9	3,4	(5,0)

Bij de overige phosphaten liggen de verhoudingsgetallen hooger. Bij Algiersch phosphaat lossen CaO en P_2O_5 al spoedig op in de verhouding van 4 moleculen CaO op 1 molecuul P_2O_5 ; bij Thomasphosphaat en Agricultuurphosphaat liggen de getallen nog hooger.

Bij Thomasphosphaat zou men misschien de verhouding 4:1 verwachten op grond van de beweerde aanwezigheid van het P_2O_5 in den vorm van tetra-calciumphosphaat. Dat ook na langdurige extractie het verhoudingsgetal nog hoog blijft zal wel ten deele samenhangen met de aanwezigheid van Ca-silicaat , dat geleidelijk in oplossing gaat ¹⁾, blijkens de in de extracten verrichte SiO_2 -bepalingen.

**Beoordeeling der phosphaten op grond van de snelheid,
waarmede het phosphorzuur bij continue extractie
in oplossing gaat.**

De snelheid waarmede het phosphorzuur in oplossing gaat kunnen we uitdrukken door aan te geven, *het percentage van de totale hoeveelheid P_2O_5 of, door aan te geven het aantal milligrammen P_2O_5 dat op achtereenvolgende tijdstippen in oplossing is gegaan.*

Een principieel verschil bestaat er niet tusschen beide wegen. In het eene geval beantwoordt men de vraag, welke bemestingswaarde men aan het P_2O_5 in een bepaald phosphaat moet toekennen, in vergelijking met dat in andere phosphaten aanwezig, in het andere geval krijgt men een antwoord op de vraag, welke verhouding er bestaat tusschen de bemestingswaarden van *gelijke gewichtshoeveelheden* der verschillende phosphaten.

Beantwoorden we eerst de laatste vraag, — het beloop der curven maakt hier de beoordeeling iets gemakkelijker —, dan komen we op grond van tabel 2 en de graphische voorstellingen fig. 3 en 4 tot de volgende conclusie.

Bij het brengen op den akker van gelijke gewichtshoeveelheden der onderzochte phosphaten zouden, verondersteld, dat de oplossings-snelheid van het P_2O_5 de bemestingswaarde beheerscht, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en *beendermeel* voor de phosphorzuurvoeding der gewassen zeer veel meer presteeren dan de overige phosphaten. Dan volgt het *Algiers-phosphaat* en vervolgens met geringere onderlinge verschillen de *overige phosphaten*; de geringste waarde zou op grond van deze cijfers aan *Agricultuurphosphaat* toegekend moeten worden. Rangschikt men de phosphaten naar de hoeveelheden P_2O_5 , die uit gelijke gewichtshoeveelheden phosphaat bij continue extractie successievelijk in oplossing gaan, dan vindt men onderstaande volgorde:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
Beendermeel.

¹⁾ Het gehalte aan SiO_2 der Thomasphosphaat-monsters is medegedeeld in tabel 21, No. XVII, 1915.

Algiersphosphaat.

Thomasphosphaat Ha.

" Ih.

" Hd.

" H₁₀, L₈, M₅₉, Floridaphosphaat.

" Le.

Agricultuurphosphaat.

Een viertal phosphaten zijn naast elkaar geplaatst, omdat de lijnen, die het oplossingsproces weergeven, elkaar zoodanig kruisen, dat

Milligrammen P₂O₅ welke bij continue extractie in oplossing zijn gegaan.

Tabel 2.

	H ₁₀ .	Ha.	Hd.	M ₅₉ .	L ₈ .	Le.	L ₄ .	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Beender-meel.	Algiers-phosphaat.	Florida-phosphaat.	Agri-cultuur-phosphaat.
Oplosbaarheid in 2 pCt. citroenzuur.	94,3	92,4	98,9	87,9	71,5	78,5	76,4	90,6	80,2	35,8	17,2	14,5
Totaal-P ₂ O ₅ .	16,06	17,46	15,06	16,77	17,80	16,17	20,93	46,32	31,16	26,28	35,42	22,06
Tijd:												
5 min.	23	20	21	15	19	13	20	90	28	28	15	10
10 "	39	41	41	33	34	27	40	158	65	54	30	19
15 "	52	60	56	47	47	38	56	203	101	75	42	23
20 "	62	76	67	59	59	49	70	242	135	90	54	37
25 "	71	89	78	70	71	58	82	276	166	104	65	46
30 "	80	101	87	80	80	66	98	306	194	119	75	51
40 "	92	115	100	93	94	77	109	350	232	138	88	64
50 "	104	130	113	107	108	89	124	395	276	159	103	77
I u. 0 "	113	144	125	119	121	100	139	439	317	182	119	91
10 "	122	155	133	128	129	108	149	465	341	196	127	99
20 "	130	166	142	136	137	116	159	492	365	209	136	108
30 "	138	177	151	144	145	123	169	522	389	224	145	117
40 "	146	187	158	152	153	130	178	549	410	237	154	126
50 "	154	197	166	159	160	136	186	575	431	251	163	135
II u. 0 "	162	207	174	167	167	143	195	602	451	264	171	143
10 "	169	216	181	173	173	148	203	624	469	275	180	152
20 "	176	224	188	180	179	154	210	645	486	286	188	161
30 "	183	232	194	186	185	160	217	665	502	297	196	169
40 "	189	239	200	191	191	165	223	682	516	308	204	177
50 "	196	245	206	196	196	170	230	697	529	319	213	186
III u. 0 "	202	251	211	200	202	175	236	711	543	329	221	195

