RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE GRONINGEN.

Over de bepaling van de waarde voor den plantengroei van plantenvoedende stoffen in bodem en meststoffen, voor zooverre deze afhankelijk is van de oplosbaarheid dier stoffen.

A. Enkele beschouwingen over de tot nu toe aangewende pogingen om door scheikundig onderzoek de hoeveelheid beschikbaar plantenvoedsel in bodem en meststoffen te leeren kennen en meer in het bijzonder naar aanleiding van de onderzoekingen van E. Mitscherlich.

DOOR

J. G. MASCHHAUPT.

Toen men door het optreden van LIEBIG de beteekenis der verschillende anorganische stoffen in bodem en meststoffen voor de cultuur der gewassen had leeren beseffen, heeft men aanvankelijk gedacht, dat de quantitatieve bepaling van die verschillende stoffen, volgens de gebruikelijke laboratoriummethoden, voor de kennis der vruchtbaarheid van den bodem en de bemestingswaarde der meststoffen, van groot belang zou zijn.

G. J. MULDER [1]) is in zijn bekende werk, dat helaas in LIEBIGS dagen niet de belangstelling en waardeering vond, die het zoo ruimschoots verdiende, met kracht tegen deze meening te velde getrokken. Telkens en telkens weer wijst hij er met nadruk op, dat onder den invloed van LIEBIG te veel gewicht gehecht wordt aan het „quantum", het „quale" te veel op den achtergrond gedrongen wordt, en, voegt MULDER er aan toe, „het quale heeft in de physiologie zoowel beteekenis als het quantum. Die het niet gelooven wil ete eenige dagen paardenhaar, een voorwerp, hetwelk tot de eiwitligchamen behoort, en hij zal van de plompe quantiteitsleer genezen zijn". [2]) „Het is de

[1]) G. J. MULDER. De scheikunde der Bouwbare aarde, 1860.

[2]) MULDER, III, pag. 408.

209529

physiologie niet de analyse, het is het verband van alles zamen, niet de samenstelling alleen, waaruit licht kan worden geput", — zegt hij eenige regels verder. [1]) „Het is de grondfout van LIEBIG dat hij althoos buiten de physiologie staat. [2]) De chemie weet alleen van stoffen, die direct dienen; de physiologie erkent evenveel waarde aan het indirect nuttige, zoo het waarlijk nuttig is." [3])

Ook LIEBIG heeft, door ervaring geleerd, moeten erkennen, dat de gewone chemische analysen voor de beoordeeling der vruchtbaarheid van den bodem en der bemestingswaarde van verschillende stoffen, slechts van zeer beperkte beteekenis zijn. In 1862 [4]) schreef hij: „Es ist selbstverständlich, dass ein Boden, um fruchtbar für die Culturgewächse zu sein, als erste Bedingung die Nahrungsmittel derselben in genügender Menge enthalten muss; allein die chemische Analyse, welche dieses Verhältnis bestimmt, giebt nur selten einen richtigen Massstab zur Beurtheilung der Fruchtbarkeit verschiedener Bodenarten ab, weil die darin enthaltenen Pflanzennahrungsmittel, um wirksam oder aufnahmfähig zu sein, eine gewisse Form und Beschaffenheit besitzen müssen, welche die Analyse nur unvollkommen anzeigt". [5])

Toen men meer algemeen had leeren inzien, dat niet enkel de

---

1) MULDER, III, pag. 409.

2) MULDER, III, pag. 409.

3) MULDER, III, pag. 485.

4) 7de druk van LIEBIGS bekende werk, deel II, getiteld „Die Naturgesetze des Feldbaues", pag. 65.

5) In hoeverre deze woorden geschreven werden onder invloed van het in 1860 verschenen werk van MULDER (zie b.v. Dl. IV, pag. 390, regel 19 van boven) is uit historisch oogpunt een zeer interessante vraag. Jammer genoeg is niets bekend omtrent de meening van LIEBIG over MULDER's boek. Wat is toch de reden, dat LIEBIG met zijne strijdnatuur gezwegen heeft na het verschijnen van MULDER's werk, waarvan in 1862 eene Duitsche vertaling verscheen?

De eenige uitlating van LIEBIG is te vinden in de 7e uitgave (1862) van zijn „Agrikulturchemie", Dl. I, pag. 25, en is in de volgende uitgaven letterlijk overgenomen. Verder niets. Ook VOLHARD in zijne voor eenige jaren verschenen biografie van LIEBIG geeft geen opheldering. De bovenbedoelde passage, voor zoover betreft MULDER's boek, moge hier volgen.

„Seit dieser Zeit hat er sich redlich bemüht, mein Feind zu sein; in seinem neuesten Werke „die Chemie der Ackerkrume", belehrt mich Herr MULDER, wie ungenügend und lückenhaft meine Versuche über die Ackerkrume seien; ich weiss dies leider selbst, und es bleibt mir nur der Trost, dass ich mich wirklich bemühte, sie so gut zu machen als ich eben konnte, und ich kann es nur beklagen, dass seine Zurechtweisungen für mich so unfruchtbar geblieben sind.

Besonders anstössig ist ihm der Wechsel in meinen wissenschaftlichen Ansichten; er stellt die, welche ich vor Jahren hatte, mit späteren zusammen und beweist damit, wie unconsequent ich bin. Es ist dies ein Fehler, den ich genöthigt bin ein zu gestehen; was ihn entschuldigen dürfte ist der Umstand, dass die Chemie verzweifelt rasche Fortschritte macht, und die Chemiker, welche nachkommen wollen, in einem beständigen Zustand der Mauserung (deplumatio, la mue) sind. Dem, welchem neue Federn sprossen, fallen die alten aus den Flügeln aus, die ihn nicht mehr tragen wollen, und er fliegt hernach um so besser."

hoeveelheid gewicht in de schaal legde, werd het streven de *voor de plantenwortels opneembare stoffen* te bepalen. Dit laatste was mogelijk, indien men er slechts in slaagde, bij de bepaling der plantenvoedende bestanddeelen *„de oplossende werking der wortels na te bootsen"*, zooals men het uitdrukte.

In de volgende tientallen jaren hebben tal van onderzoekers dit oplosmiddel trachten te vinden, zooals men eertijds zocht naar „den steen der wijzen", alleen heeft men, geloof ik, bij het zoeken naar het bovenbedoelde oplossingsmiddel niet altijd zoo scherp het doel, dat men trachtte te bereiken, voor oogen gehad, als de oude alchimisten. En tot op den huidigen dag zijn er nog agricultuurchemici, die dit droombeeld met onverdroten ijver najagen.

Hier een verzamelreferaat te geven van de pogingen, om door uittrekken van gronden met zuren van verschillende samenstelling en van verschillende sterkte, een inzicht te krijgen in den voorraad „beschikbaar plantenvoedsel" in den bodem, zou te veel ruimte vorderen en slechts weinig nut hebben [1]).

Het streven van de verschillende onderzoekers was, de oplossende werking der wortels na te bootsen. Met dit „nabootsen" heeft men het echter meestal zoo nauw niet genomen. Aanvankelijk heeft men zich tevreden gesteld met te bepalen, wat er aan voedende bestanddeelen in oplossing gaat bij koken met zuren van eene zekere verdunning (bijv. 25 pCt. of 10 pCt. HCl — 11 pCt. HNO_3) in plaats van het totale gehalte aan P, K enz. te bepalen. Een onderzoek naar de door de wortels afgescheiden zuren, aan welke men bij de opname van de verschillende stoffen eene groote beteekenis toekende, werd niet ingesteld [2])

Dijer [3]) was de eerste, die werkelijk eene poging deed om de sterkte te bepalen van het zuur, waarover de wortels beschikken om stoffen uit den grond in oplossing te brengen. Deze bepaling werd door Dijer als volgt uitgevoerd.

De uitgegraven wortels worden door uitspoelen van aarde bevrijd en het aanhangende water met filtreerpapier weggenomen. De aldus

---

1) Een overzicht van de verschillende oplossingsmiddelen, welke zijn aangegeven ter bepaling van het „assimileerbaar" plantenvoedsel vindt men in eene publicatie van Dijer in de: „Journal of the Chem. Soc. Transactions 1894, Vol. 65, pag. 115. Een overzicht van de latere onderzoekingen vindt men vermeld in: Hissink, Onderzoek van Deligronden. Landb. Tijdschr. 1903, pag. 405.

2) H. von Liebig stelt in de Landw. Jahrb., Bd. 10, 1881, de vraag „Durch welche Säure lösen die Pflanzenwurzeln die Phosphate im Boden? Op grond van proeven komt het v. L. waarschijnlijk voor, dat oxaalzuur (gebonden aan kali) het eerste zuur is, dat in de planten optreedt. v. L. vermoedt, dat deze verbinding nu ook de oplossing der bodemphosphaten bewerkstelligt. Voor de beoordeeling van de opneembaarheid der phosphaten beveelt hij daarom kaliumoxalaat aan.

3) Zie noot 1.

verkregen wortelmassa wordt voor een deel gebruikt voor de vochtbepaling, terwijl een ander deel fijngeknipt en met water opgekookt wordt. De verkregen zure oplossing wordt vervolgens met phenolphtaleïne als indicator getitreerd.

Uit het aldus verkregen titercijfer en het vochtgehalte der wortels berekende DIJER den zuurgraad van het wortelsap.

Op deze wijze bepaalde meergenoemde onderzoeker den zuurgraad van het wortelsap bij 100 verschillende plantensoorten. Uit de onderling vrij veel uiteenloopende cijfers, berekende hij een *gemiddelden* zuurgraad, overeenkomende met die eener oplossing van 0,910 pCt. gekristalliseerd citroenzuur.

Op de resultaten van dit onderzoek baseerde DIJER de methode om met behulp van eene 1-procentige citroenzuuroplossing het gehalte van den grond en van meststoffen aan opneembaar plantenvoedsel te bepalen. Deze methode werd vervolgens door hem getoetst aan bemestingsproeven en door haar toe te passen bij het onderzoek van grond afkomstig van een der proefvelden te Rothamsted, waarvan de bemestingstoestand dus goed bekend was. DIJER komt tot de volgende conclusie:

„A 1 per cent citric acid solution appears then, to give indications fairly bearing out the manurial properties of phosphatic materials as recognised by experience in the field; it approximates fairly well to the average strength of the natural solvent (rootsap) used by the plant itself; and, tested by the results it gives on soils of known history and condition, it appears likely to afford a not unreliable means of ganging as regards the available „mineral" constituents, the probable fertility of the soil itself".

VAN BIJLERT bepaalde in navolging van DIJER den zuurgraad van het wortelsap der tabaksplant (= 2 pCt. citroenzuur), terwijl na DIJER verschillende andere onderzoekers grond uittrokken met zeer verdunde zuren. [1])

Afgezien van de waarde van dergelijke bodem- en meststoffenanalysen in het algemeen, meen ik, dat er tegen de methode van DIJER twee ernstige bedenkingen gemaakt kunnen worden, waarop vreemd genoeg, voor zoover mij bekend is, nog nimmer in de landbouwkundige literatuur de aandacht werd gevestigd. In de eerste plaats is de aanwezigheid van vrij zuur in het *uitgeperste* sap nog geen bewijs, dat er in het sap van de *levende*, *onbeschadigde* cellen, ook vrij zuur als zoodanig voorkomt.

De tweede vraag, die nog meer voor de hand ligt en die DIJER zich zeer zeker had moeten stellen luidt: aangenomen dat het celsap inderdaad vrij zuur bevat, zijn het protoplasma en de celwand dan ook permeabel voor dit zuur, wordt het zuur ook door de wortels afgescheiden?

[1]) Zie D. J. HISSINK. Onderzoek van Deligronden. Landb. Tijdschr. 1903, pag. 405.

Want alleen in dit geval kan het zuur eenige werking buiten de cel uitoefenen.

Dat noch DIJER zelf, noch de onderzoekers, welke zijne methode toegepast hebben, zich deze vragen stelden, is wel typeerend voor de geringe aandacht, welke men bij agricultuur-chemische onderzoekingen, aan de physiologische zijde der vraagstukken geschonken heeft.

In de agricultuurchemie heeft men, op grond van zeer onvolledige mededeelingen van oudere onderzoekers, aan deze zuurafscheiding als aan een dogma geloofd. De omvangrijke onderzoekingen der botanici CZAPEK [1]) en KUNZE [2]) zijn op landbouwkundig gebied nagenoeg onopgemerkt gebleven, niettegenstaande het resultaat dezer proeven was, dat de zuursecretie, afgezien van koolzuur, sterk betwijfeld moest worden.

Ook KOSSOWITSCH [3]) sprak op grond zijner onderzoekingen over de rol der planten bij het in oplossing brengen van plantenvoedsel, het vermoeden uit, dat de oplossende werking in hoofdzaak moest toegeschreven worden aan door de plantenwortels afgescheiden koolzuur.

In den laatsten tijd is deze kwestie opnieuw onderzocht n.l. door STOKLASA en ERNEST [4]) en van agricultuurchemische zijde door J. H. ABERSON. [5])

Deze onderzoekers komen tot de conclusie, dat de wortels der planten slechts koolzuur afscheiden.

Hoewel deze onderzoekingen de afscheiding van andere zuren dan koolzuur door de wortelcellen niet bevestigd hebben, meen ik toch, dat het vraagstuk nog niet geheel is opgelost.

Alle proeven — met uitzondering van enkele corrosieproeven van CZAPEK — der bovengenoemde onderzoekers zijn genomen met *kiemplantjes* in den *hongertoestand*. Men liet de wortels van kiemplantjes [6]) n.l. groeien in gedestilleerd water of in eene met waterdamp verzadigde ruimte, dus onder *zeer abnormale* omstandigheden. Het absolute bewijs, dat *normaat* groeiende planten aan de wortels geen andere

---

1) CZAPEK. Zur Lehre von der Wurzelausscheidungen. Jahrb. f. Wiss. Bot., 1896, pag. 324.

2) G. KUNZE. Uber Säure-ausscheidung bei Wurzeln und Pilzhyphen und ihre Bedeutung. Jahrb. f. Wiss., Bot. 42, 1906, pag. 357.

3) KOSSOWITSCH. Die Rolle der Pflanzen bei der Lösung der Nährstoffen des Bodens die sich im letzteren von ungelösten Zustande befinden. Journ. f. exp. Landw. (Russ.), 1902, pag. 165.

4) STOKLASA und ERNEST. Beiträge zur Lösung der Frage der chemische Natur. des Wurzelsekretes. Jahrb. f. Wiss. Bot., Bd. 46, 1908, pag. 55.

5) J. H. ABERSON. De zure afscheidingen der wortels. Med. der R. H. Land-, Tuin- en B.b.school, Dl. 6, pag. 1, 1908. Zie ook: Jahrb. für Wiss. Bot., Bd. 47, 1910, pag. 41.

6) STOKLASA en ERNEST experimenteerden ook met in cultuurvloeistoffen tot ontwikkeling gekomen planten.

zuren dan koolzuur afscheiden is dus naar mijne meening nog niet gegeven.

Uitgaande van de overweging, dat de plantenwortels, mogen ze al sterkere zuren afscheiden, toch in hoofdzaak koolzuur produceeren en de bodemvloeistof, tengevolge van de ontleding der in den bodem aanwezige organische stoffen, steeds meer of minder koolzuur bevat. is MITSCHERLICH [1]) voor enkele jaren op het denkbeeld gekomen, voor de bepaling van het voor de plantenwortels opneembare voedsel, den grond te extraheeren met koolzuurhoudend water. [2])

„Das Maximum der unseren Kulturpflanzen zur Verfügung stehenden Salze des Bodens bilden somit die in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löslichen Salze", zegt MITSCHERLICH op pag. 310. Of deze, in de verhandeling van M. cursief gedrukte zin, wel geheel juist is, meen ik te moeten betwijfelen en wel op de volgende gronden.

Wanneer men de „oplossende werking der wortels" in het laboratorium door middel van een of ander oplosmiddel wil imiteeren, dan dient men in het oog te houden, dat de plantenwortels, afgezien van de twijfelachtige zuurafscheiding door de wortelcellen, nog over een ander middel kunnen beschikken om het bodemmateriaal aan te tasten. Dit middel bestaat hierin, dat de wortels uit de bodemvloeistof meer base opnemen dan zuur, tengevolge waarvan in de nabijheid der wortels eene zure reactie optreedt door vorming van wat vrij HNO_3, H_2SO_4 of HCl [3]). De beteekenis van deze zuurvorming bij de assimilatie van phosphorzuur uit moeilijk oplosbare phosphaten, is uit de verschillende onderzoekingen van PRIANISCHNIKOW overtuigend gebleken.

Dus ook met deze „oplossende werking" der plantenwortels moet men rekening houden bij de beoordeeling, welke stoffen wel, welke stoffen niet de wortelcellen kunnen binnendringen.

En buiten de plant liggen ook nog verschillende oorzaken, waardoor de moeielijker oplosbare bodembestanddeelen (meststoffen) in gemakkelijk oplosbare verbindingen kunnen omgezet worden.

Zoo is het zeer goed mogelijk dat, al doen de plantenwortels dit niet, toch de lagere organismen in den grond, behalve koolzuur, nog organische zuren produceeren en hiermede het bodemmateriaal (meststoffen) aantasten. [4])

---

1) MITSCHERLICH. Eine chemische Boden-analyse für pflanzenphys. Forschungen. Landw. Jahrb., Bd. 36, 1907, pag. 309.

2) Dit denkbeeld was niet nieuw, doch wel de exacte wijze, waarop het onderzoek werd uitgevoerd. SCHLÖSING JR. o. a. sloeg reeds CO_2 houdend water als oplosmiddel voor

3) Zie mijne publicatie: Reactieverandering van den bodem ten gevolge van planten groei en bemesting. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der R. Landbouwproefst., X, 1911.

4) KRÖBER. Journ. f. Landw., Bd. 57, 1909, p. 5—80, en PEROTTI, Zentr. f. Bact. II, Bd. 25, pag. 409.

STOKLASA. Kreislauf des Phosphat-Ions im Boden. Centr. f. Bact. II, Bd. 29, 1911, pag. 385.

Verder hebben onderzoekingen van PEROTTI [1]) geleerd, dat sommige bacteriën de aanvankelijk neutrale reactie van ammoniakzouten in eene zure reactie veranderen door eenzijdige ammoniakopname. Het aldus gevormde vrije minerale zuur werkte oplossend op het aanwezige tricalciumphosphaat.

Of al deze werkingen zoo geheel te verwaarloozen zijn tegenover de oplossende werking van het koolzuurhoudende water in den grond, zooals MITSCHERLICH aanneemt, valt nog te betwijfelen.

Hetgeen in CO_2-houdend water oplost, is dus niet de maximale waarde van hetgeen in den bodem (resp. meststoffen) den planten tot voedsel kan dienen. Eerder kan men zeggen, dat hetgeen uit de bouwbare aarde of uit meststoffen met CO_2-houdend water in oplossing gaat, *minstens* binnen afzienbaren tijd ter beschikking van de plantenwortels kan komen, terwijl vermoedelijk ook stoffen, welke in CO_2-houdend water practisch gesproken *niet* oplossen, toch nog door de plantenwortels kunnen opgenomen worden, en weer andere stoffen sneller aan de planten het benoodigde phosphorzuur enz. kunnen leveren dan men op grond van de oplosbaarheid in CO_2-houdend water zou verwachten.

Of deze methode van grondonderzoek aan de verwachtingen zal beantwoorden, hangt af van hetgeen men zich voorstelt met deze methode van onderzoek te bereiken.

MITSCHERLICH heeft naar mijne meening de oogen al reeds te veel gericht op „practische resultaten". In de derde afdeeling van zijne bovengenoemde publicatie, getiteld: „Practisch-Wissenschaftliche Folgerungen", zegt M. op pag. 361:

„*Die landwirtschaftliche Praxis* [2]) stellt dann nur zwei Fragen an die chemische Bodenanalyse:

1. Wie viel Nährstoffen sind für die Pflanze disponibel und
2. Wie lange kann dieser disponible Nährstoffvorrat ausreichen.

Reicht er nicht aus, so muss der Boden mit disponiblen Nährstoffen gedüngt werden."

Wanneer men, zooals op landbouwkundig gebied maar al te veel gedaan is, weer met deze methode trachten wil de zoo gecompliceerde vraagstukken, die de praktijk van den landbouw stelt, *direct* tot eene oplossing te brengen, dan vrees ik, dat men weer dezelfde teleurstelling zal ondervinden als bij de vroegere methoden, en na verloop van tijd zal men de methode-MITSCHERLICH als onbruikbaar op zij zetten.

Stelt men zijne verwachtingen wat lager, ziet men in de methode-MITSCHERLICH een waardevol hulpmiddel bij de studie der veranderingen, welke in den bouwgrond onder invloed van plantengroei en

---

[1]) PEROTTI. Chem. Zeit. 1908, pag. 448. Centr. f. Bakt. II, Bd. 25, pag. 409.

[2]) Ik cursiveer.

bemesting plaats hebben, en bij de beoordeeling van de vermoedelijke waarde van hulpmeststoffen, dan zal deze methode ongetwijfeld uitstekende diensten kunnen bewijzen. Want in tegenstelling met alle vroegere methoden, maakt deze methode het met zekerheid aantoonen van zeer kleine verschillen, — en hierom is het bij dergelijke vraagstukken altijd te doen, — mogelijk.

Bovendien, al mogen de verkregen cijfers voor de beoordeeling der hoeveelheid voedsel, welke ter beschikking is van de planten, geen *absolute* waarde hebben, toch bestaat er wel eene betrekking tusschen deze cijfers en het assimileerbare plantenvoedsel en kunnen we aannemen, dat hetgeen in CO_2-houdend water oplost, direct opgenomen *kan* worden door de wortels.

De methode-MITSCHERLICH zal ons niet leeren, hoe een bepaalde grond *is*, wat hij bij de plantenproductie presteeren zal en welke cultuurmaatregelen wij dienen te nemen, zelfs niet wanneer men afziet van tallooze factoren, welke de vruchtbaarheid beheerschen en alleen het oog heeft gevestigd op de behoefte aan bepaalde anorganische verbindingen. Maar wel zal ze ons in vele gevallen kunnen leeren, hoe de bodem onder invloed van de cultuur *verandert* en de studie van deze veranderingen moet juist hoofdzaak zijn bij het toekomstig grondonderzoek.

Onlangs heeft MITSCHERLICH [1]) zijne methode voor grondonderzoek ook aanbevolen voor het onderzoek van meststoffen.

„Die Düngemittelanalyse muss aus pflanzenphysiologischen Gründen genau auf der gleichen Grundlage afgebaut werden, wie die chemische Bodenanalyse" — zegt MITSCHERLICH. In hoeverre de methode MITSCHERLICH inderdaad op plantenphysiologische grondslagen gebaseerd is, is uit het voorafgaande reeds duidelijk geworden.

MITSCHERLICH begint met de opmerking te maken, en zeer terecht, dat de meststoffen in vereeniging met den bouwgrond, chemische en physiologische omzettingen ondergaan. Deze omzettingen hebben meer betrekking op de individualiteit van den bodem, dan op die der betreffende meststof. De bedoelde omzettingen behooren dus thuis bij het *bodem*onderzoek en niet bij het onderzoek der meststoffen.

Maar, zegt hij, er zijn ook grondsoorten, waarin voorloopig geen omzetting der opgebrachte meststoffen plaats heeft. Voor deze gronden kunnen we de waarde der meststoffen beoordeelen, door ze op dezelfde wijze te onderzoeken als den grond zelf, d. i. door te bepalen, wat er van de meststof in met CO_2 verzadigd water oplost.

Nu behoeft het geen betoog, dat dergelijke gronden zoo goed als niet voorkomen. Deze gronden toch zouden absoluut geen absorptie-

---

[1]) MITSCHERLICH: Ein Beitrag zur Düngemittel- und Bodenanalyse. Landw. Jahrb. 1910, pag. 299.

verschijnselen moeten vertoonen en geheel vrij moeten zijn van lagere organismen. Slechts een bodem van zuiver kwartszand voldoet aan deze voorwaarden. Alleen in een dergelijken bodem blijft de meststof b.v. een of ander phosphaat als zoodanig bestaan en heeft men bij de bemestingswaarde van de meststof te maken: *a*) met de oplosbaarheid van de stof in de bodemvloeistof *b*) met de oplossende werking van de plantenwortels op de meststof als zoodanig.

Bij zeer gemakkelijk in water oplosbare meststoffen is van eene oplossende werking, door de plantenwortels op de meststof uitgeoefend, natuurlijk geen sprake, de stof lost zonder meer op in het bodemvocht of vormt absorptieverbindingen in den bodem en verdwijnt dus als zoodanig. Alleen bij zeer moeielijk oplosbare stoffen (b. v. verschillende phosphaten) kan sprake zijn van eene oplossende werking der wortels op de onveranderde meststof.

Nu doet zich echter de vraag voor, welk deel van eene op het land uitgestrooide in water onoplosbare meststof (b. v. thomasmeel) direct met de wortels in contact komt. Deze vraag is moeielijk te beantwoorden, maar het is niet onwaarschijnlijk dat, vooral op niet te lichte gronden, slechts een gedeelte van het uitgestrooide thomasmeel in directe aanraking met de wortels zal komen. Bij de beoordeeling van de bemestingswaarde van dergelijke in water onoplosbare verbindingen is het gedrag der plantenwortels ten opzichte van de stof dus vermoedelijk van minder beteekenis en is het hoofdzaak na te gaan, met welke snelheid de stof in de bouwbare aarde wordt opgelost en omgezet in andere verbindingen (absorptie), waarbij de vraag dan verplaatst is naar de beteekenis van de geabsorbeerde stoffen voor de voeding der planten.

Bij het oplossen en de verspreiding der meststoffen in den bodem speelt zonder twijfel het *koolzuurhoudende* water in den bodem eene rol van beteekenis. Voor de beoordeeling van de snelheid, waarmede de meststof in den grond in oplossing gaat en *als zoodanig* verdwijnt heeft de oplosbaarheid in koolzuurhoudend water dus zeker waarde. Men hoede zich echter voor het toekennen van te groote waarde aan deze methode en stelle zich niet voor, dat men eenigermate juist imiteert, hetgeen er in den bodem plaats heeft. Boven sprak ik reeds van de verschillende factoren, welke hun invloed doen gelden bij het in oplossing brengen van bodemmateriaal, hier wil ik alleen wijzen op het essentieele verschil, dat er bestaat tusschen het roeren van enkele grammen stof b.v. thomasmeel met eene groote overmaat koolzuurhoudend *vloeibaar* water, en het langzaam oplossen van in den bodem verdeeld thomasmeel door *capillair gebonden* koolzuurhoudend water, waarbij het opgeloste phosphorzuur steeds weer door andere bodembestanddeelen geabsorbeerd wordt of door de plantenwortels wordt opgenomen. Het heeft dus absoluut geen zin, wanneer MITSCHERLICH [1]) ter

[1]) l. c. pag. 301.

beantwoording van de vraag, met welke hoeveelheid CO_2-houdend water hij een bepaalde hoeveelheid meststof zal behandelen, rekening houdt met de hoeveelheid kunstmest, welke gewoonlijk per H. A. wordt gegeven en den regenval gedurende de vegetatie-periode.

Nog op een paar passages uit de publicatie van MITSCHERLICH wil ik de aandacht vestigen.

Op pag. 316 zegt MITSCHERLICH:

„Betrachten wir jetzt die pflanzenphysiologische Bedeutung der vorstehenden Ergebnisse. Die Zeit, in welcher das Wasser auf das Düngemittel resp. auf den Boden, dem dieses einverleibt ist, einwirkt ist eine gegebene. Es kommt für die Pflanze stets nur die Vegetations zeit in Betracht. *Da diese Zeit für Wintersaaten länger ist als für Sommersaaten, so ist notwendigerweise deshalb* die Lösungsgeschwindigkeit (?) der Nährstoffe und damit die *Aufnahme dieser Nährstoffe durch die Wintersaaten eine grössere.* Bei der gleichen Kulturpflanze wird darum [1]) diejenige Sorte, welche eine längere Vegetationszeit hat einen höheren Ertrag liefern müssen! (z. B. Winterweizen > Sommerweizen, Späthafer > Frühhafer, Spätkartoffeln > Frühkartoffeln u. a m.).

Deze passage op zich zelf is reeds een doorslaand bewijs, hoezeer ook MITSCHERLICH, ondanks zijne bewering van het tegendeel, de plantenphysiologie totaal uit het oog heeft verloren. De productie van plantenstof uitsluitend afhankelijk te stellen van de hoeveelheid anorganische stoffen door de wortels opgenomen, nog daargelaten of in eene langere vegetatie-periode inderdaad eene grootere hoeveelheid anorganische bestanddeelen wordt opgenomen, is eene stelling, welke iemand die ook slechts even zijne gedachte in plantenphysiologische richting had gestuurd niet zou *kunnen* neerschrijven.

MITSCHERLICH knoopt aan het bovenstaande nog eene beschouwing vast, waarvan mij de beteekenis niet duidelijk geworden is.

In een voorafgaande publicatie [2]) heeft MITSCHERLICH aangetoond, dat haver onder overigens gelijke omstandigheden van 2-basisch-phosphorzure kalk ± 45,7 pCt. van 3-basische ± 14,9 pCt. assimileerde.

Op grond van proeven omtrent de oplosbaarheid van beide phosphaten in met koolzuur verzadigd water berekent M., dat om dezelfde hoeveelheden phosphorzuur in oplossing te brengen als door de haverplanten werden opgenomen, de beide phosphaten met de 542- resp. de 475-voudige hoeveelheid koolzuurhoudend water geschud zouden moeten worden. MITSCHERLICH [3]) zegt dan:

„Es ist nicht ausgeschlossen, dass wir so auf Grund einer umfang-

---

1) Let wel! — De cursiveeringen zijn van MITSCHERLICH.

2) Ein Beitrag zur Erforschung der Ausnützung des im Minimum vorhandenen Nährstoffes durch die Pflanze. Landw. Jahrb., Bd. 39, 1910, pag. 133.

3) Pag. 326.

reichen Anstellung von Vegetationsversuchen zu einer *allgemein gültigen* [1]) Düngemittel-analyse gelangen können. Das grundlegende Material hierfür hoffen wir in nächster Zeit zu erbringen. Vorversuche lassen bislang unsere Annahme als richtig erscheinen".

Wanneer men nu bedenkt, dat de bovenbedoelde proeven ter bepaling van hetgeen door de planten van tri-calciumphosphaat en dicalciumphosphaat wordt opgenomen, uitgevoerd werden met *één bepaalde plantensoort* (haver) in *zuiver kwartszand*, waaraan voedingszouten werden toegevoegd, wanneer men verder denkt aan de reeds besproken factoren, welke medewerken bij het oplossen van meststoffen en verdere bodembestanddeelen, dan ziet men gemakkelijk in, dat MITSCHERLICH hier weder het oude droombeeld najaagt, dat nimmer verwezenlijkt kàn worden. Dit is te meer te betreuren, omdat het onderzoek zooals MITSCHERLICH het begonnen is, ontzaglijk veel arbeid zal kosten, en er met zijne methode van onderzoek op dit gebied ongetwijfeld veel te bereiken is, wanneer men eene andere richting inslaat en een meer bescheiden doel nastreeft.

Wanneer de planten datgene opnemen, wat in oplossing gaat, indien men de meststof gedurende 24 uur roert met de 500-voudige hoeveelheid met koolzuur verzadigd water bij eene temperatuur van 30° C., dan zouden volgens de proeven van MITSCHERLICH [2]) aan het totaal P_2O_5 der volgende meststoffen de achter de namen vermelde waarden zijn toe te kennen.

$CaHPO_4$	41,7	Thomasmeel C	33,2
$Ca_3(PO_4)_2$	17,6	26	26,8
Florida superphosphaat .	98,—	Wolters Na-phospaat . .	34,2
Ontlijmd beendermeel A.	17,6	„ K- „ . .	31,5
B.	27,4	Koprolithenmeel. . . .	3,7
Opgeloste Peruguano . .	50,8	Somme phosphaat . . .	4,0
Thomasmeel A	30,1	Agricultuur „ . . .	0,5

Naar aanleiding van deze cijfers zou ik nog een enkele opmerking willen maken.

Uit deze cijfers en uit de mededeeling van MITSCHERLICH, dat bij zijne proeven haver „vom 2-basisch Phosporsaurenkalk ca 45,7 pct. vom 3-basischen ca 14,9 pct. ausnutzte", krijgt men den indruk, dat van het phosphorzuur in de verschillende phosphaten, slechts de bovenvermelde percentages voor de planten *opneembaar* zijn.

Is dit nu inderdaad het geval?

Zooals men uit de resultaten van het onderzoek der beide genoemde phosphaten in het tweede deel dezer verhandeling zal zien, is de oplosbaarheid van het phosphaat, dat na de boven omschreven

---

1) Ik cursiveer!

2) l. c. pag. 326.

behandeling met koolzuurhoudend water achterblijft, nog even oplosbaar in koolzuurhoudend water. Het achterblijvende phosphaat heeft dus eene samenstelling, welke niet noemenswaard van de oorspronkelijke samenstelling afwijkt en de opneembaarheid voor de planten moet dus ook dezelfde zijn.