**Hoeveelheden P_2O_5 en CaO welke bij continue extractie in oplossing zij
in de verschillend**

	H_{10}		H_5		H_d		M_{50}		L_3		L_5	
Oplosbaarheid in 2 pCt. citroenzuur	94,3		92,4		96,9		87,9		71,5		78,5	
Totaal gehalte aan P_2O_5 en CaO	16,06	47,73	17,45	46,48	15,06	47,26	16,77	49,10	17,80	50,35	16,17	49,75
	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO
Tijd:	P R											
5 min.	6,9	9,4	5,5	7,1	6,5	9,0	4,4	7,0	5,3	8,7	4,2	6,6
10 „	12,0	15,1	11,9	13,5	13,6	16,8	10,3	13,5	9,5	14,6	8,4	12,1
15 „	16,0	19,1	17,4	18,4	18,4	21,4	14,3	17,8	13,0	18,5	11,8	16,1
20 „	19,3	22,1	21,7	22,7	22,3	25,1	17,6	21,4	16,5	22,3	15,0	19,6
25 „	22,0	24,9	25,5	26,0	25,8	28,4	20,9	24,4	19,7	25,7	17,6	22,4
30 „	25,0	27,6	28,7	28,8	28,8	31,2	24,0	27,2	22,5	28,4	20,2	25,0
40 „	28,7	31,2	32,8	32,5	33,1	35,2	27,8	30,8	26,5	32,3	23,8	28,7
50 „	32,4	35,3	37,2	36,4	37,5	39,1	31,8	34,7	30,3	36,0	27,6	32,3
I u. 0 „	35,6	38,3	41,2	39,8	41,4	42,5	35,5	37,7	33,8	39,5	31,1	35,8
10 „	38,1	40,6	44,4	42,4	44,2	45,1	38,1	40,0	36,2	41,7	33,4	38,1
20 „	40,6	42,9	47,5	45,0	47,0	47,6	40,7	42,1	38,5	44,0	35,7	40,3
30 „	43,0	45,0	50,6	47,8	49,9	50,1	43,1	44,3	40,8	46,2	37,9	42,4
40 „	45,6	47,4	53,5	50,2	52,5	52,3	45,4	46,3	42,9	48,2	40,2	44,6
50 „	48,2	49,8	56,4	52,6	55,1	54,5	47,6	48,3	44,9	50,1	42,3	46,6
II u. 0 „	50,7	51,9	59,4	55,1	57,7	56,7	49,7	50,1	46,8	52,0	44,2	48,4
10 „	52,9	53,9	61,9	57,3	60,1	58,8	51,6	51,8	48,5	53,6	45,9	49,8
20 „	54,9	55,7	64,3	59,2	62,3	60,7	53,5	53,4	50,3	55,1	47,6	51,4
30 „	57,0	57,5	66,4	60,9	64,4	62,4	55,3	55,0	51,9	56,6	49,4	52,9
40 „	59,1	59,2	68,3	62,6	66,4	64,1	56,9	56,4	53,6	57,9	51,0	54,4
50 „	61,6	60,8	70,2	64,2	68,3	65,6	58,3	57,6	55,2	59,3	52,5	55,8
III u. 0 „	62,9	62,3	71,9	65,5	70,1	67,2	59,7	58,7	56,5	60,6	54,1	57,1

gegaan, uitgedrukt in procenten van de totale hoeveelheden P_2O_5 en CaO, phosphaten aanwezig.

Tabel 3.

Lk.		$Ca_3(PO_4)_2$ Merck.		Beendermeel.		Algiersch phosphaat.		Florida phosphaat.		Agricultuur phosphaat.	
76,4		90,6		80,2		85,8		17,2		14,5	
20,93	50,16	40,32	53,13	31,16	41,40	26,28	46,50	35,42	52,80	22,06	54,90
P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO

CENTEN.

5,0	6,6	10,9	10,6	4,4	4,5	5,4	6,2	2,2	2,2	2,3	3,8
9,5	12,1	19,0	18,6	10,3	10,0	10,3	11,3	4,2	4,2	4,3	6,7
13,6	16,5	25,0	24,2	16,1	15,5	14,2	15,1	6,0	5,7	6,4	9,1
16,9	20,1	30,0	28,9	21,7	20,5	17,1	18,1	7,5	7,3	8,3	11,1
19,5	23,0	34,0	32,7	26,6	25,0	20,0	21,0	9,1	8,7	10,2	13,0
22,1	25,7	38,2	36,4	31,1	29,2	22,7	23,5	10,6	10,1	12,2	14,8
25,9	29,4	43,4	41,3	37,2	34,6	26,3	26,9	12,5	11,8	14,5	17,2
29,5	32,9	49,0	46,4	44,3	41,2	30,2	30,5	14,5	13,7	17,4	20,1
33,2	36,4	51,4	51,5	50,8	47,1	34,6	34,5	16,8	15,7	20,6	23,3
35,6	38,6	57,6	54,4	54,6	50,6	37,2	36,8	17,9	16,8	22,5	25,3
37,9	40,8	61,1	57,6	58,5	54,1	39,8	39,3	19,2	18,0	24,4	27,3
40,3	43,1	64,7	61,0	62,5	57,8	42,5	41,8	20,5	19,2	26,5	29,5
42,4	45,2	68,1	64,1	65,9	60,8	45,1	44,1	21,8	20,4	28,6	31,7
44,5	47,2	71,5	67,2	69,2	63,8	47,7	46,4	23,0	21,5	30,6	33,8
46,5	49,1	74,7	70,3	72,3	66,6	50,2	48,7	24,1	22,7	32,5	35,8
48,3	50,7	77,5	72,9	75,4	69,3	52,4	50,7	25,4	23,8	34,5	37,8
50,0	52,3	80,0	75,3	78,0	71,8	54,5	52,6	26,6	24,9	36,5	39,8
51,7	53,8	82,5	77,5	80,5	74,1	56,5	54,3	27,7	26,0	38,5	41,7
53,3	55,2	84,4	79,5	82,8	76,1	58,6	56,1	28,9	27,1	40,4	43,5
54,8	56,6	86,5	81,3	85,0	78,1	60,8	58,1	30,1	28,2	42,3	45,2
56,4	57,9	88,2	82,9	87,0	80,0	62,7	59,7	31,2	29,3	44,1	46,8

moeilijk is te zeggen, welke dezer phosphaten den voorrang boven de beide andere verdient.

Hetgeen ons in dit lijstje treft is, dat het Algiersphosphaat beslist boven alle Thomasphosphaatmonsters geplaatst moet worden en dat het Floridaphosphaat, zoo ongeschikt om in de phosphorzuurbehoefte der planten te voorzien, op één lijn staat met twee monsters Thomasphosphaat, waarvan één een hooge oplosbaarheid in 2-procentig citroenzuur vertoont. Met een zekere gewichtshoeveelheid van Thomasphosphaat H_{10} of L_3 zou men dus dezelfde hoeveelheid P_2O_5 ter beschikking van de planten stellen als met een gelijke gewichtshoeveelheid Floridaphosphaat. Aangezien het P_2O_5 -gehalte van het Floridaphosphaat ongeveer $2 \times$ hooger is dan dat der beide monsters Thomasphosphaat kan men ook zeggen, dat de bemestingswaarde van het P_2O_5 in Floridaphosphaat ongeveer de helft zal moeten zijn van die van het P_2O_5 in Thomasphosphaat.

Drukt men de hoeveelheid P_2O_5 , die bij continue extractie op achtereenvolgende tijdstippen in oplossing is gegaan, uit in procenten van de totale hoeveelheid P_2O_5 (tabel 3 en figuur 5¹⁾, dan laten de phosphaten zich op de volgende wijze rangschikken:

$Ca_2(PO_4)_2$.

Beendermeel, Thomasphosphaat *Ha* en *Hd*.

H_{10} en M_{59} .

Algiersphosphaat.

L_3 .

Lh.

Le.

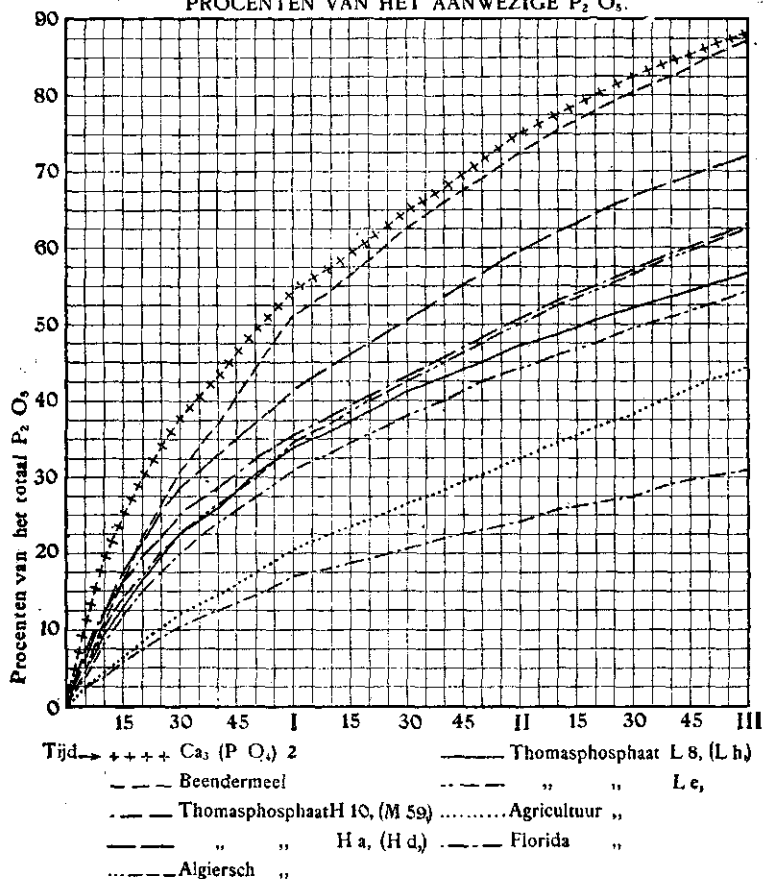
Agricatuurphosphaat.

Floridaphosphaat.

Het gepraecipiteerde tricalciumphosphaat staat dus, wat betreft de snelheid, waarmede het P_2O_5 in oplossing gaat, beslist bovenaan. *Ha*, *Hd* en H_{10} winnen het de eerste 15—20 minuten iets van het beendermeel, daarna blijven *Ha* en *Hd*, die onderling weinig verschillen, achter; na 2 uur b.v. is bij *Ha* en *Hd* resp. 59 en 58 pct., bij het beendermeel 72 pct. van het P_2O_5 opgelost. H_{10} en M_{59} , bij welke het oplossingsproces ongeveer gelijk verloopt, blijven nog meer bij het beendermeel ten achter.

¹⁾ De lijnen voor M_{59} , *Hd* en *Lh* zijn in fig. 5 niet geteekend omdat het beloop dezer lijnen heel weinig verschilt van dat der lijnen voor H_{10} , *Ha* en L_3 . — In fig. 5 zien we, dat telkens bij de vermindering der doorstrotingsnelheid (na $\frac{1}{2}$ en na 1 uur) de lijnen een knik vertoonen. Hieruit moet de conclusie getrokken worden, dat de nieuwe doorstrotingsnelheid te klein was. Ware immers ook bij de geringere doorstr. snelheid voldaan aan de voorwaarde, dat de concentratie van de oplossing ieder oogenblik nagenoeg gelijk nul is, dan zou de richting van de lijn geen verandering hebben ondergaan.

Fig. 5.
OPLOSSINGSPROCES BIJ CONTINUE EXTRACTIE.
PROCENTEN VAN HET AANWEZIGE P_2O_5 .



Een onverwacht resultaat is het weer, dat de snelheid, waarmee het phosphorzuur uit het Algiersphosphaat oplost, zeer weinig verschilt van die, waarmee het phosphorzuur uit Thomasphosphaat H_{10} in oplossing gaat, niettegenstaande H_{10} een mengsel is van 10 monsters Thomasphosphaat, alle met een hoge oplosbaarheid van het P_2O_5 in 2-procentig citroenzuur. Van het begin af aan staat het Algiersphosphaat beslist boven de monsters Thomasphosphaat met een geringe oplosbaarheid van het phosphorzuur in 2-procentig citroenzuur (L-monsters).

Ver beneden de L-monsters volgt het Agricultuurphosphaat en ten slotte komt het Floridaphosphaat, dat procentisch het langzaamst oplost. Uit de cijfers in tabel 3 ziet men, dat aanvankelijk de snelheid, waarmee het P_2O_5 in het Floridaphosphaat oplost, $\frac{1}{3}$ is van die, waarmee het P_2O_5 uit H_{10} oplost; langzamerhand wijzigt dit

getal zich nog ten gunste van het Floridaphosphaat om na 3 uur continue extractie gelijk $\frac{1}{2}$ te worden.

Rangschikt men derhalve de phosphaten volgens de *snelheid*, waarmede het P_2O_5 in koolzuurhoudend water oplost, dan krijgt men een geheel andere volgorde dan bij rangschikking volgens de *oplosbaarheid* van het P_2O_5 , bepaald door éénmaal extraheeren met een 2-procentige citroenzuur-oplossing of door achtereenvolgende extracties met koolzuurhoudend water, zooals ook blijkt uit tabel 4.