Wanneer MITSCHERLICH dus bij zijne cultuurproeven vindt, dat van tricalciumphosphaat 14,9 pct., van dicalciumphosphaat 45,7 pct. „ausgenutzt" wordt, dan kan dit niet beteekenen, dat de overige 85,1 pct. resp. 54,3 pct. niet opgenomen *kunnen* worden. Dat er niet meer is opgenomen dan 14,9 pct. resp. 45,7 pct. van de totale hoeveelheid phosphorzuur, welke de planten aangeboden werd, hangt natuurlijk voor een groot deel samen met den chemischen vorm waarin het phosphorzuur aanwezig is, maar hangt verder af van tallooze andere factoren, zooals: plantensoort (dit omvat reeds een groot aantal onbekende factoren) toevallige groeiomstandigheden (atmosferische invloeden gedurende de groeiperiode) — toevallige ontwikkeling van het wortelstelsel — aard en hoeveelheid der aan het zand toegevoegde voedingszouten [1] — hoeveelheid toegevoegd phosphaat.

De cijfers 14,9 pCt. en 45,7 pCt. zijn dus geen *specifieke* grootheden voor di- en tricalciumphosphaat, maar zij geven slechts aan de hoeveelheden phosphorzuur, welke bij de bedoelde proeven van MITSCHERLICH werden opgenomen. Neemt men de proeven met een *andere* plantensoort, bij eene andere verhouding tusschen de verschillende voedingszouten en phosphaten of onder *andere* omstandigheden wat betreft watervoorziening, lichtintensiteit, vochtigheidstoestand van de lucht (verdamping) enz. enz., gedurende de vegetatieperiode of neemt men de proeven niet in zuiver kwartszand maar in *bouwbare aarde*, dan vindt men ook *andere* cijfers.

Op deze cijfers van zeer betrekkelijke waarde baseert MITSCHERLICH nu eene methode om de bemestingswaarde, de opneembaarheid van het phosphorzuur in de verschillende phosphaten te bepalen (de stof gedurende 24 uur bij 30° C. roeren met de 500-voudige hoeveelheid met CO_2 verzadigd water). Volgens deze methode werkende vindt MITSCHERLICH de in het bovenstaande staatje vermelde cijfers. Hieruit volgt dus, dat deze cijfers ook van zeer betrekkelijke waarde zijn.

Natuurlijk is er wel een zekere waarde aan deze getallen toe te kennen, omdat ze weergeven de oplosbaarheid van het phosphorzuur, in een oplosmiddel waarover de bodem, en ook de plantenwortels zonder twijfel beschikken, een oplosmiddel, dat bovendien de oplosmiddelen, welke in den bodem werkzaam zijn om de phosphaten aan te tasten, niet in sterkte overtreft.

---

[1] Men denke hier aan de proeven van PRIANISCHNIKOW, met welke volgt, dat de opneembaarheid van het phosphorzuur zeer nauw samenhangt met den vorm, waarin de stikstof aan de planten wordt aangeboden. ($Na\,N\,O_3$ of $(N\,H_4)\,2\,S\,O_4$ of mengsels van beiden).

Nu zal men allicht aanvoeren, dat deze cijfers nog niet absoluut vast staan, dat de methode wellicht nog eenigszins gewijzigd moet worden, omdat ze opgesteld werd op grond van een voorloopig onderzoek; ook MITSCHERLICH wenscht de opgegeven cijfers op deze wijze beschouwd te zien. Mijn geheele betoog is er echter op gericht aan te toonen, dat men ook op grond van meerdere cultuurproeven nimmer eene methode van onderzoek zal vinden, welke cijfers geeft, waaraan grootere beteekenis is toe te kennen. Men kan de verhouding meststof : CO_2-houdend water, wijzigen, men kan den roertijd en de temperatuur veranderen, aan het wezen der methode verandert *niets*. Ein „allgemein gültige Düngemittel-analyse" in den zin van MITSCHERLICH is en blijft een *droombeeld*, dat men tevergeefs zal najagen. Wanneer men zich ernstig afvraagt, welk doel men met opoffering van veel tijd en moeite nastreeft, dan blijkt, dat men zichzelf geen afdoend antwoord kan geven, dat men niet in staat is het vraagstuk scherp te formuleeren, doch slechts in de verte flauw iets heeft zien schemeren.

Nog op een ander punt wensch ik hier de aandacht te vestigen. Door SJOLLEMA [1]) werd indertijd de aandacht gevestigd op een fout, welke geregeld naar zijne meening gemaakt werd, bij de bepaling van het assimileerbaar plantenvoedsel in den bodem n.l. deze, dat men bij alle methoden den grond slechts éénmaal met het oplosmiddel extraheerde. Het was er toch om te doen, àl het voor de plantenwortels opneembare plantenvoedsel te bepalen; men moet dus niet éénmaal maar *meerdere malen* den grond met het oplosmiddel extraheeren. SJOLLEMA toonde bij een paar grondmonsters aan, dat bij hernieuwde extractie met 1 pct. citroenzuur inderdaad steeds weer appreciable hoeveelheden phosphorzuur in oplossing gaan.

Deze opmerking is gedeeltelijk juist. Nochtans komt het mij voor, dat op zichzelf in het slechts eenmaal extraheeren bij de methode MITSCHERLICH niet zoozeer een fout ligt. 't Is toch niet alleen te doen om te weten of al het phosphorzuur opgelost kàn worden door koolzuurhoudend water, want, als bij de eerste extractie slechts iets in oplossing gaat, dan kan men op den duur met steeds nieuwe hoeveelheden oplosmiddel de geheele hoeveelheid stof wel in oplossing brengen. Maar het is er vooral om te doen om den oplosbaarheidsgraad, de snelheid waarmede eene voor de planten voldoende hoeveelheid P_2O_5 in oplossing gaat, te leeren kennen.

Met één omstandigheid heeft men echter nimmer rekening gehouden, ook MITSCHERLICH niet, n.l. met de aanwezigheid in den bodem en de meststoffen van stoffen, waardoor de oplosbaarheid van het phosphorzuur verminderd wordt, n.l. calcium en ijzer.

Een enkele onderzoeker wees al vroeger op het verschijnsel, dat bij

---

[1]) Chem. Zeit. 1901, pag. 311.

het uittrekken van grond met verdunde zuren, het phoshorzuurgehalte van het extract iets daalde wanneer men grond en oplosmiddel langeren tijd met elkander in aanraking liet; men schreef dit, waarschijnlijk zeer terecht, toe aan de aanwezigheid van ijzerverbindingen in den grond.

Bij ons onderzoek van de verschillende phosphaten, zoowel volgens de methode van MITSCHERLICH als volgens de methode van WAGNER met eene 2-procentige citroenzuuroplossing, is gebleken van hoeveel belang het kalkgehalte van de stof is voor de hoeveelheid phosphorzuur, welke bij de eerste extractie in oplossing gaat. Vooral bij sommige natuurlijke phosphaten is deze invloed zeer groot en neemt de oplosbaarheid van het phosphorzuur bij de volgende extracties, wanneer de koolzure kalk dus door de voorafgaande extracties grootendeels verwijderd is, sterk toe.

Nu zal men wellicht opmerken, dat het te doen is om de oplosbaarheid te leeren kennen van het phosphorzuur *in de meststof*, dus in tegenwoordigheid van de aan de meststof eigen bestanddeelen. Wanneer deze bijmengselen de oplosbaarheid van het phosphorzuur verminderen bij behandeling met koolzuurhoudend water, dan zullen zij dit zeker ook wel doen, wanneer de meststof op het land is gebracht. Maar dan heeft men ook tevens toegegeven, dat de bepaling van de oplosbaarheid van het phosphorzuur door uittrekken met koolzuurhoudend water slechts van zeer betrekkelijke waarde is om te weten te komen hoe snel het phosphorzuur in den bodem in oplossing zal gaan en ter beschikking komt van de planten. Want in de meeste gronden zijn juist verschillende stoffen aanwezig, die de oplosbaarheid van het phosphorzuur beïnvloeden. Maar beperkt men zich slechts tot het minst gecompliceerde geval, n.l. dat het kalkrijke phosphaat verdeeld is tusschen zuiver kwartszand, dan nog is het niet van te voren te zeggen in hoeverre de opneembaarheid van het phosphorzuur door de aanwezigheid van koolzure kalk wordt verminderd en of de opneembaarheid inderdaad zoo gering is als de hoeveelheid phosphorzuur, welke in oplossing gaat bij eenmaal uittrekken met koolzuurhoudend water volgens MITSCHERLICH zou doen vermoeden.

Ik wil hier niet nogmaals dezelfde beschouwing herhalen om het verschil tusschen beide verschijnselen duidelijk te maken. Ik meen te kunnen volstaan met er nog eens op te wijzen, dat we in het eene geval te maken hebben met een scheikundig evenwicht, hetwelk optreedt bij samenbrenging van een zekere hoeveelheid van een mengsel van verschillende stoffen en eene bepaalde hoeveelheid oplosmiddel in ruimen overmaat, terwijl wij in het andere geval hetzelfde mengsel van stoffen hebben, verdeeld tusschen zuiver kwartszand (het allereenvoudigste geval!) en capillair gebonden water, waaruit de plantenwortels geregeld het phosphorzuur, dat in oplossing

is gegaan tot zich nemen, afgezien nog van andere veranderingen door de plant teweeg gebracht.

Ten slotte moet ik nog de aandacht vestigen op het feit, dat MITSCHERLICH ook de opneembaarheid van *stikstofverbindingen* op dezelfde wijze beoordeelt, nl. door bepaling van de oplosbaarheid der stikstof in koolznurhoudend water.

MITSCHERLICH gaat van de veronderstelling uit „dass der Stikstoff von der Pflanze aufnehmbar ist, sobald er löslich ist. [1]) Hiertegen valt natuurlijk niets in te brengen, wanneer men een voorbehoud maakt voor de *organische* stikstofverbindingen en dus alleen denkt aan ammoniakzouten en nitraten. Onverklaarbaar komt het mij echter voor, dat MITSCHERLICH blijkbaar van meening is, dat stikstofverbindingen welke *niet* in water oplossen, ook van geen waarde voor den plantengroei zijn.

MITSCHERLICH bepaalt weer met groote zorg de oplosbaarheid van de stikstof in meststoffen, welke de stikstof nog in andere vormen dan als ammoniakzouten en nitraten bevatten. Als typen kiest hij: „Peruguano [2]) als Repräsentanten von Stickstoffverbindungen tierischen Ursprunges und Rotkleeheu als solchen pflanzlichen Ursprunges, als Anhalt für die Löslichkeit des Gründüngungstickstoffes".

Sprak MITSCHERLICH eenige regels verder niet over het verhinderen van omzettingen door bacteriën tijdens het roeren met koolzuurhoudend water, men zou geneigd zijn aan te nemen, dat MITSCHERLICH nog nimmer van bacteriën had gehoord.

De stikstof van een groenbemesting zou alleen bemestingswaarde hebben voor zoover ze direct in koolzuurhoudend water oplosbaar is!

Tegen de methode MITSCHERLICH ter beoordeeling van de bemestingswaarde van phosphorzuur-, kali- en kalkhoudende meststoffen moge men bedenkingen hebben, in ieder geval geeft de methode in deze gevallen eenig inzicht in de vermoedelijke snelheid waarmede P, K, en Ca ter beschikking komen van de planten. Maar dat MITSCHERLICH deze methode ook toepast bij de stikstof houdende meststoffen is een raadsel, dat ik niet heb kunnen oplossen.

En dat het geen kwestie is, die MITSCHERLICH maar even terloops aanraakt, maar werkelijk wel goed overdacht moet hebben, moge, behalve uit de reeds door MITSCHERLICH bij Peruguano en hooi van roode klaver verrichte onderzoekingen ook nog blijken uit het volgende citaat [3]), waarin een en ander door mij is gecursiveerd.

---

1) l. c. pag. 327.

2) Op pag. 329 blijkt, dat M. *opgeloste* Peruguano gebruikt heeft. De keuze is dan al heel ongelukkig geweest, omdat deze heel weinig „Stickstoffverbindungen tierischen Ursprunges" bevat, doch hoofdzakelijk ammoniakverbindingen, zooals ook uit de cijfers van MITSCHERLICH blijkt.

3) l. c. pag. 329.

„*Von hohem Interesse* ist aber für uns *aus pflanzen-physiologischen Gründen* die Frage, ob denn sämtlicher Stickstoff in diesen Düngemitteln in Kohlensäure gesättigtem Wasser löslich ist. Um diese Frage zu beantworten haben wir auch die Gesamt-Stickstoffbestimmung in den beiden Düngemitteln gemacht.

Sie ergab:

beim Guano 8,96 ± 0,016 pCt. N.
„ Kleeheu 3,41 ± 0,008 „ „

Mithin waren von dem in Guano enthaltenen Stickstoff 6,8 pCt., von dem im Kleehen enthaltenen Stickstoff 62,2 pCt. nicht kohlensäurelöslich d. h. *nach unserer Theorie nicht für die Pflanze aufnehmbar.*

Das letztere Resultat findet durch die Vegetationsversuche von Paul Wagner u. a. volle Bestätigung; denn diese ergaben, dass bei den Ernten nur 62 pCt. der im Chilesalpeter gegebenen Stickstoffmengen wiedergefunden wurden, und dass die Ausnützung des Gründüngungsstickstoffs 65 pCt. von der des Salpeterstickstoffs war. Im ganzen würde nach diesen Versuchsergebnissen somit der Gründüngungsstickstof im Höchstfalle zu $\frac{65 \times 63}{100} = 40{,}3$ pCt. ausgenutzt, dh. von der in der Gründüngung gegebenen Stickstoffmenge würden 59,7 pCt. nicht aufnehmbar sein". (M. vond 62,2 pCt. niet oplosbaar in CO_2-houdend water).

Een sprekender bewijs, dat men nog steeds bij landbouwkundige onderzoekingen geen rekening houdt met het uiterst gecompliceerde karakter der vraagstukken, tallooze factoren, welke in het spel zijn slechts plompweg negeert, is wel niet denkbaar.

In één geval heeft de methode Mitscherlich ook waarde ten opzichte van de stikstof, n.l. om na te gaan in welke mate de ammoniakstikstof gebonden aan het zeolitisch materiaal in den bodem, oplosbaar is, dus direct beschikbaar voor de planten. Onderzoekingen in deze richting werden reeds verricht door D. J. Hissink [1]).

Hoewel we dus naar mijne overtuiging nimmer door behandeling met welk oplossingsmiddel ook, zullen leeren hoeveel plantenvoedsel er in een bepaalde meststof „onmiddellijk voor de planten beschikbaar" is en we door een dergelijk onderzoek de waardeverhouding van verschillende phosphaten b.v. nimmer in getallen zullen kunnen uitdrukken, zoo meende ik toch, dat een vergelijkend onderzoek naar het gedrag van de verschillende phosphaten bij eene voortgezette behandeling met steeds nieuwe hoeveelheden koolzuurhoudend water en eveneens bij herhaalde extractie met eene oplossing van citroenzuur zijn waarde moest hebben voor de kennis van de ver-

[1]) Bijdrage tot de kennis van de binding der ammoniakstikstof door zeolitisch materiaal. Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, no. VI, 1909.

schillende phosphaten als meststoffen en althans eene *benaderende* waardeverhouding moest doen kennen.

De resultaten van dit onderzoek zijn in het tweede deel dezer verhandeling neergelegd.

Vervolgens komt het mij voor van groot belang te zijn na te gaan, hoe het door den bodem geabsorbeerde phosphorzuur zich gedraagt bij eene voortgezette behandeling met koolzuurhoudend water en de factoren te bestudeeren, welke de oplosbaarheid beheerschen.

Een groot deel van het op het land gebrachte phosphorzuur zal immers naar alle waarschijnlijkheid eerst door den bodem geabsorbeerd worden en pas daarna ter beschikking komen van de planten.

Hetzelfde is het geval bij de op het land gebrachte kalizouten; ook naar de oplosbaarheid van de geabsorbeerde kali dient dus een onderzoek ingesteld te worden.

B. Vergelijkend onderzoek naar het gedrag van verschillende phosphaten bij voortgezette behandeling met koolzuurhoudend water (resp. met eene oplossing van citroenzuur). Eene bijdrage tot de kennis dezer stoffen als meststof

DOOR

J. G. MASCHHAUPT en Dr. L. R. SINNIGE.

Het standpunt, waarop wij ons bij dit onderzoek gesteld hebben, is in het eerste deel dezer verhandeling uitvoerig uiteengezet geworden. Meer in het bijzonder zij hier verwezen naar hetgeen gezegd werd op pag. 27.

Door R. KUNZE werd reeds voor eenige jaren thomasphosphaat uitvoerig volgens de methode-MITSCHERLICH onderzocht [1]).

KUNZE ging na, welken invloed de verschillende factoren, die een rol spelen bij de behandeling met koolzuurhoudend water, hebben op de hoeveelheid P_2O_5, welke in oplossing gaat.

Hij onderzocht n.l. den invloed van:

a. den roertijd;

b. de temperatuur;

c. het koolzuurgehalte van het water;

d. de verhouding tusschen de hoeveelheid thomasphosphaat en oplosmiddel.

---

[1]) R. KUNZE. Beiträge zur Wertbestimmung der Phosphorsäure der Thomasmehle. Inaug. Diss. Königsberg i. Pr., 1907.

De eerste, door hem beschreven serie bepalingen heeft betrekking op een monster thomasphosphaat, dat bij 30° geroerd wordt met water, verzadigd met CO_2. De verhouding van thomasphosphaat tot water is 1 : 150. De roertijden varieeren bij de verschillende bepalingen van 1 tot 24 uur.

Nu blijkt, dat de hoeveelheid P_2O_5, welke in oplossing gaat, stijgt naarmate de roertijd langer genomen wordt, tot een maximum bereikt wordt. Daarna daalt dit cijfer weer, tot dat ten slotte na ± 15 uur een evenwichtstoestand intreedt en langer roeren dan verder geen invloed meer schijnt te hebben. Bij de andere series proeven, waarbij het thomasphosphaat in de verhoudingen 1 : 300, 1 : 600, 1 : 1200 en 1 : 2000 met CO_2-water geroerd werd, is eene aanvankelijke stijging en daaropvolgende daling der opgeloste hoeveelheid P_2O_5 niet met alle zekerheid waar te nemen. Bij de genoemde verhoudingen trad de evenwichtstoestand resp. na ongeveer 5, 14, 20 en 24 uur op.

De invloed van de temperatuur is zeer gering, zoodat men volgens KUNZE geen groote fouten zou maken, indien men de bepalingen bij kamertemperatuur zou uitvoeren.

Wat den invloed van de verhouding tusschen thomasphosphaat en oplosmiddel betreft, zoo kan hier medegedeeld worden, dat uit de analyseresultaten van KUNZE, betrekking hebbende op 3 zeer uiteenloopende monsters thomosphosphaat (zie A, C en 26 in tabel 1) volgt, dat de hoeveelheden in oplossing gebracht phosphorzuur sterk toenemen naarmate de verhouding thomasphosphaat: vloeistof, ruimer wordt genomen. Deze toename gaat door tot de verhouding 1 : 1500; dan schijnt al het betrekkelijk gemakkelijk oplosbare P_2O_5 opgelost te zijn en bij verdere verruiming der verhouding Th : W neemt de hoeveelheid opgelost P_2O_5 nog maar weinig toe.

Ten slotte heeft KUNZE een 37-tal monsters thomasphosphaat van verschillende herkomst onderzocht op totaal P_2O_5, op in 2-procentig citroenzuur oplosbaar P_2O_5 (methode WAGNER) en op de hoeveelheid phosphorzuur, welke bij roeren gedurende 24 uur bij 30° C. in oplossing gaat in met CO_2 verzadigd water bij eene verhouding tusschen thomasphosphaat en water van 1 : 500, 1 : 3000 en 1 : 6000.

In de eerste plaats volgt uit de verkregen cijfers, dat wanneer met meer dan de 3000-voudige hoeveelheid water geroerd wordt, geen belangrijke stijging van de opgeloste hoeveelheid P_2O_5 meer plaats heeft; gemiddeld gaat bij de verhouding 1 : 3000 92,5 pCt. in oplossing van de hoeveelheid, welke bij de verhouding 1 : 6000 oplost. (De cijfers varieeren tusschen 88 en 96 pCt., eenmaal is het 99 pCt.)

Hetgeen bij de verhouding 1 : 500 in oplossing gaat schommelt bij de verschillende monsters echter tusschen wijde grenzen; deze hoeveelheid varieert n.l. van 20—55 pCt. van de hoeveelheid P_2O_5, die bij de verhouding 1 : 6000 uit het thomasmeel oplost.

Waaraan dit verschil tusschen de verschillende soorten thomasphosphaat is toe te schrijven, wordt door KUNZE niet medegedeeld. Niet ten onrechte, naar het ons voorkomt, wijst KUNZE hier op de mogelijkheid, dat twee soorten thomasphosphaat, die zich ten opzichte van de 6000-voudige hoeveelheid CO_2-houdend water volkomen gelijk gedragen, toch in alle groeiperioden niet evengroote hoeveelheden P_2O_5 ter beschikking van de planten stellen [1]). Hiermede heeft KUNZE dan echter meteen de methode, om door éénmalige extractie met eene ruime hoeveelheid CO_2-houdend water het assimileerbaar plantenvoedsel te bepalen, veroordeeld en feitelijk toegegeven, dat slechts het successievelijk uitloogen met kleinere hoeveelheden oplosmiddel een inzicht kan geven in de snelheid en de volledigheid waarmede het plantenvoedend bestanddeel in eene bepaalde verbinding ter beschikking komt van de planten. Alleen dient dan nog nader vastgesteld te worden, *in welke verhouding* men stof en oplosmiddel bij de extractie tezamen moet brengen.

Vermoedelijk is dit groote verschil in de oplosbaarheid bij geringere hoeveelheden oplosmiddel toe te schrijven aan verschillende hoeveelheden vrije kalk en kalkzouten naast de calciumphosphaten in de onderzochte thomasphosphaatsoorten aanwezig. [2])

Bij vergelijking der cijfers, aangevende hetgeen oplost in CO_2-water bij de verhouding 1 : 6000 en de cijfers, verkregen bij de bepaling van het in citroenzuur oplosbaar P_2O_5 volgens WAGNER, komt KUNZE tot de conclusie, dat bij al deze 37 monsters tusschen deze cijfers ongeveer dezelfde verhouding bestaat.

Gemiddeld lost in CO_2-water bij de genoemde verhouding ruim 92 pCt. op van hetgeen in citroenzuur oplost, terwijl de afzonderlijke getallen uiteenloopen van 84—99.

Deze betrekking gaat op voor thomasslakken met zeer uiteenloopende citroenzuuroplosbaarheid, hetgeen blijkt uit de cijfers in tabel 1, welke cijfers ontleend zijn aan de analyseresultaten van KUNZE. Hieruit zou volgen, dat men bij thomasphosphaat evengoed het in 2-procentig citroenzuur oplosbare P_2O_5 (methode WAGNER) kan bepalen als de zooveel omslachtiger methode van MITSCHERLICH (bij de verhouding 1 : 6000) toepassen, wanneer het er om te doen is de „opneembaarheid" van het P_2O_5 te leeren kennen. Maar, zooals boven reeds werd opgemerkt, uit het onderzoek van KUNZE zelf volgt reeds, dat monsters thomasphosphaat, die, behandeld met CO_2-water in de verhouding 1 : 6000 dezelfde oplosbaarheid van het phosphorzuur vertoonen, toch vermoedelijk niet allen evensnel

---

1) l. c. pag. 35.

2) Het ligt in onze bedoeling later verschillende soorten thomasmeel nog in deze richting te onderzoeken; bij het reeds door ons verrichte onderzoek werd slechts een *mengsel* van 59 monsters thomasphosphaat onderzocht.

hun phosphorzuur ter beschikking van de planten zullen stellen (zie tabel 1).

Tabel 1.

Merk van het thomasmeel.	Gehalte aan „totaal-P_2O_5".	Van het totaal P_2O_5 is oplosbaar bij de verhouding thomasmeel : water =			In 2 proc. citroenzuur lost op van het totaal P_2O_5.	De hoeveelheid citroenzuur opl. P_2O_5 = 100 gesteld, zoo lost in CO_2 water bij de verhouding 1 : 6000 op:
		1 : 500.	1 : 3000.	1 : 6000.		
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	
A.	22,79	30,3	51,8	54,6	**61,3**	89
B.	15,67	24,2	52,6	59,6	**70,1**	85
C.	15,68	37,4	74,8	79,5	**91,1**	87
D II.	18,48	42,6	79,9	80,9	**85,2**	95
D III.	20,01	16,9	56,8	61,3	**68,9**	89
D VI.	16,40	30,8	54,3	60,4	**67,9**	89
10	15,08	25,9	74,9	84,4	**91,9**	92
16	17,60	19,5	63,7	71,4	**77,4**	92
19	16,88	41,2	74,1	77,1	**83,5**	92
23	15,48	17,6	65,8	71,6	**80,4**	89
24	15,50	16,8	63,4	72,5	**78,8**	92
26	19,71	27,7	71,6	79,4	**86,2**	92
D K.	19,46	19,8	96,1	98,1	**99,2**	99
30	21,88	21,5	55,8	62,3	**64,4**	97

Uit de tabel ziet men tevens, dat de oplosbaarheid bij de verhouding 1 : 500 in geenerlei verband staat met de oplosbaarheid in 2-procentig citroenzuur. Van monster D K b.v., waarvan nagenoeg al het phosphorzuur in citroenzuur oplost, lost in CO_2-water bij de verhouding 1 : 500 slechts 19,8 pCt. van het totaal P_2O_5 op, terwijl van D VI, met eene lage citroenzuuroplosbaarheid (67,9), 30,8 pCt. van het phosphorzuur oplost bij de genoemde verhouding.

De bedoeling van het onderzoek van KUNZE, uitgevoerd in MITSCHERLICH's laboratorium, was: gegevens te verzamelen om het probleem, dat MITSCHERLICH zich gesteld had, n.l. het vinden van „eine chemische Boden- und Düngemittelanalyse auf gemeinsamer pflanzenphysiologischer Grundlage ruhend", te helpen oplossen.

Over de publicatie [1]), waarin MITSCHERLICH zijne meening omtrent de mogelijkheid der oplossing van het bovengenoemde probleem uitspreekt en hij de resultaten zijner onderzoekingen mededeelt, is reeds in het eerste deel dezer verhandeling het een en ander gezegd. Op enkele punten uit het experimenteele onderzoek moet hier echter nog de aandacht gevestigd worden.

Aan het experimenteele gedeelte van zijne verhandeling laat

[1]) Landw. Jahrb. 39, pag. 299, 1910.

MITSCHERLICH een theoretisch gedeelte voorafgaan handelende over de oplossingssnelheid van plantenvoedingsstoffen als functie van den tijd.

Wanneer we eene bepaalde hoeveelheid stof brengen in eene bepaalde hoeveelheid vloeistof, dan heeft de oplossing aanvankelijk plaats in het zuivere oplosmiddel. Naarmate de oplossing geconcentreerder wordt, vermindert natuurlijk de oplossingssnelheid. De eindtoestand is die, waarbij de geheele hoeveelheid stof in oplossing is gegaan, indien de hoeveelheid stof kleiner of gelijk is aan de maximaal oplosbare hoeveelheid.

Noemt men de hoeveelheid stof, die in oplossing moet gaan, A en die, welke op een tijdstip t in oplossing is gegaan, y, zoo stelt MITSCHERLICH deze vergelijking op:

$$\frac{dy}{dt} = (A - y)k \text{ of } \frac{dy}{A - y} = k\,dt \ldots\ldots (1)$$

Na integratie:

$$\log (A - y) = \log A - c\,t$$

Deze vergelijking is echter aan ernstige bedenkingen onderhevig, zooals uit het volgende moge blijken.

Bij het opstellen der formule voor de oplossingssnelheid van eene vaste stof in eene oplossing der stof zelf gaan NOYES en WHITNEY [1]) uit van de volgende overweging.

De vaste stof is steeds omgeven door een zeer dun laagje eener verzadigde oplossing; het evenwicht tusschen de vaste stof en de oplossing stelt zich aan het grensvlak buitengewoon snel in. De oplossingssnelheid wordt nu uitsluitend beheerscht door de diffusiesnelheid van de zich in de grenslaag in verzadigde oplossing bevindende stof naar het overige deel der oplossing, welke door roeren homogeen gehouden wordt.

De diffusiesnelheid op een bepaald tijdstip en ergo de oplossingssnelheid, is evenredig met het verschil in concentratie tusschen het met de stof verzadigde vloeistoflaagje aan het oppervlak en de oplossing. Dus:

$$\frac{dx}{dt} = C\,(S - x)$$

waarin S voorstelt de concentratie van de verzadigde oplossing, x die der oplossing op een bepaald oogenblik, C eene constante. Door integreeren verkrijgt men de volgende formule:

$$\log (S - x) = \log S - c\,t \ldots\ldots (2)$$

Zooals wel vanzelf spreekt, is de hoeveelheid stof die in een bepaalden tijd door het grensvlak heen diffundeert, afhankelijk van

---

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 23, 1897, pag. 689.

de grootte van dit oppervlak. NOYES en WHITNEY zorgden er daarom voor, dat gedurende de proef het oppervlak der te onderzoeken stof hetzelfde bleef.

NERNST [1]) heeft de bovenstaande hypothese toegepast op de reactiesnelheid in heterogene systemen, dus voor het geval men niet met een eenvoudig oplossingsverschijnsel te doen heeft maar met eene chemische reactie b.v. de oplossing van magnesia in zoutzuur Hij komt tot de conclusie, dat het evenwicht in de grenslaag zich tusschen de twee phasen praktisch met oneindig groote snelheid (d. w. z. in vergelijking met de diffusiesnelheid) instelt en dat dus de oplossingssnelheid van de magnesia in het zoutzuur uitsluitend beheerscht wordt door de snelheid, waarmede het zoutzuur door het dunne, de magnesia aanklevende, vloeistoflaagje heendiffundeert.

BRUNNER [2]) heeft deze theoretische beschouwingen experimenteel bevestigd bij zijn onderzoek over de oplossingssnelheid van magnesia in verschillende zuren.

De bovenstaande beschouwingen, BRUNNER wijst er met nadruk op, zijn echter slechts toepasselijk op de allereenvoudigste gevallen, b.v. de oplossing van moeielijk oplosbare metaaloxyden en hydroxyden in zuren. MITSCHERLICH echter past deze theorie toe op de zoo gecompliceerde chemische omzetting, welke plaats heeft bij de oplossing van calciumphosphaten in koolzuurhoudend water. De samenstelling van den „Bodenkörper" blijft bij dit proces niet constant, — de calciumphosphaten worden gedurende het oplossingsproces ontleed — en het constant blijven der samenstelling van de resteerende stof is natuurlijk voor het toepassen van vergelijking (1) eene „conditio sine qua non".

Alleen om deze reden is de door MITSCHERLICH opgestelde vergelijking dus al te verwerpen.

Maar er zijn tegen de formule zelf nog twee bezwaren aan te voeren.

In de eerste plaats is het onjuist, de oplossingssnelheid op een bepaald tijdstip evenredig te stellen met de hoeveelheid stof, welke op dat oogenblik nog niet is opgelost. Zooals uit het voorafgaande volgt, moet de oplossingssnelheid evenredig gesteld worden met het verschil tusschen de concentratie in den verzadigingstoestand en de concentratie, welke op een zeker tijdstip in de vloeistof heerscht. [3]) Men mag dus alleen dan de oplossingssnelheid evenredig stellen met de hoeveelheid onopgeloste stof, wanneer er oorspronkelijk eene hoeveelheid A aanwezig was, welke juist voldoende was om de vloeistof te verzadigen.

In de tweede plaats heeft MITSCHERLICH geen rekening gehouden

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 47, 1904, pag. 52.

2) Idem, pag. 56.

3) Zie formule 2 op de vorige bladzijde.

met de inkrimping van het grensvlak tusschen de beide phasen gedurende de oplossing. NOYES en WHITNEY droegen zorg, dat bij hunne proeven het aanrakingsvlak constant bleef. MITSCHERLICH roert echter een poedervormige stof met het oplossingsmiddel. Hoe het totaaloppervlak van alle deeltjes van een bepaald phosphaat bij roeren met koolzuurhoudend water veranderen zal is niet te zeggen, maar gaan we uit van de suppositie, dat het poeder bestaat uit balletjes van gelijke grootte, die bij het oplossingsproces gelijkmatig afnemen, dan zal wanneer de oorspronkelijke hoeveelheid stof A verminderd is tot A—y het totaaloppervlak geworden zijn:

$$O_1 = O \frac{(A - y)^{\frac{2}{3}}}{A^{\frac{2}{3}}}$$

Had men dus bij de oplossing van calciumphosphaten te doen met een eenvoudig oplossingsverschijnsel van een poedervormige stof dan zou nog niet, zooals MITSCHERLICH aanneemt, de oplossingssnelheid voorgesteld werden door:

$$\frac{dy}{dt} = (A - y)\,k$$

doch door de volgende formule:

$$\frac{dy}{dt} = (C - c)\,\frac{(A - y)^{\frac{2}{3}}}{A^{\frac{2}{3}}}\,k$$

waarin C = concentratie in den verzadigingstoestand, c = is de concentratie der vloeistof op een tijdstip t, A = de hoeveelheid der stof die oorspronkelijk aanwezig was en y = de hoeveelheid stof, die op het tijdstip t reeds in oplossing is gegaan.