Gerangschikt volgens:

Tabel 4.

Oplossingssnelheid,		Oplosbaarheid in CO_2 houdend water bij achtereenvolgende extracties.		Oplosbaarheid in 2 pct citroenzuur.	
uitgedrukt in het aantal mgr. P_2O_5 dat uit gelijke gewichtshoeveelheden phosphaat in oplossing gaat.	uitgedrukt in procenten van de aanvankelijk aanwezige hoeveelheid phosphorzuur.	In procenten van het totaal- P_2O_5 .	Hoeveelheid P_2O_5 opgelost gedurende de 5 eerste extracties, uitgedrukt in procenten van het totaal P_2O_5 .	In procenten van het totaal- P_2O_5 .	
$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$.	<i>Ha.</i>	<i>Hd.</i>	pCt.	pCt.
Beendermeel.	Beenderm. — <i>Ha</i> — <i>Hd.</i>	<i>Hd.</i>	<i>Ha.</i>	87,7	<i>Hd.</i> 96,9
Algiersphosph.	$H_{10} - M_{50}$.	<i>Lh.</i>	H_{10}	87,4	H_{10} 94,3
<i>Ha.</i>	Algiersphosph.	H_{19} .	M_{50}	84,3	<i>Ha.</i> 92,4
<i>Lh.</i>	L_8 .	$L_8 - M_{50}$.	<i>Lh.</i>	76,5	$Ca_3(PO_4)_2$ 90,6
<i>Hd.</i>	<i>Lh.</i>	<i>Le.</i>	<i>Le.</i>	70,7	M_{50} 87,9
$H_{10} - L_8 - M_{50} - \text{Florida}$	<i>Le.</i>	Beendermeel	L_8	67,3	Beendermeel. 80,2
<i>Le.</i>	Agricultuurphosph.	$Ca_3(PO_4)_2$.	Beendermeel.	62,0	<i>Le.</i> 78,5
Agricultuurphosph.	Floridaphosph.	Agricult.-phosph.	$Ca_3(PO_4)_2$.	60,6	<i>Lh.</i> 76,4
		Algiers-phosph.	Agricult.-phosph.	53,1	L_8 71,5
		Florida-phosph.	Algiers-phosph.	23,6	Algiers-phosph. 35,8
			Florida-phosph.	17,2	Florida-phosph. 17,2
				7,0	Agricult.-phosph 14,5

Ter toelichting van tabel 4 diene het volgende:

De rangschikking naar de *oplosbaarheid* van het P_2O_5 bij achtereenvolgende extracties met CO_2 -houdend water geschiedde aan de hand van de bij de vroegere onderzoekingen verkregen cijfers (zie deze verslagen n°. XI en XVII); deze cijfers zijn nogmaals in tabel 5 verzameld. Bij de extractie was de verhouding tusschen phosphaat en CO_2 -houdend water steeds als 1:500 ¹⁾. De oplosbaarheid in

¹⁾ Bij de bepaling van de oplosbaarheid, d.i. de concentratie der oplossing in den verzadigingstoestand, is de verhouding tusschen de hoeveelheid phosphaat en de hoeveelheid oplosmiddel van grooten invloed (Deze Verslagen No. XVII, 1915). Bij de *continue* extractie is het natuurlijk onverschillig in welke verhouding phosphaat en oplosmiddel tezamen gebracht worden. Wel gaat er bij een $2 \times$ grootere hoeveelheid phosphaat per tijdseenheid $2 \times$ zooveel P_2O_5 in oplossing, omdat het aanrakingsvlak tusschen phosphaat en oplosmiddel dan $2 \times$ grooter is.

Oplosbaarheid van het P_2O_5 bij achtereenvolgende extracties met CO_2 -houdend water. (4 gram fosphaat — 2 L oplosmiddel).

Tabel 5.

	H ₁₀	Ha	Hd	M ₅₀	L ₃	Le	La	$Ca_3(PO_4)_2$	Beender-meel.	Algiers-phosph.	Florida-phosph.	Agri-cultuur-phosph.
Oplosbaarheid in 2 pct. citroenzuur.	94,3	92,4	96,9	87,9	71,5	78,5	76,4	90,6	80,2	35,8	17,2	14,5
Totaal P_2O_5	16,06	17,45	15,00	16,77	17,80	16,17	20,93	40,32	31,16	26,28	35,42	22,06

Extract No.	Milligrammen P_2O_5 opgelost uit 4 gram fosphaat.											
1	176,4	340,2	214,4	136,6	206,4	135,8	297,2	186,8	154,8	5,6	21,6	6,2
2	227,6	205,8	199,0	214,2	150,2	173,4	204,6	176,0	163,6	36,4	22,8	20,6
3	106,2	43,8	88,4	124,2	58,2	96,8	61,6	170,0	160,8	53,2	19,2	51,2
4	21,8	10,4	19,0	27,2	15,4	18,4	14,0	163,6	133,2	42,8	16,4	54,8
5	9,8	10,2	8,0	10,6	11,0	11,0	13,4	160,8	143,2	42,4	18,8	66,8
Som.	541,8	610,4	528,8	512,8	441,2	435,4	590,8	857,2	755,6	180,4	98,8	207,6

Uitgedrukt in procenten van het totaal- P_2O_5 .

1	27,5	48,7	35,6	20,4	29,0	21,0	35,5	11,6	12,4	0,5	1,5	0,6
2	35,4	29,5	33,0	31,2	21,1	26,8	24,5	10,9	13,1	3,5	1,6	3,4
3	16,5	6,3	14,7	18,5	8,2	15,0	7,4	10,5	12,9	5,1	1,4	5,8
4	3,4	1,5	3,1	4,1	2,2	2,8	1,7	10,1	10,7	4,1	1,2	6,2
5	1,5	1,4	1,3	1,6	1,5	1,7	1,6	10,0	11,5	4,0	1,3	7,6
Som.	84,3	87,4	87,7	76,5	62,0	67,3	70,7	53,1	60,6	17,2	7,0	23,6

2-proc. citroenzuur werd bepaald volgens de methode-WAGNER (5 gr. fosphaat met 500 cc. 2-proc. citroenzuur gedurende 30 minuten roteeren met 30 à 40 omwentelingen per minuut; temp. 17,5° C).