MITSCHERLICH toetst de door hem afgeleide formule (1) aan de door hem bij dicalciumphosphaat verkregen resultaten, hierbij aannemende, dat de totale hoeveelheid P_2O_5 (45.55 pCt.) oplost in de 750-voudige hoeveelheid koolzuurhoudend water. Het is echter nog de vraag of bij deze verhouding *al* het phosphaat oplossen kàn en dus A werkelijk = 45,55 is. [1])

MITSCHERLICH vond nu, dat de constante c niet constant was, maar varieerde met den tijd. Hij vervangt derhalve vergelijking (1) door de volgende:

$$\frac{dy}{A - y} = k\,d(t^n)$$

of geïntegreerd:

$$\log(A - y) = \log A - c\,t^n \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hij berekent nu in het bovengenoemde geval n op $^1/_{20}$ en vindt dat in de aldus gewijzigde formule c wèl constant is.

Dat c berekend uit de eerste formule sterk afneemt met den tijd, behoeft ons niet te verwonderen wanneer we bedenken, dat de for-

---

[1]) SCHLOESING (Compt. rend. 131, 211, 1900, vond, dat 1 Liter met CO_2 verzadigd water uit dicalciumphosphaat 346,8 mgr. P_2O_5 oplost. Zie ook onze cijfers in Tabel 14.

mule geen rekening houdt met de oppervlaktevermindering der stof. Het invoeren van t^n is dus niets anders dan een kunstgreep om de in verschillende opzichten foutieve formule in overeenstemming te brengen met de verkregen resultaten.

Met behulp van formule (3) berekent MITSCHERLICH den tijd, welke noodig is om bij tricalciumphosphaat al het phosphorzuur op 1% na in oplossing te brengen, welke tijd bij roeren van het tricalciumphosphaat met de 1500-voudige hoeveelheid met CO_2 verzadigd water berekend wordt op 273 600 000 jaar; eene extrapolatie dus van eene vergelijking, die empirisch bepaald is uit een tijdsverloop van 24 uur tot ruim 273 millioen jaar!

Maar dit nog daargelaten: eene bepaalde hoeveelheid tricalciumphosphaat kan nimmer oplossen in de 1500-voudige hoeveelheid CO_2-houdend water, daartoe is een veel grootere hoeveelheid oplosmiddel noodig. MITSCHERLICH berekent hier dus een onmogelijkheid.

Bij de verhouding 1 : 6000 komt hij tot 39 uren; maar bij deze verhouding zal vermoedelijk al het phosphaat wel oplossen; ook onze cijfers duiden daarop.

Bij de bestudeering van de oplosbaarheid van een complex van verbindingen behoort men in de eerste plaats in aanmerking te nemen, den invloed van de aanwezigheid van de eene stof op de oplosbaarheid der andere. Vooral is dit het geval, wanneer men stoffen heeft, die een gelijknamig ion in oplossing doen gaan, tengevolge waarvan de oplosbaarheid dier stoffen steeds verminderd wordt.

Het thomasphosphaat en de „natuurlijke phosphaten" bevatten in meerdere of mindere mate naast de calciumphosphaten steeds calcium in anderen bindingsvorm. Brengt men deze phosphaten nu in aanraking met koolzuurhoudend water dan zal het aanwezige calciumoxyde, calciumcarbonaat enz., voor een aanmerkelijk bedrag in oplossing gaan en daarnaast een gering bedrag aan calciumphosphaat, *minder* naarmate meer van de andere calciumverbindingen opgelost is. Wordt dit CaO of $CaCO_3$ echter verwijderd dan zal de oplosbaarheid van het phosphaat kunnen toenemen.

SCHLOESING [1]) en CAMERON [2]) tezamen met SEIDELL hebben de oplosbaarheid bestudeerd van calciumphosphaten in koolzuurhoudend water bij aanwezigheid van $CaCO_3$ en andere kalkzouten.

SCHLOESING toonde aan, dat de oplosbaarheid van tricalciumphosphaat toeneemt bij stijging der CO_2-concentratie. De aanwezigheid

---

1) SCHLOESING. Compt. Rend., T. 131, 1900, pag. 149 en pag. 211.

2) CAMERON and SEIDELL. The action of water upon the phosphates of Calcium. Journ. of the Am. Chem. Soc. Vol. 26, 1904, pag. 1454. Zie voor deze publicaties en verdere litteratuur ook: CAMERON and BELL. The action of water and aqueous solutions upon soil phosphates. U. S. Dep. of Agr. Bureau of soils, Bull. 41, 1907.

van CO_2 draagt echter niet bij tot de oplosbaarheid van het phosphaat wanneer de vloeistof eene hoeveelheid Ca-bicarbonaat bevat, overeenkomende met de spanning van het koolzuur. Dicalciumphosphaat wordt door gedestilleerd water en door koolzuurhoudend water zonder ontleding opgelost, onder voorwaarde echter, dat geen calciumcarbonaat aanwezig is.

CAMERON en HURST [1]) onderzochten de oplosbaarheid van calciumphosphaat in $Ca\,Cl_2$ en $Ca\,(NO_3)_2$ oplossingen; de oplosbaarheid nam af met stijgende concentratie der calciumzouten.

CAMERON en SEIDELL constateerden het merkwaardige feit, dat $Ca\,SO_4$, niettegenstaande het toch evenals de andere kalkzouten een gelijknamig ion in oplossing doet gaan, de oplosbaarheid van tricalciumphosphaat verhoogt, tenzij CO_2 aanwezig is; de oplosbaarheid van *di*calciumphosphaat neemt echter ook door de aanwezigheid van gips af. $Ca\,CO_3$ vermindert onder alle omstandigheden de oplosbaarheid der calciumphosphaten.

Vervolgens dient men bij het onderzoek naar de oplosbaarheid van phosphaten er rekening mede te houden, dat men bij deze stoffen niet te maken heeft met een eenvoudig oplossingsverschijnsel, doch dat de calciumphosphaten in aanraking met water eene ontleding ondergaan en hunne oplosbaarheid dus eene veranderlijke is.

Ten slotte zij er op gewezen, dat de meststof, welke op het land is blootgesteld aan de oplossende werking van koolzuurhoudend water telkens in aanraking komt met eene nieuwe hoeveelheid vloeistof, die nog geheel vrij is van kalkzouten, althans daaraan arm is. In den beginne zal van het thomasphosphaat, of eenig ander phosphaat, het $Ca\,O$ resp. $Ca\,CO_3$ grootendeels worden uitgeloogd, maar daarna zal er voor de phosphaten temeer gelegenheid zijn, in oplossing te gaan, naarmate de overige kalkverbindingen vollediger uitgeloogd zijn en de van deze afkomstige Ca-ionen de oplosbaarheid der Ca-phosphaten niet meer terugdringen.

Deze overwegingen hebben ons er toe gebracht, het vraagstuk betreffende het nuttig effect van phosphaten op andere wijze op te lossen, dan dit door MITSCHERLICH gepoogd is, d. w. z. wij hebben niet bepaald hetgeen bij de verschillende phosphaten in oplossing gaat, wanneer een bepaalde hoeveelheid phosphaat met eene bepaalde hoeveelheid koolzuurhoudend water onder volkomen gelijke omstandigheden geroerd wordt, doch wij hebben éénzelfde hoeveelheid phosphaat steeds weer met eene nieuwe hoeveelheid koolzuurhoudend water geëxtraheerd.

Voor wij de resultaten van ons onderzoek mededeelen, moge eene beschrijving van de door ons gevolgde methode voorafgaan.

---

[1]) Journ. of the Am. Chem. Soc. Vol. 26, 1904, pag. 885.

In twee wijdmondsche flesschen, die ieder ruim 2 liter inhoud hadden, werd eene nauwkeurig afgewogen hoeveelheid der te onderzoeken stof gebracht en vervolgens 2 liter gedestilleerd water. Met behulp van klemmen werden deze flesschen opgehangen aan een houten balk, die zich bevond boven een grooten zinken bak, welke als thermostaat dienst deed en ruim 40 liter water bevatte. Het water in dezen bak werd door middel van een roertoestel met twee koperen vleugels, dat door een electromotor gedreven werd, in voortdurende beweging gehouden, terwijl met behulp van een toluolregulator voor eene constante temperatuur van het water gezorgd werd.

In de beide flesschen, welke tot aan den hals toe in het water van den thermostaat gedompeld en van boven toegedekt waren, bevonden zich roerders van glas waarmede de vloeistof in snelle rotatie werd gehouden.

Met behulp van een koolzuurbom werd in de beide flesschen koolzuur geleid. Dit werd eerst gewasschen door een waschflesch met eene oplossing van natriumbicarbonaat.

Daar onze proeven uitsluitend betrekking hebben op water, dat met koolzuur verzadigd is, werd door deze flesschen een koolzuurstroom geleid met eene snelheid van ruim 50 cc per minuut.

Teneinde de verdamping van water in de flesschen zooveel mogelijk te voorkomen werd het koolzuur eerst met waterdamp verzadigd in twee waschflesschen, die zich in den thermostaat bevonden en gedestilleerd water bevatten.

Bij onze proeven met verschillende phosphaten werd de verhouding van phosphaat tot water steeds, eenigszins willekeurig, genomen als 1 : 500. [1])

De verschillende phosphaten werden eerst na zorgvuldige menging gezeefd door een zeef met mazen van 0,029 mM². (Kahl—Hamburg n°. 100) teneinde de grovere stukjes te verwijderen. Van het gezeefde en daarna nogmaals zorgvuldig gemengde phosphaat werd in ieder der beide flesschen 4 gram afgewogen; vervolgens werd in iedere flesch 2 liter gedestilleerd water gebracht, de flesschen op 30° verwarmd en in den thermostaat geplaatst waarvan de temperatuur op 30,0° geregeld was. Gedurende 24 uur werd onder het doorleiden van CO_2, de vloeistof in roteerende beweging gehouden.

De roertijd werd op 24 uur gesteld, omdat volgens de onderzoekingen van Kunze, althans bij thomasmeel, na verloop van dien tijd bij de verhouding tusschen phosphaat en vloeistof van 1 : 500 de evenwichtstoestand is ingetreden. Mocht echter, hetgeen niet onmogelijk is, bij de verdere extracties het evenwicht zich pas na

---

[1]) Het voornemen bestaat later nog den invloed van de verhouding phosphaat : water bij verschillende phosphaten na te gaan, waarbij dan overwogen dient te worden, welke verhouding het meest juiste inzicht geeft in de bemestingswaarde.

verloop van langeren tijd instellen tengevolge van verandering der verhouding tusschen phosphaat en oplosmiddel en het achterblijven van grovere phosphaatdeeltjes, dan zou dit geen groot bezwaar zijn, aangezien het ons niet zoo zeer te doen is om de absolute oplosbaarheid bij de verschillende extracties te leeren kennen, als wel om de oplossingssnelheid van de verschillende phosphaten met elkander te vergelijken.

Na verloop van 24 uur werd de vloeistof door middel van een Büchnerschen trechter afgefiltreerd op een filter voor quantitatieve bepalingen. Het op het filter verzamelde residu werd nu eenige malen met koud gedestilleerd water gewasschen en wederom quantitatief [1]) in de flesch gebracht met 2 liter water. Op de zoo juist beschreven wijze werd deze vloeistof dan weder met CO_2 gedurende 24 uur behandeld, waarna de manipulaties weder herhaald werden.

Ter bepaling van het P_2O_5-gehalte der oplossing werden 500 cc van het filtraat tot droog toe ingedampt en met sterk HCl eenige malen behandeld, ter verwijdering van het kiezelzuur, [2]) vervolgens het residu opgenomen in verdund HCl en gefiltreerd. In deze oplossing werd het P_2O_5 bepaald volgens de methode van VON LORENZ, eene methode, welke zich uitermate leent voor het bepalen van zeer kleine hoeveelheden phosphorzuur, en voor dit doel ongetwijfeld de voorkeur verdient boven de molybdeen-methode.

De kalkbepalingen werden uitgevoerd op de gewone wijze, nadat met $FeCl_3$ het phosphorzuur verwijderd was.

Onderzocht werden een tweetal chemisch zuivere phosphaten n.l. tri-calciumphosphaat en di-calciumphosphaat pro analysi van MERCK, verder de meststoffen thomasphosphaat, ontlijmd beendermeel en Algiersch phosphaat, waarvan de bemestingswaarde, althans wat betreft de beide eersten, genoegzaam bekend is. Vervolgens werden een paar phosphaten in het onderzoek betrokken, die in den laatsten tijd aan de markt gebracht worden, en van welke de praktijk van den landbouw de waarde als phosphorzuurhoudende meststof nog niet met zekerheid heeft kunnen vaststellen. Het was niet zonder belang na te gaan, welke plaats deze nieuwe producten op grond van ons onderzoek vermoedelijk in de rij der gebruikelijke phosphorzuurmeststoffen zouden moeten innemen. De bedoelde phosphaten waren: het agricultuurphosphaat „Ceres", het „Palmaer-phosphaat" en het „Bernard-phosphaat".

---

1) Wordt slechts enkele malen geëxtraheerd, dan kan men het filtertje met aanhangend phosphaat in de flesch brengen om elk verlies te voorkomen. Bij meerdere malen extraheeren levert natuurlijk de groote hoeveelheid filtreerpapier in de vloeistof bezwaren op. Door ons werd daarom zoo te werk gegaan, dat het filtertje zoo nauwkeurig mogelijk met behulp van veer en spuitflesch van phosphaat gereinigd werd; daarna werd het filtertje verascht en het spoortje asch met het phosphaat in de flesch gebracht.

2) Later is gebleken, dat verwijdering van het kiezelzuur niet strikt noodzakelijk is.

Tricalciumphosphaat.

Deze verbinding moet theoretisch 45,78 pCt. P_2O_5 bevatten; het onderzochte zout van MERCK bevatte slechts 40,32 pCt. P_2O_5 en vertoonde een gloeiverlies van 7,68 pCt. Bij omrekening op droge stof komt men op een P_2O_5-gehalte van 43,67 pCt. dus nog 2 pCt. beneden de theoretische waarde. Dit behoeft ons niet te verwonderen, want al moge aanvankelijk bij de bereiding inderdaad eene bepaalde chemische verbinding, beantwoordende aan de formule $Ca_3(PO_4)_2$ gevormd zijn, hetgeen lang niet zeker is, dan zou toch daarna en bij de zuivering van het product door uitwasschen met water ontleding zijn ingetreden. We hebben bij het zgn. tricalciumphosphaat $Ca_3(PO_4)_2$ niet te maken met eene bepaalde chemische verbinding maar wel met eene vaste oplossing van kalk en phosphorzuur, waarvan de samenstelling afhankelijk is van de bereidingswijze [1].

4 gram van het phosphaat werden, zooals vroeger reeds werd beschreven, behandeld met CO_2-houdend water; de verkregen cijfers (de proef werd in duplo aangezet) zijn opgenomen in onderstaande tabel 2.

Tabel 2.

Extract n°.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan:		Gemiddelde van *a* en *b*. pCt.	In procenten van totaal P_2O_5.	Temperatuur 31,3° C.
	a. pCt.	*b*. pCt.			
1	4,88	4,45	4,67	11,6	De roertijden liepen uiteen van 24 tot 69 uren.
2	4,67	4,13	4,40	10,9	
3	4,43	4,07	4,25	10,5	
4	3,98	4,20	4,09	10,1	
5	3,98	4,06	4,02	10,0	
6	4,42	3,24	3,83	9,5	
7	3,75	4,10	3,93	9,8	
8	3,80	3,64	3,72	9,2	
9	2,83	3,51	3,17	7,9	
10	1,93	2,44	2,19	5,4	
11	0,87	1,46	1,17	2,9	
12	0,42	0,78	0,60	1,5	
13	0,16	0,34	0,25	0,6	
14	0,10	0,17	0,14	0,4	
De rest bevatte:	0,13	0,19	0,16	0,4	
Totaal . .	40,35	40,78	40,57	100,6	

1) Dat de samenstelling belangrijk kan verschillen, bleek ons, toen we zelf $Ca_3(PO_4)_2$ bereidden. Dit praeparaat bevatte 42,0 pCt. P_2O_5 en 7,58 pCt. vocht, terwijl het praeparaat.

Wat ons bij de beschouwing van deze tabel het eerst opvalt is, dat de oplosbaarheid langzamerhand daalt, waaruit blijkt, dat men niet met een eenvoudig oplossingsverschijnsel van een bepaalde chemische verbinding te doen heeft, maar met oplossing onder langzame ontleding van de stof, waarbij de oplosbaarheid steeds verandert. Bij het extraheeren wordt, zooals WARINGTON [1]) aantoonde, in verhouding meer phosphorzuur dan kalk onttrokken, zoodat er een kalkrijkere verbinding dan de oorspronkelijke, achterblijft.