In de 3de kolom van tabel 4 zijn de fosphaten gerangschikt volgens de oplosbaarheid in CO_2 -houdend water bij de 5 eerste extracties. Natuurlijk verkeert men bij een dergelijke rangschikking eenigszins in 't onzekere, omdat men niet weet welke verhouding

er bestaat tusschen de bemestingswaarden van het phosphorzuur, dat bij de achtereenvolgende extracties in oplossing gaat. In de 4de kolom zijn de phosphaten daarom nog eens gerangschikt naar hetgeen er van het phosphorzuur bij de vijf eerste extracties *gezamenlijk* in oplossing gaat; een belangrijk verschil in de volgorde in de beide kolommen bestaat er evenwel niet.

Bij de bepaling van de *oplosbaarheid* heeft men te doen met een evenwichtstoestand (verzadigingstoestand). Bij chemisch zuivere stoffen is de concentratie in den toestand van verzadiging onafhankelijk van de verhouding, waarin vaste stof en oplosmiddel met elkander in aanraking zijn, zij is voor iedere temperatuur een volkomen bepaalde grootheid. De phosphaten, welke voor bemesting dienen, zijn echter geen zuivere chemische verbindingen, doch mengsels van stoffen. De evenwichtstoestand, welke zich bij roeren met een oplosmiddel instelt, is niet alleen afhankelijk van den aard van het eigenlijke kalkphosphaat, doch tevens van de daarnaast aanwezige stoffen, in de eerste plaats van andere kalkverbindingen dan kalkphosphaat. Dit heeft tengevolge, dat de concentratie van het P_2O_5 in den toestand van evenwicht niet is een bepaalde grootheid, doch een grootheid, welke in hooge mate afhankelijk is van de verhouding, waarin vaste stof en oplosmiddel met elkaar in aanraking worden gebracht, zooals wij in de vorige publicatie voor Thomasphosphaat met cijfers hebben aangetoond. Wil men dus de *oplosbaarheid* van het phosphorzuur gebruiken als maatstaf voor de bemestingswaarde van een fosphaat, dan dient men een keuze te doen voor de verhouding, waarin men fosphaat en oplosmiddel tezamenbrengt. Voor het doen van deze keuze ontbreekt ons nu echter ten eenen male een betrouwbare basis.

Aan de onzekerheid bij de keuze van de verhouding tusschen fosphaat en oplosmiddel kan naar onze meening ten deele tegemoet gekomen worden door de te beoordeelen phosphaten niet éénmaal doch meerdere malen achter elkander met het oplosmiddel te extraheeren; de invloed van de bijmengselen op de oplosbaarheid van het P_2O_5 moet zich immers bij de volgende extracties steeds in mindere mate doen gevoelen; zoo zien wij b.v. (tabel 5) dat bij vele phosphaten de oplosbaarheid bij de tweede extractie aanmerkelijk hooger is dan bij de eerste extractie.

Ten slotte kwamen we tot de conclusie, dat, meer nog dan door de *oplosbaarheid*, de bemestingswaarde van een fosphaat beheerscht moet worden door de *oplossingsnelheid* van het P_2O_5 . Het zou toch, zoo redeneerden we, vooral aankomen op de *snelheid*, waarmede het fosphaat het door de planten opgenomen P_2O_5 vermag aan te vullen, op de snelheid waarmede het verstoorde evenwicht tusschen opgelost P_2O_5 en fosphaat zich weer herstelt. De snelheid, waarmede het poedervormige fosphaat zich oplost zou men kunnen leeren kennen door *continue extractie* van het fosphaat.

Nu blijkt echter, dat phosphaten als Algiersphosphaat en Floridaphosphaat, van welke de oplosbaarheid in 2-procentig citroenzuur en in CO_2 -houdend water gering is, in verhouding tot de andere phosphaten een betrekkelijk groote oplossingssnelheid bezitten. Bij de aanwending van gelijke gewichtshoeveelheden phosphaat zou, indien de oplossingssnelheid een juiste maatstaf ware voor de bemestingswaarde, Algiersphosphaat beter in de phosphorzuurbehoefte der gewassen moeten kunnen voorzien dan alle onderzochte monsters Thomasphosphaat en zou het Floridaphosphaat in dit opzicht op één lijn gesteld moeten worden met de Thomasphosphaatmonsters H_{10} , L_8 en M_{59} (tabel 4, 1ste kolom). Houdt men rekening met het gehalte aan P_2O_5 der phosphaten, dan wordt de volgorde wel anders (tabel 4, 2de kolom), maar ook dan nog staat Algiersphosphaat niet veel bij de monsters Thomasphosphaat H_{10} en M_{59} (N.B. mengsels van resp. 10 en 59 monsters!) ten achter; Floridaphosphaat komt dan wel achteraan, maar de bemestingswaarde zou toch niet beneden $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ van die van Thomasphosphaat H_{10} dalen.

Verder zien wij nog uit tabel 4, dat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en beendermeel, wat de oplossingssnelheid in CO_2 -houdend water betreft, bovenaan staan, terwijl dezen phosphaten, beoordeeld naar de oplosbaarheid in CO_2 -houdend water een plaats achter alle monsters Thomasphosphaat en, op grond van de oplosbaarheid in 2-procentig citroenzuur een plaats tusschen de H en L-monsters toekomt.

Volgens de algemeen heerschende meening is de bemestingswaarde van Algiersphosphaat veel kleiner dan die van Thomasphosphaat en is Florida als phosphorzuurmeststof vrijwel waardeloos. Beoordeelt men de bemestingswaarde der phosphaten naar de snelheid, waarmee het phosphorzuur in CO_2 -houdend water oplost, dan komt men dus in tegenspraak met de geldende opvatting omtrent de bemestingswaarde der verschillende phosphaten. Nu moet één van beide het geval zijn: of de waardeering der phosphaten door de landbouwkundigen en practici is in menig opzicht onjuist, of de bemestingswaarde der phosphaten is niet in die mate afhankelijk van de oplossingssnelheid van het phosphorzuur, althans niet in met CO_2 verzadigd water, dat men deze grootheid als maatstaf voor de bemestingswaarde kan aannemen.