Verschillende, soms vrij belangrijke, afwijkingen vallen waar te nemen tusschen de gelijktijdig uitgevoerde bepalingen *a* en *b* (b.v. bij extractie 6 en 9). Ook is de afname in oplosbaarheid bij *a* en *b* niet gelijkmatig; zoo gaat, nadat de beide vorige malen 3,98 pCt. P_2O_5 opgelost is geworden, bij extractie 6*a* weer 4,42 pCt. in oplossing.

Of deze afwijkingen aan kleine onregelmatigheden in den koolzuurstroom, of aan de omstandigheid, dat het evenwicht zich pas instelt na een belangrijk grooter tijdsverloop dan 24—48 uur, of aan andere oorzaken zijn toe te schrijven, is niet uitgemaakt geworden. De afwijkingen zijn echter niet van dien aard, dat ze het beeld van de oplosbaarheid van calciumphosphaat vertroebelen.

Dicalciumphosphaat.

Gebruikt werd het praeparaat pro analysi van MERCK. Gehalte aan totaal P_2O_5 = 42,1 pCt.; volgens de formule $CaHPO_4$ 2 aq, zou het slechts 41,26 pCt. moeten bevatten.

De resultaten van het onderzoek dat precies als boven werd uitgevoerd, zijn opgenomen in tabel 3.

De oplosbaarheid van dicalciumphosphaat is dus belangrijk grooter dan die van tricalciumphosphaat. Ook hier weer afname der oplosbaarheid tengevolge van ontleding der stof.

---

van MERCK 40,32 pCt. P_2O_5 bevatte bij 7,68 pCt. vocht. Ook bij behandeling met CO_2-houdend water bleek het verschil tusschen beide praeparaten, zooals men ziet wanneer men de onderstaande cijfers met die van tabel 2 vergelijkt. De eerste maal loste dus ongeveer 2 pCt. meer op dan van het phosphaat van MERCK. Dat ons praeparaat voldoende met water uitgewasschen werd, moge hieruit blijken, dat het slechts 0,1 pCt. Cl. bevatte. Opmerkelijk is, dat de hoeveelheid P_2O_5, die ons praeparaat méér bevatte, ook bij de eerste extractie méér in oplossing ging.

Extractie n⁰.	pCt. P_2O_5.	In procenten van tot P_2O_5.
1	6,23	14,83
2	4,16	9,90
3	3,95	9,40
4	4,06	9,67
5	3,41	8,12

[1]) Journ. Chem. Soc. 26, 983 (1873).

Tabel 3.

Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan: a. pCt.	b. pCt.	Gemiddelde van a en b. pCt.	In procenten van totaal P_2O_5.	Temperatuur 31,3⁰ C.
1	14,14	15,15	14,65	34,8	
2	14,34	15,85	15,10	35,9	
3	9,93	9,55	9,74	23,1	
4	3,34	1,43	2,39	5,7	
Rest bevatte:	0,32	0,08	0,20	0,5	
Totaal . . .	42,07	42,06	42,08	100,0	

Thomasphosphaat.

Om niet de kans te loopen, bij de keuze van het te onderzoeken thomasphosphaat, toevallig een monster te treffen met abnormale eigenschappen, werden door ons 59 verschillende monsters echt thomasmeel met groote zorgvuldigheid gemengd. Wij meenden te mogen aannemen, dat dit mengsel het gemiddelde beeld zou geven van het normale product. We stellen ons voor, dit onderzoek later ook uit te strekken tot meerdere afzonderlijke monsters thomasphosphaat, om te zien, in hoeverre er afwijkingen van de thans verkregen resultaten voorkomen. Misschien dat op grond van deze onderzoekingen, dan iets te zeggen is over de vermoedelijke bemestingswaarde van *verschillende soorten* thomasphosphaat. In de eerste plaats zullen in dit onderzoek betrokken worden monsters thomasphosphaat met eene geringe oplosbaarheid van het P_2O_5 in citroenzuur.

Tabel 4.

Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan: a. pCt.	b. pCt.	Gemiddelde van a en b. pCt.	In procenten van totaal P_2O_5.	Temperatuur 31,7⁰ C.
1	3,29	3,53	3,41	20,3	
2	5,67	5,73	5,70	34,—	
3	2,97	2,77	2,87	17,1	
4	0,65	0,66	0,66	3,9	
5	0,25	0,23	0,24	1,4	
6	0,24	0,25	0,25	1,5	
7	0,25	0,23	0,24	1,4	
8	0,30	0,29	0,30	1,8	
9	0,27	0,29	0,28	1,7	
10	0,26	0,25	0,26	1,6	
11	0,23	0,25	0,24	1,4	
12	0,13	0,17	0,15	0,9	
13	0,09	0,13	0,11	0,7	
14	0,06	0,03	0,04	0,2	
15	0,05	0,03	0,04	0,2	
De rest bevatte:	1,91	1,94	1,93	11,5	
Totaal . . .	16,62	16,78	16,70	99,6	

Het thomasmeel bevatte 16,77 pct. totaal P_2O_5, waarvan 87,9 pct. oplosbaar was in 2 pct. citroenzuur (methode WAGNER).

Alle bepalingen werden weer in duplo uitgevoerd; de overeenstemming is, zooals uit de bovenstaande tabel (4) blijkt, zeer goed.

Wij zien, dat bij de eerste extractie reeds 20 pct. van het P_2O_5 in oplossing gaat; bij de volgende extractie gaat nog belangrijk meer P_2O_5 in oplossing, hetgeen hieraan toe te schrijven is, dat het thomasphosphaat belangrijke hoeveelheden in CO_2-houdend water oplosbare kalkverbindingen bevat, welke de oplosbaarheid van het calciumphosphaat, vooral bij de eerste extractie, aanmerkelijk terugdringen.

Bij de drie eerste extracties is reeds 71 pct. van het phosphorzuur in oplossing gegaan. Daarna daalt de oplosbaarheid zeer sterk, om van de 5de tot de 11de extractie vrijwel constant te blijven.

Na de 13de extractie gaan nog maar sporen P_2O_5 in oplossing; er is dan 87,6 pct. van het P_2O_5 opgelost. Dit laatste cijfer vertoont merkwaardige overeenkomst met de oplosbaarheid in citroenzuur (87,9.) Het is niet onmogelijk, dat er tusschen beide cijfers verband bestaat; of dit inderdaad het geval is, zal het onderzoek van meerdere soorten thomasphospaat moeten leeren.

Na de 15de extractie werd de proef afgebroken. Het is niet buitengesloten, dat de resteerende 2 pct. P_2O_5 ook nog door herhaalde extractie in oplossing gebracht zou kunnen worden; dit kwam ons echter voor van weinig belang te zijn, daar het achterblijvende phosphaat bijzonder moeielijk oplosbaar is.

In het restant, dat gemiddeld 30,5 pct. van de oorspronkelijke hoeveelheid thomasmeel bedroeg, had zich Fe opgehoopt. De analyse gaf de volgende uitkomsten:

	a.	b.
Gewicht restant	1,217	1,238
P_2O_5	6,4 pCt.	6,5 pCt.
Ca O	16,4 „	16,— „
F_2O_3	56,4 „	57,9 „
Al_2O_3	1,4 „	1,5 „
Onopgelost in $HCl + HNO_3$	15,1 „	niet bepaald.

Hetgeen niet oploste in $HCl + HNO_3$ scheen voor een groot deel uit mangaan-oxyden te bestaan.

Beendermeel.

Onderzocht werd door de vroeger genoemde zeef afgezeefd ontlijmd beendermeel. Gehalte aan totaal P_2O_5 31,16 pct.

Bij de eerste 4 extracties gaat reeds de helft van het aanwezige P_2O_5 in oplossing.

De oplosbaarheid neemt ook hier weer af door langzame ontleding van het phosphaat.

Tabel 5.

Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan:		Gemiddelde van *a* en *b*. pCt.	In procenten van het totaal P_2O_5.
	a. pCt.	*b*. pCt.		
1	4,13	3,60	3,87	12,4
2	3,66	4,52	4,09	13,1
3	3,84	4,19	4,02	12,9
4	2,99	3,67	3,33	10,7
5	3,41	3,74	3,58	11,5
6	3,16	2,89	3,03	9,7
7	2,49	2,48	2,49	8,0
8	2,44	2,10	2 27	7,3
9	1,90	1,72	1,81	5,8
10	1,29	1,10	1,20	3,8
11	0,95	0,71	0,83	2,7
12	0,49	0,39	0,44	1,4
13	0,21	0,17	0,19	0,6
De rest bevatte:	0,41	0,26	0,34	1,1
Totaal . . .	31,37	31,54	31,49	101,0

De overeenstemming tusschen de uitkomsten *a* en *b* bij de eerste 5 extracties is minder goed, hetgeen in dit geval met zekerheid moet toegeschreven worden aan onregelmatigheden in den koolzuurstroom.

Bij voortgezet uitloogen gaat dus ook bij beendermeel al het phosphorzuur in oplossing.

Algiersphosphaat.

Tabel 6.

Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan: pCt.	In procenten van het totaal P_2O_5.	Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan: pCt.	In procenten van het totaal P_2O_5.
1	0,14	0,5	Overgebracht	13,71	52,2
2	0,91	3,5			
3	1,33	5.1	14	0,94	3,6
4	1,07	4,1	15	0,87	3,3
5	1,06	4,0	16	0,65	2,5
6	1,23	4,7	17	0,78	3,0
7	1,23	4,7	18	0,70	2,7
8	1,07	4,1	19	0,39	1,5
9	1,14	4,3	20	0,21	0,8
10	1,17	4,4	21	0,07	0,3
11	1,11	4,2	22	0,07	0,3
12	1,25	4,8	23	0,07	0,3
13	1,00	3,8	24	0,03	0,1
Over te brengen . .	13,71	52,2	Totaal . .	18,49	70,4

Dit phosphaat (26,28 pct. totaal P_2O_5) is aanmerkelijk moeielijker oplosbaar dan de vorige phosphaten. Na 24 extracties wanneer nog slechts sporen P_2O_5 in oplossing gaan, is pas 70 pct. van de totale hoeveelheid phosphorzuur opgelost.

Aanvankelijk is de oplosbaarheid zeer gering; ze stijgt echter be-

langrijk, wanneer door de eerste extractie de aanwezige koolzure kalk is verwijderd. Ze blijft dan tot en met de 14de extractie vrijwel op dezelfde hoogte om vervolgens vrij snel te dalen.

De bepalingen werden slechts in enkelvoud uitgevoerd.

Tocquevillephosphaat.

De vindplaats van dit phosphaat ligt op de grens van Algiers en Tunis (Dep. Constantine). Evenals het eigenlijke Algiersphosphaat wordt het voor de superphosphaat-fabrikatie gebruikt, maar de grootere hardheid maakt, dat het veel moeielijker te verwerken is.

Het door ons onderzochte gezeefde phosphaat bevatte 25,0 pct. P_2O_5.

Tabel 7.

Extract n°.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan:		Gemiddelde van *a* en *b*. pCt.	In procenten van het totaal P_2O_5.	Ca O [1]) pCt.
	a. pCt.	*b*. pCt.			
1	0,45	0,24	0,35	1,4	4,23
2	1,06	0,81	0,94	3,8	1,48
3	1,11	1.24	1,18	4,7	1,65
4	0,91	1.08	1,00	4,0	1,41
5	0,93	1,20	1,07	4,3	—
6	1,02	1,04	1,03	4,1	—
7	1,30	1,10	1,20	4,8	—
8	1,19	1,31	1,25	5,0	—
9	1,27	1,19	1,23	4,9	—
10	1,04	1,09	1,07	4,3	—
11	1,23	1,05	1,14	4,6	—
12	0,72	1,10	0,91	3,6	—
13	0,91	0,68	0,79	3,2	—
14	0,75	0,76	0,75	3,0	—
15	0,78	0,70	0,74	3,0	—
16	1,04	0,62	0,83	3,3	—
17	0,70	0,54	0,62	2,5	—
18	0,77	0,74	0,75	3,0	—
19	0,77	0,73	0,75	3.0	—
20	0,97	0,86	0,91	3,6	—
21	0,63	0,79	0,71	2,8	—
22	0,65	0,80	0,72	2,9	—
23	0,60	0,54	0,57	2,3	—
24	0,46	0,69	0,57	2,3	—
25	0,53	0,49	0,51	2,0	—
26	0,27	0,37	0,32	1,3	—
27	0,29	0,28	0,28	1,1	—
28	0,18	0,22	0,20	0,8	—
29	0,17	0,16	0,17	0,7	—
30	0,16	0,18	0,17	0,7	—
31	0,07	0,15	0,11	0,4	—
32	0,06	0,13	0,09	0,4	—
33	0,03	0,09	0.06	0,2	—
34	0,06	0,11	0,09	0,4	—
Totaal . . .	23,08	23,08	23,08	92,3	

Uit de tabel blijkt het volgende:

1°. Bij voortgezet uitloogen met water, dat bij 30° aan CO_2 verzadigd is, gaat van Tocquevillephospaat al het phosphorzuur in oplossing.

[1]) Gemiddelde van 2 bepalingen.

2°. Bij de eerste extractie gaat belangrijk minder phosphaat in oplossing dan bij de volgende, terwijl juist het bedrag der opgeloste kalkzouten veel hooger is; het in oplossing gaan der andere kalkzouten, in casu het calciumcarbonaat, heeft de oplosbaarheid der kalkposphaten aanmerkelijk gedeprimeerd.

Florida phosphaat.

Het onderzochte phosphaat bevatte 35,42 pct. P_2O_5 en 52,8 pct. Ca O. Het gedraagt zich bij behandeling met CO_2-houdend water geheel anders dan de overige phosphaten. Wordt bij deze aanvankelijk eene toename, daarna, tengevolge van eene ontleding van het phosphaat, eene afname van de opgeloste hoeveelheid phosphorzuur geconstateerd, bij het Florida phosphaat is deze hoeveelheid constant te noemen, zoodat men den indruk krijgt hier te maken te hebben, met eene bepaalde chemische verbinding, die onontleed in koolzuurhoudend water oplost.

De oplosbaarheid is lager dan bij een der andere phosphaten, welke onderzocht werden.

Tabel 8.

Extract n°.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan:		Gemiddelde van *a* en *b*. pCt.	In procenten van het totaal P_2O_5.
	a. pCt.	*b*. pCt.		
1	0,55	0,52	0,54	1,5
2	0,57	0,57	0,57	1,6
3	0,51	0,45	0.48	1,4
4	0,44	0,37	0,41	1,2
5	0.51	0,43	0.47	1,3
6	0.57	0,50	0.54	1,5
7	0,53	0,42	0.48	1,3
8	0,51	0,37	0,44	1,2
9	0,52	0,43	0,48	1,4
10	0,52	0.35	0,44	1,2
11	0 51	0,32	0.42	1,2
12	0,59	0,48	0,53	1,5
13	0.50	0,32	0,41	1,2
14	0,65	0,59	0,62	1,8
15	0,61	0,37	0,49	1,4
16	0,52	0,37	0,45	1,3
17	0,43	0,40	0,41	1,2
18	0,47	0,30	0,39	1,4
19	0,66	0,48	0,57	1,6
20	0,59	0,49	0,54	1,6
21	0,60	0,50	0,55	1,6
22	0,67	0,68	0,67	1,9
23	0,61	0,56	0,59	1,7
24/38	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
39	0,58	0,47	0,53	1,5
40	0,66	0,36	0,51	1,4
41	0,36	0,36	0,36	1,0
42	0,54	0,50	0,52	1,5
De rest bevatte . . .	10,60	15,24	12,92	36,5
Totaal . . .	34,52	35,09	34,81	98,3

Agricultuurphosphaat.

Sedert een 6-tal jaren wordt door de firma PECHMANN te Hamburg onder den naam Agricultuurphosphaat „Ceres" een natuurlijk phosphaat voor bemestingsdoeleinden naar Nederland geleverd.

Volgens van den importeur ontvangen inlichtingen is het agricultuurphosphaat afkomstig uit het noorden van Frankrijk (Departement Somme). Door een waschproces wordt het phosphaat, dat in ruwen toestand slechts 5 tot 7 pct. P_2O_5 bevat, gereinigd, waarbij het gehalte aan phosphorzuur stijgt tot 18—24 pct.

Eene andere bewerking dan wasschen en daarop volgend drogen, zou dit posphaat niet ondergaan.

Bijzondere nadruk wordt er door de belanghebbenden op gelegd, dat agricultuurphosphaat een „aardachtig, amorph" phosphaat is en zich in dit opzicht gunstig onderscheidt van de andere natuurlijke phosphaten, die hard en „kristallijn" zijnde, minder gemakkelijk in den bodem zouden worden aangetast.