Hoewel de heerschende meening omtrent de bemestingswaarde der onderscheidene phosphaten gebaseerd is op de resultaten van meerdere bemestingsproeven, zal het toch noodig zijn de juistheid dezer meening door nauwkeurige bemestingsproeven nader te onderzoeken, alvorens de conclusie te trekken, dat de oplossingssnelheid geen maatstaf voor de bemestingswaarde van een phosphaat is en veeleer de oplosbaarheid als zoodanig beschouwd moet worden. Bemestingsproeven zijn trouwens ook noodig om, mocht het laatste het geval zijn, uit te maken of niet de oplosbaarheid in CO_2 -houdend

water een betere waardemeter is dan de oplosbaarheid in 2-procentig citroenzuur, want ook bij onderzoek volgens deze beide methoden komt men voor $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en beendermeel tot zeer verschillende resultaten.

Bij de tot nu toe uitgevoerde vergelijkende bemestingsproeven met verschillende fosphaten werd gebruik gemaakt van verschillende natuurlijke grondsoorten. In hoeverre hebben de eigenschappen dezer gronden invloed uitgeoefend op de verkregen resultaten? Wij meenen derhalve, dat zooals in onze vorige publicatie ¹⁾ reeds werd betoogd, in de eerste plaats cultuurproeven zullen moeten genomen worden in met zoutzuur uitgekookt zand; eerst daarna kunnen proeven aangezet worden teneinde de rol te leeren kennen, welke de natuurlijke bodem speelt bij de opname van het phosphorzuur uit de fosphaten door de planten.

Groningen, 11 Maart 1919.

**Untersuchungen über die Auflösungs-schnelligkeit der
Phosphorsäure des Thomasmehles und einiger anderen
Phosphate bei kontinuierlicher Extraktion mit
kohlen säure-haltigem Wasser**

VON

J. G. MASCHHAUPT.

(*Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen*).

In zwei früheren Arbeiten (diese Mitteilungen n°. XI, 1912 und n°. XVII, 1915) kam Verfasser zu dem Schlusse, dass, um einen Einblick in den relativen Wert verschiedener Phosphate zu gewinnen, die Bestimmung der Lösungsschnelligkeit mittels *kontinuierlicher Extraktion* mit CO_2 -haltigem Wasser, wobei die gelöste Stoff sofort entfernt wird, der Methode der intermittierenden Extraktion vorzuziehen sei.

Seitdem ist es Verfasser gelungen einen Apparat für die kontinuierliche Extraktion zusammenzustellen und war es ihm möglich auch die Lösungsschnelligkeit der verschiedenen Phosphate, von denen er früher die *Löslichkeit* bestimmte, zu ermitteln.

Wie bei den früheren Untersuchungen wird eine bestimmte Menge des Phosphates (2 gr.) mit CO_2 -haltigem Wasser bei konstanter Temperatur (30° C.) gerührt unter Einleitung von CO_2 . Anstatt nun das Phosphat so lange mit dem CO_2 -haltigem Wasser zu rühren bis eine Gleichgewichtslage eingetreten ist, wird bei der Methode der

¹⁾ Zie deze Verslagen No. XVII, 1915, pag. 124.

kontinuierlichen Extraktion die gebildete Lösung fortwährend abgesaugt und durch frisches Lösungsmittel ersetzt. Der Zweck ist nämlich um zu erreichen, dass das Phosphat jedem Augenblick mit reinem oder nahezu reinem Lösungsmittel in Berührung sei.

Um die festen Phosphatteilchen zurückzuhalten saugt man durch den folgenden Filtrirapparat ab. Eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre (Höhe 11—12 cm., Durchmesser 20 mm.) wird am geschlossenen Ende über etwa 7 cm. perforiert. Ueber den perforierten Teil schiebt man eine Extraktionshülse von Schleicher und Schüll (n^o. 603, 22 × 80 mm.), welche mittels eines Gummiringelchens gut schliessend gegen die Glasröhre gedrückt wird.

Dieser Filtrirapparat, wovon zwei in die Extraktionsflasche eintauchen (Fig. 1), ist mittels Gummistöpfe und Glasröhre mit einem Messkolben von 1 L. nach *Stohmann* verbunden. Entfernt man mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe die Luft aus dem Kolben, so wird die Lösung durch die Extraktionshülse gesaugt und man bekommt ein klares Filtrat. Die Schnelligkeit womit die Flüssigkeit abgesaugt wird, ist genügend genau mit dem Glashahne B zu regeln. Ist der Messkolben bis zur Marke gefüllt, so wird die Zufuhr mittels des Quetschhahnes D unterbrochen, der Glashahn E (nach der Luftpumpe) wird geschlossen und der Kolben durch einen leeren Kolben ersetzt. Die Verwechslung der Kolben nimmt nur einige Sekunden in Anspruch, sodass die Abfuhr der Lösung kaum unterbrochen wird.

Die Zufuhr frischen Lösungsmittels findet automatisch mittels einer Flasche von *MARIOTTE* (C) statt. Die Extraktionsflasche ist mit zwei *MARIOTTE*'schen Flaschen verbunden um Unterbrechung der Zufuhr während der Füllung dieser Flaschen vorzubeugen; sie werden gefüllt mit Wasser von stark 30° C., welches vorher mit CO₂ gesättigt worden ist.

Die Extraktionsflasche wird, wie bei den früheren Untersuchungen, in ein Wasserbad von konstanter Temperatur (30° C.) gestellt; während der Extraktion wird die Flüssigkeit kräftig mit dem Phosphate gerührt unter Einleitung von CO₂.

Mit zwei Extraktionshülsen gelingt es bis 60 L. pro Stunde abzusaugen.

Die ziemlich grosse Löslichkeit in CO₂-haltigem Wasser der pulverförmigen Kalziumphosphate und des beigemischten Kalziumoxyds oder Kalziumkarbonats schliesst die Bestimmung der Lösungsschnelligkeit nach der gebräuchlichen Methode aus: schon nach kurzer Zeit hat man ja nicht mehr mit einer „verdünnten Lösung“ zu tun und macht der Einfluss des gelösten Kalziums auf den Lösungsprozess der Phosphorsäure sich geltend. Man wird deshalb gezwungen die gebildete Lösung fortwährend abzuführen und durch frisches Lösungsmittel zu ersetzen.

Von einer *konstanten Lösungsschnelligkeit* kann bei pulverförmigen Phosphaten natürlich nicht die Rede sein: 1°. verkleinert sich während der Auflösung stets die Berührungsfläche zwischen festem Stoffe und Lösungsmittel, 2°. haben wir nicht mit einer bestimmten chemischen Verbindung zu tun sondern mit einer Mischung mehrerer Stoffe, und 3°. findet vielleicht auch in einzelnen Fällen bei Berührung der Phosphate mit CO₂-haltigem Wasser Zersetzung statt, wodurch die Zusammensetzung des Kalzium-phosphates sich während der Auflösung ändert.

Aus den mitgeteilten Analysendata ist ersichtlich, dass die Grundbedingung für eine richtige Bestimmung der Lösungsschnelligkeit, nämlich diese, dass die Konzentration der Lösung jeden Augenblick praktisch gleich null ist, bei diesen Versuchen nicht erfüllt worden ist. Die Durchströmungsschnelligkeit ist noch zu gering gewesen und hätte, wenigstens im Anfange der Extraktion grösser als 8 L. pro Viertelstunde sein sollen. Nun würde man, abgesehen von den Beschwerden, welche die Analysierung von grossen Quantitäten sehr verdünnter Lösungen mit sich bringt, die Durchströmungsschnelligkeit wohl verdoppeln oder vervierfachen können, wäre es nicht, dass der Ausführung der Methode der kontinuierlichen Extraktion ein Uebel anhaftet, das um so mehr in den Vordergrund tritt je grösser die Durchströmungsgeschwindigkeit ist, nämlich die Absetzung des Phosphates auf die Filtrirhülsen. Hierdurch wird die Berührungsfläche zwischen festem Stoff und Lösungsmittel kleiner, und für die Lösungsschnelligkeit findet man deshalb auch kleinere Werte als der Fall sein würde, wenn alle Phosphatteilchen sich frei im Lösungsmittel bewegen könnten.

Um den Einfluss der Geschwindigkeit womit abgesaugt wird auf die Lösungsschnelligkeit kennen zu lernen und um beurteilen zu können an welche Durchströmungsgeschwindigkeit man bei der vergleichenden Untersuchung der Phosphate den Vorzug geben soll, wurde eine der Thomasmehlproben (H₁₀) bei vier verschiedenen Durchströmungsschnelligkeiten kontinuierlich extrahiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 2 grafisch dargestellt (2 gr. Phosphat — 2 L. Wasser; bei D wurde durch 3, bei den anderen Versuchen durch 2 Filtrirhülsen abgesaugt).

Auf Grund dieser Ergebnisse meint Verfasser an eine Durchströmungsgeschwindigkeit von 8 L. pro Viertelstunde den Vorzug geben zu müssen. Aus Fig. 2 geht weiter hervor, dass man die Durchströmungsgeschwindigkeit von 8 L. pro Viertelstunde während wenigstens 45 Minuten beibehalten sollte, danach würde man sie jedoch herabsetzen können. Bei den vom Verfasser angestellten Versuchen wurde die Durchströmungsgeschwindigkeit von 8 L. pro Viertelstunde nur während einer halben Stunde beibehalten, dann wurde sie auf 4 L. pro Viertelstunde gebracht um nach einer

Stunde nochmals bis auf die Hälfte vermindert zu werden. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass es erwünscht gewesen wäre, die Durchströmungsgeschwindigkeit von 8 L. pro Viertelstunde länger beizubehalten.

Die befolgte Methode ist zwar nicht eine streng wissenschaftliche, sie ermöglicht es aber doch die Lösungsschnelligkeit der Phosphorsäure mehrerer Phosphate mit einander zu vergleichen.

Tabelle 1 giebt die Zahlen, welche das Verhältnis angeben, worin die Moleküle CaO und P_2O_5 in den nacheinander abgesaugten Lösungen (jedesmal 2 L.) anwesend waren.

Beurteilung der verschiedenen Phosphate auf Grund der Geschwindigkeit womit die Phosphorsäure bei kontinuierlicher Extraktion mit CO_2 -haltigem Wasser in Lösung geht.

Zur Untersuchung kamen dieselben Phosphatproben, welche früher (diese Mitt. n^o. XI, 1912, und n^o. XVII, 1915.) auf ihre Löslichkeit bei aufeinander folgenden Extraktionen mit CO_2 -haltigem Wasser (bzw. 2-proz. Zitronensäure) untersucht wurden.

Mit H, M und L werden Thomasmehlproben angedeutet mit hoher, mittler, und niedriger Zitronensäurelöslichkeit nach WAGNER.

Tabelle 2 und die dazu gehörigen grafischen Darstellungen Fig. 3 und 4 zeigen die Mengen P_2O_5 , ausgedrückt in Milligrammen, welche in aufeinander folgenden Zeiten in Lösung gegangen sind. Stellt man die Phosphate nach abnehmender Lösungsschnelligkeit untereinander, so bekommt man die folgende Reihenfolge:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.	
Knochenmehl.	
Algiersphosphat,	
Thomasmehl H _a .	
"	L _h .
"	H _d .
"	H ₁₀ , L ₈ , M ₅₀ , Floridaphosphat.
"	L _e .
Agriculturphosphat „Ceres“.	

Merkwürdig ist es, dass das Algiersphosphat entschieden über alle Thomasmehlproben gestellt werden muss und dass das Floridaphosphat, wie ungeeignet es zur Düngung und wie gering die Löslichkeit auch sei, hinsichtlich der Lösungsschnelligkeit der Phosphorsäure auf eine Linie zu stellen ist mit zwei Thomasmehlproben, wovon eine (H₁₀) eine Mischung ist von 10 Thomasmehlproben mit hoher Zitronensäurelöslichkeit.

Drückt man die Mengen P_2O_5 , welche in aufeinanderfolgenden

Zeiten in Lösung gegangen sind aus in Prozente der totalen Menge P_2O_5 (Tabelle 3 und Fig. 5), so bekommt man die folgende Reihenfolge:

$Ca_3(PO_4)_2$.
 Knochenmehl, Thomasmehl Ha und Hd.
 Thomasmehl H_{10} und M_{59} .
 Algiersphosphat.
 Thomasmehl L_8 .
 „ Lh .
 „ Le .
 Agriculturphosphat „Ceres”.
 Floridaphosphat.

Unerwartet ist wieder das Resultat, dass die Schnelligkeit, womit die Phosphorsäure sich aus dem Algiersphosphate löst, nur wenig abweicht von der, womit die Phosphorsäure aus H_{10} in Lösung geht, indem vom Anfange an das Algiersphosphat bestimmt über die Thomasmehlproben mit geringer Zitronensäurelöslichkeit zu stellen ist.