Verder wordt als kenmerkende eigenschap voor dit phosphaat opgegeven, een hoog gehalte aan $CaCO_3$, hetgeen met het oog op de opneembaarheid van het phosphorzuur volgens de producenten van dit product, als een voordeel zou zijn te beschouwen. Het gehalte aan $CaCO_3$ schijnt tot boven de 30 pct. te kunnen stijgen; echter vinden we ook eene analyse vermeld van Prof. TACKE van een monster met slechts 7 pct. $CaCO_3$.

Het door ons onderzochte agricultuurphosphaat „Ceres" bevatte 22,06 pct. P_2O_5 en 28,7 pct. $CaCO_3$.

De resultaten van het onderzoek naar de oplosbaarheid in CO_2-houdend water zijn neergelegd in tabel 9.

Tabel 9.

Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan:		In perceelen van totaal P_2O_5.
	a. pCt	*b.* pCt	
1	0,13	0,11	0,6
2	0,74	0.35	3.3
3	1,28	0,80	5.8
4	1,37	0,15 [1]	6,2
5	1,67	1,15	7 6
6	1,53	1.27	6.9
7	1,46	1,26	6.6
8	1,49	1 23	6.7
9	1,42	1,25	6.4
10	1.34	1,24	6.1
11	1 25	1.48	5,7
Over te brengen	13,68	10,29	61.9

[1]) Bij *b* werd een lek in den koolzuurtoevoer ontdekt. Door deze omstandigheid kunnen we hier niet het gemiddelde van *a* en *b* nemen De cijfers in de laatste kolom zijn uit *a* berekend.

Extract n⁰.	Van het P_2O_5 is in oplossing gegaan:		In procenten van totaal P_2O_5.
	a.	*b.*	
Overgebracht	13,68	10,29	61,9
12	1,41	1,44	6,4
13	1,34	1,26	6,1
14	1,30	1,27	5,9
15	1,08	1,38	4,9
16	1,03	0,94	4,7
17	0,67	1,29	3,0
18	0,37	1,03	1,7
19	0,30	0,93	1,4
20	0,17	,59	0,8
21	0,11	0,28	0,5
22	0,06	0,26	0,3
23	0,06	0,19	0,3
24	0,04	—	0,2
De rest bevatte:	0,42	1,04	1,9
Totaal . . .	22,04	22,19	99,9

Bernardphosphaat.

Sedert eenigen tijd wordt van uit België getracht ook in Nederland eene nieuwe phosphorzuurhoudende meststof ingang te doen vinden, n.l. het „phosphate BERNARD".

Dit zou ook al weer zijn een „aardachtig" natuurlijk phosphaat, waarbij echter het phosphorzuur door een gloeiproces gemakkelijker oplosbaar zou zijn gemaakt. Het hooge gehalte aan $CaCO_3$ (wij vonden 28,2 pct.) maakt echter de bewering omtrent verhitting op hooge temperatuur onaannemelijk.

Eene analyse van een monster BERNARD-phosphaat, ons door een leverancier van dit product welwillend voor een onderzoek afgestaan, gaf de volgende resultaten: Zuur-oplosbaar P_2O_5 19,13 pct. corresdeerende met 22,7 pct. Ca O in den vorm van $Ca_3(PO_4)_2$. Gehalte aan Ca O in dezelfde oplossing als waarin het P_2O_5 werd bepaald 54,52 pct.

Uit tabel 10 blijkt, dat bij het BERNARD-phosphaat de oplosbaarheid van het phosphorzuur zeer sterk gedeprimeerd wordt door de aanzienlijke hoeveelheid kalkzouten naast het calciumphosphaat aanwezig. Eerst bij de 8ste extractie wordt de maximale oplosbaarheid bereikt.

Bij de eerste 2 extracties gaat meer dan de helft der totaal aanwezige hoeveelheid Ca O in oplossing.

Tabel 10.

Extract n⁰.	Van het phosphorzuur is in oplossing gegaan:		Gemiddelde van *a* en *b*. pCt	In procenten van het totaal P_2O_5.	Ca O. [1]
	a. pCt.	*b*. pCt.			
1	0,19	0,20	0,195	1,0	14,92
2	0,13	0,17	0,15	0,8	9,03
3	0,75	0,73	0,74	3,9	1,91
4	0,84	0,96	0,90	4,7	1,67
5	0,91	0,90	0,905	4,7	1,79
6	0,94	0,97	0,955	5,0	1,76
7	1,02	1,06	1,04	5,4	1,49
8	1,17	1,07	1,12	5,9	1,55
9	1,04	1,03	1,035	5,4	1,44
10	0,88	0,91	0 895	4,7	1,22
11	0,82	0,78	0,80	4,2	1,11
12	0,66	0,56	0,61	3,2	0,86
13	0,56	0,40	0,48	2,5	0,62
14	0,48	0,39	0,435	2,3	—
15	0,37	0,34	0,355	1,8	—
16	0,31	0,33	0,32	1,7	—
17	0,26	0,27	0,265	1,4	—
18	0,25	0,27	0,26	1,4	—
19	0,21	0,22	0,215	1,1	—
20	0,21	0,21	0,21	1,1	—
21	0,19	0,20	0,195	1,0	—
22	0,18	0,21	0,195	1,0	—
23	0,18	0,19	0,185	0,9	—
24	0,16	0,17	0,165	0,9	—
25	0,16	0,17	0,165	0,9	—
Rest	6,24	6,47	6,355	33,2	—
Totaal . . .	19,11	19,18	19,145	100,1	

Palmaerphosphaat.

Prof. Dr. W. Palmaer te Stockholm is er sedert eenige jaren in geslaagd, om uit phosphorzuurarme mineralen een voor bemesting geschikt phosphaat te bereiden. In hoofdzaak komt het procedé hierop neer, dat eene oplossing van natriumchloraat (perchloraat) geëlektrolyseerd wordt, waarbij aan de anode vrij chloorzuur (overchloorzuur) en aan de katode natriumhydroxyde ontstaat. De anodevloeistof laat men inwerken op het ruwe phosphaat, waardoor hetin oplossing

[1]) Gemiddelde van de twee analyses *a* en *b*.

gaat. Bij de verzadigde phosphaatoplossing voegt men vervolgens van de alkalische katodevloeistof totdat de reactie nog slechts zwak zuur is. Hierbij slaat dicalciumphosphaat neer, terwijl natriumchloraat (-perchloraat) teruggevormd wordt, dat opnieuw geëlektrolyseerd kan worden.

Dit voorjaar mochten wij door welwillende tusschenkomst van Prof. PALMAER eene hoeveelheid van het nieuwe phosphaat ontvangen, zooals het thans door de fabriek van de: Aktiebolaget Difosfat, Trollhättan (Zweden), geproduceerd wordt.

Het gehalte aan totaal-phosphorzuur bedroeg 37,64 pct.; de oplosbaarheid van het phosphorzuur in koolzuurhoudend water blijkt uit tabel 11.

Tabel 11.

Extract n⁰.	Van het phosphorzuur is in oplossing gegaan:		Gemiddelde van *a* en *b*. pCt.	In procenten van totaal P_2O_5.
	a. pCt.	*b*. pCt.		
1	12,92	13,18	13,05	34,7
2	8,30	7,86	8,33	22,1
3	2,91	3,54	3,225	8,6
4	1,14	1,50	1,32	3,5
5	0,53	0,67	0,60	1,6
6	0,29	0,31	0,30	0,8
7	0,23	0,26	0,245	0,7
8	0,22	0,21	0,215	0,6
Rest	10,36	10,19	10,275	27,3
Totaal . . .	37,40	37,72	37,56	99,8

Wanneer men deze cijfers vergelijkt, met die voor dicalciumphosphaat (tabel 3) dan komt men tot de conclusie, dat men bij het PALMAER-phosphaat te maken heeft met een mengsel van dicalciumphosphaat en tricalciumphosphaat. Na de 5de extractie hebben we, gezien de geringe oplosbaarheid, zeker niet meer te maken met dicalciumphosphaat; er is dan nog ± 11 pct. P_2O_5 of 30 pct. van de totale hoeveelheid onopgelost.

Het in citroenzuur oplosbare phosphorzuur der verschillende phosphaten.

In de phosphaten, bij welke door ons de oplosbaarheid van het phosphorzuur bij voortgezette extractie met koolzuurhoudend water werd nagegaan, werd ook de oplosbaarheid van het phosphorzuur in 2-procentig citroenzuur bepaald.

Aan de bepaling van het in citroenzuur oplosbare phosphorzuur in gronden en meststoffen is steeds zekere, soms zelfs groote beteekenis, toegekend.

Onze meening, omtrent dergelijke bepalingen is uit het eerste deel dezer verhandeling genoegzaam bekend.

Toch meenen wij, dat aan de bepaling van het citroenzuur oplosbaar phosphorzuur wel degelijk eenige waarde is toe te kennen, wanneer het er om te doen is, zich een oordeel te vormen, omtrent de snelheid waarmede het phosphaat ter beschikking kan komen van de planten, zooals in het algemeen de bepaling van de oplosbaarheid in elk willekeurig zwak zuur ons hierbij van dienst kan zijn.

Evenals bij het onderzoek volgens de methode MITSCHERLICH hebben wij ons ook hier niet beperkt tot één extractie, doch hebben het extraheeren met 2-proc. citroenzuur voortgezet, totdat praktisch al het P_2O_5 in oplossing was gegaan.

Bij de bereiding van de extracten met citroenzuur werd het voorschrift van Prof. WAGNER gevolgd (5 gram met 500 cc. eener 2-proc. citroenzuuroplossing gedurende 30 minuten roteeren — 30 à 40 omwentelingen per minuut. Temp. 17,5°); de bepaling van het phosphorzuur had plaats volgens de methode van VON LORENZ.

De resultaten zijn vereenigd in tabel 12. Uit deze tabel blijkt, dat bij tricalciumphosphaat, thomasphosphaat en beendermeel het overgroote deel van het phosporzuur, bij $CaHPO_4$ en Palmaerphosphaat zelfs al het phosphorzuur reeds bij de eerste extractie in oplossing gaat. Bij de genoemde phosphaten zijn hoogstens 3 extracties noodig (thomasmeel en beendermeel) om al het phosphorzuur op te lossen.

Geheel anders is de toestand bij de natuurlijke phosphaten, waartoe ook moeten gerekend worden het Agricultuurphosphaat en het Bernardphosphaat.

In tegenstelling met de eerstgenoemde phosphaten lost bij de natuurlijke phosphaten de eerste maal slechts een klein deel van het phosphorzuur op. Duidelijk springt hierbij in het oog de invloed van de aanwezigheid van koolzure kalk en andere kalkzouten.

Zoo bedraagt bij het Agricultuurphosphaat met 28,7 pct. $CaCO_3$ de oplosbaarheid de eerste maal slechts 14,5 pct. Bij de 2de extractie, wanneer de grootste hoeveelheid kalk reeds met het 1ste extract verwijderd is, gaat belangrijk meer phosphorzuur, n.l. 39,2 pct., in oplossing.

Ook bij het Bernardphosphaat doet zich de deprimeerende invloed van de aanwezige kalkzouten op de oplosbaarheid van het phosphorzuur in hooge mate gevoelen.

Tabel 12.

Oplosbaarheid van het phosphorzuur in 2-procentig citroenzuur uitgedrukt in procenten van het totaal phosphorzuur.

	$Ca_3(PO_4)_2$.	$CaHPO_4$ 2 aq.	Thomas-phosphaat.	Beender-meel.	Algiersphos-phaat.	Tocqueville phosphaat.	Floridaphos-phaat.	Agricultuur-phosphaat.	Bernard-phosphaat.	Palmaer-phosphaat.
Totaal P_2O_5 . .	**40,32**	**42,10**	**16,77**	**31,16**	**26,28**	**25,0**	**35,42**	**22,06**	**19,13**	**37,64**
Ca O totaal . .	**53,13**	**36,98**	**49,75**	**44,40**	**46,50**	**44,18**	**52,80**	**54,90**	**56,48**	**27,90**
1	90,63	98,39	87,89	80,23	35,8	29,3	17,2	14,5	4,9	100,0
2	9,57	1,33	11,46	19,03	32,7	25,2	14,1	39,2	31,9	—
3	—	—	0,78	0,22	22,6	20,6	12,7	22,5	26,4	—
4	—	—	—	—	7,3	14,5	12,4	22,5	20,4	—
5	—	—	—	—	0,9	7,3	11,0	1,1	9,8	—
6	—	—	—	—	0,1	0,9	10,9	—	4,7	—
7	—	—	—	—	—	0,4	8,2	—	1,2	—
8	—	—	—	—	—	0,2	6,3	—	0,7	—
9	—	—	—	—	—	0,1	4,1	—	0,1	—
10	—	—	—	—	—	—	2,0	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—
Totaal	100,20	99,72	100,13	99,48	99,4	98,5	100,5	99,8	100,1	100,0

Duidelijk blijkt de invloed der aanwezigheid van $CaCO_3$ ook nog uit de oplosbaarheidscijfers door ons verkregen bij mengsels van het Algiersphosphaat met 10 en met 25 pCt. $CaCO_3$ gemengd. (Zie tabel 13).

Tabel 13.

	Algiersphosphaat.	Idem + 10 pCt. $CaCO_3$.	Idem + 25 pCt. $CaCO_3$.
Totaal P_2O_5 . .	**26,28**	**23,66**	**19,87**
1	35,8	29,0	16,2
2	32,7	35,9	42,3
3	22,6	24,4	29,1
4	7,3	9,7	9,4
5	0,9	1,2	0,9
6	0,1	—	—
Totaal	99,4	100,2	97,9

Tabel 14.

Uit de onderstaande phosphaten werd door water, verzadigd met CO_2, bij de opeenvolgende extracties opgelost:

	$Ca_3(PO_4)_2$.	$Ca\,HPO_4$ 2 aq.	Thomasphosphaat.	Beendermeel	Algiersch phosphaat.	Tocqueville phosphaat.	Floridaphosphaat.	Agricultuur phosphaat.	Bernard-phosphaat.	Palmaer-phosphaat.
Totaal P_2O_5 .	**40,32**	**42,10**	**16,77**	**31,16**	**26,28**	**25,0**	**35,42**	**22,06**	**19,13**	**37,64**
Ca O (totaal) .	**53,13**	**36,98**	**49,75**	**44,40**	**46,50**	**44,18**	**52,80**	**54,9**	**56,48**	**27,90**
1	4,67	14,65	3,41	3,87	0,14	0,35	0,54	0,13	0,20	13,05
2	4,40	15,10	5,70	4,09	0,91	0,94	0,57	0,74	0,15	8,33
3	4,25	9,74	2,87	4,02	1,33	1,18	0,48	1,28	0,74	3,23
4	4,09	2,39	0,66	3,33	1,07	1,00	0,41	1,37	0,90	1,32
5	4,02	r=0,20	0,24	3,58	1,06	1,07	0,47	1,67	0,91	0,60
6	3,83	—	0,25	3,03	1,23	1,03	0,54	1,53	0,96	0,30
7	3,93	—	0,24	2,49	1,23	1,20	0,48	1,46	1,04	0,25
8	3,72	—	0,30	2,27	1,07	1,25	0,44	1,49	1,12	0,22
9	3,17	—	0,28	1,81	1,14	1,23	0,48	1,42	1,04	r=10,28
10	2,19	—	0,26	1,20	1,17	1,07	0,44	1,34	0,90	—
11	1,17	—	0,24	0,83	1,11	1,14	0,42	1,25	0,80	—
12	0,60	—	0,15	0,44	1,25	0,91	0,53	1,41	0,61	—
13	0,25	—	0,11	0,19	1,00	0,79	0,41	1,34	0,48	—
14	0,14	—	0,04	r=0,34	0,94	0,75	0,62	1,30	0,44	—
15	r=0,16 [1]	—	0,04	—	0,87	0,74	0,49	1,08	0,36	—
16	—	—	r=1,93	—	0,65	0,83	0,45	1,03	0,32	—
17	—	—	—	—	0,78	0,62	0,41	0,67	0,27	—
18	—	—	—	—	0,70	0,75	0,39	0,37	0,26	—
19	—	—	—	—	0,39	0,75	0,57	0,30	0,22	—
20	—	—	—	—	0,21	0,91	0,54	0,17	0,21	—
21	—	—	—	—	0,07	0,71	0,55	0,11	0,20	—
22	—	—	—	—	0,07	0,72	0,67	0,06	0,20	—
23	—	—	—	—	0,07	0,57	0,59	0,06	0,19	—
24	—	—	—	—	0,03	0,57	0,62	0,04	0,17	—
25	—	—	—	—	—	0,51	0,59	r=0,42	0,17	—
26	—	—	—	—	—	0,32	0,46	—	r=6,34	—
27	—	—	—	—	—	0,28	0,55	—	—	—
28	—	—	—	—	—	0,2	0,62	—	—	—
29	—	—	—	—	—	0,17	0,52	—	—	—
30	—	—	—	—	—	0,17	0,62	—	—	—
31	—	—	—	—	—	0,11	0,59	—	—	—
32	—	—	—	—	—	0,09	0,71	—	—	—
33	—	—	—	—	—	0,06	0,49	—	—	—
34	—	—	—	—	—	0,09	0,60	—	—	—
Totaal	40,59	42,08	16,72	31,49	18,49	23,08	—	22,04	19,29	37,58

[1]) r = onopgeloste rest.