Das Floridaphosphat steht jetzt untenan. Aus Tabelle 3 sieht man jedoch, dass anfänglich die Schnelligkeit, womit das P_2O_5 sich löst, nicht kleiner ist als $\frac{1}{3}$ von der, womit die Phosphorsäure aus H_{10} in Lösung geht. Allmählig ändert sich das Verhältnis noch zu Gunsten des Floridaphosphates um nach 3 Stunden gleich $\frac{1}{2}$ zu werden. Die Lösungsschnelligkeit des Floridaphosphates ist deshalb jedenfalls viel grösser als man auf Grund der Düngewirkung erwarten sollte.

In Tabelle 4 sind die Phosphate geordnet:

- 1°. nach der Lösungsschnelligkeit der Phosphorsäure bei kontinuierlicher Extraktion mit CO_2 -haltigem Wasser (Kolumne 1 und 2.);
- 2°. nach der Löslichkeit in CO_2 -haltigem Wasser bei aufeinanderfolgenden Extraktionen (Kolumne 3 und 4);
- 3°. nach der Zitronensäurelöslichkeit nach WAGNER (Kolumne 5).

Die Ordnung nach der Löslichkeit der Phosphorsäure (Kolumne 3, 4 und 5) geschah an der Hand der Analysen-ergebnisse der früheren Untersuchungen (diese Mitt. n°. XI und XVII); die betreffenden Zahlen sind nochmals in Tabelle 5 zusammengestellt. In der dritten Kolumne ist der Löslichkeit in der einzelnen Extraktionen Rechnung getragen, während in der vierten Kolumne nur die Gesamtmenge P_2O_5 , welche durch die fünf ersten Extraktionen gelöst wurde, berücksichtigt worden ist. Der Unterschied zwischen den beiden Reihenfolgen ist jedoch nicht gross.

In seinen früheren Arbeiten kam Verfasser zu dem Schlusse, dass der Düngewert eines Phosphates in erster Linie abhängig sein würde von der Schnelligkeit, womit das Phosphat die von den Pflanzen

aufgenommene Menge Phosphorsäure zu ersetzen vermöchte; hierauf gründete er die Methode der kontinuierlichen Extraktion.

Nun zeigt sich aber, dass Phosphate wie Algiers- und Floridaphosphat, welche eine geringe Löslichkeit in 2-prozentiger Zitronensäurelösung und in CO_2 -haltigem Wasser besitzen, in Verhältnis zu den andren Phosphaten eine ziemlich grosse Lösungsschnelligkeit besitzen. Bei Düngung mit gleichen Mengen Phosphat würde, wäre die Lösungsschnelligkeit ein richtiger Massstab für den Düngewert, Algiersphosphat besser imstande sein das Phosphorsäurebedürfnis der Pflanzen zu befriedigen als alle untersuchten Thomasmehlproben und das Floridaphosphat würde in dieser Hinsicht auf eine Linie mit den Thomasmehlproben H_{10} , L_8 und M_{59} zu stellen sein (Tabel 4, erste Kolumne). Trägt man dem P_2O_5 -gehalt der Phosphate Rechnung dann wird die Reihenfolge wohl eine andere (zweite Kolumne), aber auch dann noch steht das Algiersphosphat nicht viel bei den Thomasmehlproben H_{10} und M_{59} (Mischungen von bzw. 10 und 59 Proben!) nach; das Floridaphosphat kommt dann wohl hinten an, der Düngewert würde jedoch nicht unter ein Drittel von dem des Thomaspheosphates H_{10} sinken.

Weiter ergibt sich aus Tabelle 4 dass $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und Knochenmehl, in Beziehung auf die Lösungsschnelligkeit in CO_2 -haltigem Wasser, oben an stehen, indem diese Phosphate, beurteilt nach der Löslichkeit in CO_2 -haltigem Wasser, eine Stelle hinter allen Thomaspheosphatproben, und beurteilt nach der Löslichkeit in 2-prozentiger Zitronensäurelösung, eine Stelle zwischen den H- und L-Proben zukommt.

Nach der allgemein herrschenden Meinung ist der Düngewert des Algiersphosphates viel niedriger als der des Thomaspheosphates und ist das Floridaphosphat zur Düngung nahezu wertlos. Beurteilt man den Düngewert der Phosphate nach der Schnelligkeit, womit die Phosphorsäure in CO_2 -haltigem Wasser auflöst, so kommt man also in Widerspruch mit der geltenden Ansicht hinsichtlich des Düngewertes der verschiedenen Phosphate. Nun muss eins von beiden der Fall sein: entweder die jetzige Wertschätzung der Phosphate ist in mancher Hinsicht unrichtig, oder der Düngewert der Phosphate ist nicht in dem Masse von der Lösungsschnelligkeit abhängig, jedenfalls nicht von der in CO_2 -haltigem Wasser, dass man sich von dieser Grösse als Massstab des Düngewertes bedienen darf.

Obwohl die herrschende Meinung hinsichtlich des Düngewertes der unterschiedenen Phosphate auf den Ergebnissen mehrerer Düngungsversuche gegründet ist, wird es notwendig sein die Richtigkeit dieser Meinung durch neuen genaue Düngungsversuche zu erproben, ehe man den Schluss zieht, dass die Lösungsschnelligkeit kein guter Massstab für den Düngewert eines Phosphates sei und vielmehr die *Löslichkeit* als solcher zu betrachten ist. Düngungs-

versuche sind übrigens auch nötig um, möchte das letzte der Fall sein, zu entscheiden, ob nicht die Löslichkeit in CO_2 -haltigem Wasser ein besserer Maszstab ist als die Löslichkeit in 2-prozentiger Zitronensäurelösung nach WAGNER; denn auch bei den Löslichkeit-bestimmungen nach beiden Methoden kommt man für $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und Knochenmehl zu sehr verschiedenen Resultaten.

Diese Kulturversuche müssen nach Verfassers Meinung genommen werden in mit Salzsäure ausgekochtem Sande. Setzt man die Versuche mit Kulturböden an, so werden so viele unbekannte Faktoren in den Versuch eingeführt, dass die Ergebnisse wieder sehr wenig Halt bieten. Danach sollen spezielle Versuche uns belehren über die Rolle, welche der natürliche Boden spielt bevor die Phosphorsäure des auf den Acker gebrachten Phosphates in die Pflanzenwurzeln eintritt.