Tabel 15.

Oplosbaarheid van het P_2O_5 bij de opeenvolgende extracties met CO_2-houdend water in procenten van het totaal phosphorzuur.

	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaHPO_4$ 2 aq.	Thomasphosphaat.	Beendermeel.	Algiersch phosphaat.	Tocqueville phosphaat.	Floridaphosphaat.	Agricultuur phosphaat.	Bernerd-phosphaat.	Palmaer-phosphaat.
Totaal P_2O_5 .	**40,32**	**42,10**	**16,77**	**31,16**	**26,28**	**25,0**	**35,42**	**22,06**	**19,13**	**37,64**
Ca O (totaal) .	**53,13**	**36,98**	**49,75**	**44,40**	**46,50**	**44,18**	**52,80**	**54,9**	**56,48**	**27,90**
1	11,6	34,8	20,3	12,4	0,5	1,4	1,5	0,6	1,0	34,7
2	10,9	35,9	34,0	13,1	3,5	3,8	1,6	3,4	0,8	22,1
3	10,5	23,1	17,1	12,9	5,1	4,7	1,4	5,8	3,9	8,6
4	10,1	5,7	3,9	10,7	4,1	4,0	1,2	6,2	4,7	3,5
5	10,0	r=0,5	1,4	11,5	4,0	4,3	1,3	7,6	4,7	1,6
6	9,5	—	1,5	9,7	4,7	4,1	1,5	6,9	5,0	0,8
7	9,8	—	1,4	8,0	4,7	4,8	1,3	6,6	5,4	0,7
8	9,2	—	1,8	7,3	4,1	5,0	1,2	6,8	5,9	0,6
9	7,9	—	1,7	5,8	4,3	4,9	1,4	6,4	5,4	r=27,3
10	5,4	—	1,6	3,8	4,5	4,3	1,2	6,1	4,7	—
11	2,9	—	1,4	2,7	4,2	4,6	1,2	5,7	4,2	—
12	1,5	—	0,9	1,4	4,8	3,6	1,5	6,4	3,2	—
13	0,6	—	0,7	0,6	3,8	3,2	1,2	6,1	2,5	—
14	0,3	—	0,2	r=1,1	3,6	3,0	1,3	5,9	2,3	—
15	r=0,4[1]	—	0,2	—	3,3	3,0	1,4	4,9	1,9	—
16	—	—	r=11,5	—	2,5	3,3	1,3	4,7	1,7	—
17	—	—	—	—	3,0	2,5	1,2	3,0	1,4	—
18	—	—	—	—	2,7	3,0	1,4	1,7	1,4	—
19	—	—	—	—	1,5	3,0	1,6	1,4	1,1	—
20	—	—	—	—	0,8	3,6	1,6	0,8	1,1	—
21	—	—	—	—	0,3	2,8	1,6	0,5	1,0	—
22	—	—	—	—	0,3	2,9	1,9	0,3	1,0	—
23	—	—	—	—	0,3	2,3	1,7	0,3	0,9	—
24	—	—	—	—	0,1	2,3	1,8	0,2	0,9	—
25	—	—	—	—	—	2,0	1,7	r=1,9	0,9	—
26	—	—	—	—	—	1,3	1,3	—	r=33,2	—
27	—	—	—	—	—	1,1	1,6	—	—	—
28	—	—	—	—	—	0,8	1,8	—	—	—
29	—	—	—	—	—	0,7	1,5	—	—	—
30	—	—	—	—	—	0,7	1,8	—	—	—
31	—	—	—	—	—	0,4	1,7	—	—	—
32	—	—	—	—	—	0,4	2,0	—	—	—
33	—	—	—	—	—	0,2	1,4	—	—	—
34	—	—	—	—	—	0,4	1,7	—	—	—
Totaal . . .	100,5	100,0	99,6	101,0	70,7	92,0	—	100,2	100,2	99,9

[1]) *r* = onopgeloste rest.

Beschouwingen naar aanleiding der analyseresultaten.

Oplosbaarheid in met CO_2 verzadigd water.

(Zie tabel 14 en 15).

Van de onderzochte phosphaten is de oplosbaarheid van het *dicalciumphosphaat* het grootst. Op het land gebracht zal dit phosphaat zich dus waarschijnlijk het snelst gelijkmatig in den bodem verspreiden.

Hiermede is niet gezegd, dat van deze phosphaten het dicalciumphosphaat onder alle omstandigheden steeds de grootste bemestingswaarde zal hebben, aangezien het effect van eene bemesting met een of ander phosphaat wel grootendeels, doch niet uitsluitend beheerscht wordt door de snelheid waarmede het P_2O_5 in oplossing gaat. Men denke slechts aan de voorkeur die thomasphosphaat boven het zooveel gemakkelijker oplosbare superphosphaat verdient op sommige gronden. Ook de bijmengselen kunnen eene zekere rol spelen; bij eene bemesting met superphosphaat brengt men eene belangrijke hoeveelheid $CaSO_4$ op het land, met thomasphosphaat tevens wat vrije kalk en mangaanverbindingen. Naar de beteekenis dezer bijmengselen kunnen we voorloopig slechts gissen; vermoedelijk echter bepalen ook zij voor een deel de waarde dezer meststoffen en is het minder juist, wanneer men bij vergelijking van verschillende phosphorzuurhoudende meststoffen het verschil in werking slechts toeschrijft aan verschil in bindingsvorm van het phosphorzuur.

De oplosbaarheid van het *Palmaerphosphaat* nadert zeer dicht die van het dicalciumphosphaat, hetgeen met het oog op de bereidingswijze van genoemd phosphaat te verwachten was.

Op het dicalciumphosphaat volgt, wat gemakkelijke oplosbaarheid in koolzuurhoudend water betreft, het *thomasphosphaat*. Ondanks den duidelijken deprimeerenden invloed van de andere, naast het calciumphosphaat, aanwezige kalkverbindingen, gaat bij de eerste extractie reeds een aanmerkelijk hooger percentage van het totaal P_2O_5 in oplossing dan bij de overige phosphaten. Bij de 2de extractie bereikt de oplosbaarheid ongeveer dezelfde hoogte als bij het dicalciumphosphaat.

De cijfers, vergeleken met de overeenkomstige cijfers bij de andere phosphaten, zijn geheel in overeenstemming met de plaats, welke de praktijk van den landbouw reeds sedert tal van jaren aan het thomasphosphaat onder de phosphorzuur-meststoffen heeft aangewezen.

Zeer veel geringer is de oplosbaarheid van het phosphorzuur in *beendermeel*. Gaat bij thomasphosphaat door de twee eerste extracties ruim 54 pct. van het totaal phosphorzuur in oplossing, bij beendermeel bedraagt deze hoeveelheid slechts 25,5 pct.

De oplosbaarheid van het chemisch zuivere *tricalciumphosphaat* blijft nog iets bij die van het beendermeel ten achter.

Zeer ver beneden het $Ca_3 (PO_4)_2$ staan de verschillende *natuurlijke phosphaten*. Wanneer we de cijfers voor deze phosphaten vergelijken met die voor thomasphosphaat b.v., en bedenken, dat, zoo niet uitsluitend, koolzuurhoudend water in den bodem dan toch wel het voornaamste oplosmiddel voor de phosphaten is, dan behoeft ons de geringere uitwerking, welke eene bemesting met natuurlijke phosphaten over het algemeen heeft, niet te verwonderen.

De oplosbaarheid van het phosphorzuur staat in den aanvang sterk onder den invloed van de aanwezigheid van belangrijke hoeveelheden $CaCO_3$ en andere kalkverbindingen, vooral bij Bernardphosphaat en het Agricultuurphosphaat „Ceres". Het kan niet anders of de aanwezigheid dezer kalkverbindingen moet, wanneer deze phosphaten voor bemesting gebruikt worden, in den bodem in dezelfde richting werken als bij extractie met CO_2-houdend water d. w. z. de oplossing van het phosphorzuur bemoeielijken. De aanwezigheid van dergelijke hoeveelheden koolzure kalk is dus in het algemeen zeker niet als een voordeel te beschouwen, doch integendeel als een nadeel.

Wanneer men dus bij de bemesting gebruik wil maken van natuurlijke phosphaten, dan zal men doorgaans goed doen, zijne keuze te vestigen op het phosphaat, dat bij gelijke oplosbaarheid van het phosphorzuur in CO_2-houdend water naast het calciumphosphaat de geringste hoeveelheid $CaCO_3$ en andere kalkverbindingen bevat.

Vergelijken we de onderzochte natuurlijke phosphaten met elkander, dan zien we, dat het *Floridaphosphaat* zeer veel minder oplosbaar is dan de vier andere; de onbruikbaarheid van dit phosphaat als meststof is uit proeven voldoende gebleken.

Het onderzoek met koolzuurhoudend water brengt verder bij de andere phosphaten ook nog onderlinge verschillen aan den dag, die vermoedelijk voor de bemestingswaarde dezer phosphaten niet zonder beteekenis zijn.

Algiers- en Tocqueville-phosphaat gedragen zich tot de 18de extractie ongeveer gelijk.

Daarna daalt bij het Algiersphosphaat de oplosbaarheid zeer snel, zoodat zij bij de 24ste extractie praktisch gesproken gelijk nul gesteld kan worden; er is dan nog 29,3 pCt. van het phosphorzuur onopgelost.

Bij het Tocquevillephosphaat daarentegen blijft ook na de 13de extractie de oplosbaarheid nog gedurende meerdere extracties ongeveer op dezelfde hoogte. Bij de extractie 34 is de oplosbaarheid nog hooger dan tijdens de 24ste extractie bij Algiersphosphaat, terwijl nog slechts 8 pCt. van het phosphorzuur onopgelost is.

Welke conclusie is nu op grond dezer cijfers te trekken wat betreft de onderlinge waardeverhouding dezer twee phosphaten als meststof?

Vermoedelijk zal de bemestingswaarde in het eerste jaar niet veel

uiteen loopen; misschien die van Tocquevillephosphaat iets grooter zijn. Verder mag men bij Tocquevillephosphaat eene belangrijker nawerking verwachten dan bij het Algiersphosphaat. Eerstgenoemd phosphaat gaat waarschijnlijk op den duur ook in den bodem geheel in oplossing; hoeveel jaren hiervoor noodig zijn, is niet te zeggen.

Het Agricultuurphosphaat gedraagt zich bij de twee eerste extracties als de beide boven besproken phosphaten. Daarna stijgt de oplosbaarheid niet onbelangrijk boven die van Algiers- en Tocquevillephosphaat, zoodat na 24 extracties bijna al het phosphorzuur in oplossing is gegaan.

Op grond van deze feiten zou men allicht geneigd zijn, de bemestingswaarde van Agricultuurphosphaat boven die van Algiers- en Tocquevillephosphaat te stellen.

Men dient echter te bedenken, dat Agricultuurphosphaat zich van de beide andere phosphaten onderscheidt, door een veel hooger gehalte aan koolzure kalk (28,7 pCt.). [1])

Bij de eerste extractie gaat dientengevolge 14,5 pCt. Ca O in oplossing; bij de 2de extractie nog 4,5 pCt.; voor het Tocquevillephosphaat zijn deze cijfers resp. 4,2 en 1,5.

Nu is, wel is waar, de oplosbaarheid van het phosphorzuur bij de eerste extracties ongeveer dezelfde, maar wanneer men de extractie niet had uitgevoerd met de 500-voudige hoeveelheid koolzuurhoudend water, doch met eene geringere hoeveelheid, dan zou het beeld geheel anders zijn geworden: de deprimeerende invloed van de kalk zou zich dan, in tegenstelling met Algiers- en Tocquevillephosphaat, bij het Agricultuurphosphaat over een grooter aantal extracties hebben doen gevoelen.

De door ons gekozen verhouding 1 : 500 is geheel willekeurig. Of de hoeveelheid phosphorzuur, welke gedurende het eerste jaar in den bodem geleidelijk in oplossing gaat overeenkomt met de hoeveelheid, die bij de eerste extractie oplost of dat twee of meer extracties bij de verhouding 1 : 500 noodig zijn om dezelfde hoeveelheid op te lossen, is niet a priori te zeggen.

Misschien blijkt het mogelijk door onderzoek de verhouding te leeren kennen, waarin phosphaten met koolzuurhoudend water geëxtraheerd moeten worden om het meest juiste beeld te geven van het oplossingsproces in den bodem. Misschien ook zal het gewenscht zijn, de methode der successieve extracties te verlaten en over te gaan tot eene continue extractie, waarbij het phosphaat steeds in aanraking is met het zuivere oplosmiddel. De continue extractie, nadert iets meer het oplossingsproces in den bodem; het tempo zal echter een geheel ander zijn. Dit laatste is evenwel van

---

[1]) Algiersphosphaat bevat 2,6 pCt., Tocqueville 3,0 en Floridaphosphaat 0,4 pCt. $CaCO_3$.

weinig belang, aangezien de methode slechts dienst behoeft te doen voor onderlinge vergelijking van verschillende phosphaten.

Het Bernardphosphaat staat nog bij het Agricultuurphosphaat ten achter wat de hoeveelheid Ca O betreft, die bij de twee eerste extracties in oplossing gaat; de eerste maal loste, berekend op het in bewerking genomen phosphaat 15 pCt. Ca O op, de tweede maal 9 pCt. De invloed van de kalk doet zich dan ook tot in de derde extractie gevoelen. Bij de volgende extracties staat het Bernardphosphaat wat betreft de oplosbaarheid van het phosphorzuur in, tusschen de beide eerste phosphaten en het Agricultuurphosphaat. Te beginnen met de 13de extractie daalt de oplosbaarheid beneden de drie reeds besproken phosphaten en ten slotte blijkt, dat het een aanzienlijke hoeveelheid zeer moeielijk oplosbaar phosphaat bevat.

De ervaring heeft geleerd, dat de natuurlijke phosphaten op „zure" gronden zeer bevredigende resultaten kunnen geven. Nog onlangs is door GEDROIZ [1]) een nader onderzoek hierover gepubliceerd geworden.

Door RAMANN [2]) zijn de uitdrukkingen „neutrale" (resp. alcalische) en „zure" gronden in overeenstemming met de nieuwere inzichten vervangen door de uitdrukkingen: absorptief verzadigde en absorptief onverzadigde gronden. Om uit te maken of een grond tot de eene of tot de andere groep behoort, schudt GEDROIZ den grond met neutrale zoutoplossingen b.v. 0,2 Ca Cl_2. Bij de onverzadigde gronden treedt eene zure reactie op.

Dergelijke gronden zullen ook de kalk absorbeeren, welke uit eene phosphorietbemesting in de bodemvloeistof in oplossing is gegaan; verwijdering van de kalk uit de oplossing moet noodzakelijk de oplosbaarheid van het phosphorzuur verhoogen.

GEDROIZ meent, dat het niet met basen verzadigd zijn juist het algemeene kenmerk is voor gronden die — phosphorzuurbehoefte vooropgesteld — op phosphoriet reageeren.

Deze gronden behoeven niet per se zuur te reageeren op lakmoespapier. Bij een voorloopig onderzoek bleken gronden, welke ten opzichte van blauw lakmoespapier neutraal waren, doch op grond van hun gedrag ten opzichte van eene Na Cl-oplossing als „absorptief onverzadigd" beschouwd moesten worden, dankbaar voor eene bemesting met phosphoriet; de werking van het phosphoriet was grooter naarmate de zuurgraad van de met den grond geschudde Na Cl-oplossing hooger was.

Oplosbaarheid in 2-procentig citroenzuur.

(Zie tabel 12.)

Deze methode heeft volgens WAGNER uitsluitend beteekenis bij de

[1]) Russ. Journ. f. Exp. Landw. 1911, pag. 539.

[2]) Bodenkunde 3te Auflage 1911, pag. 242, en Kolloïdschen Beihefte, Bd. II, pag. 297.

waardebepaling van thomasphosphaat. Toch geeft ze ook bij andere phosphaten eenigermate een indruk van de oplosbaarheid van het phosphorzuur.

De extractie met 2 pCt. citroenzuur (Tabel 12) geeft echter niet hetzelfde beeld van de oplosbaarheid van het phosphorzuur in de verschillende phosphaten, als de extractie met koolzuurhoudend water (Tabel 15). Zoo staat, wat oplosbaarheid in citroenzuur betreft, het Palmaerphosphaat nog boven het dicalciumphosphaat. Dan volgt het tricalciumphosphaat, dat in Tabel 15 echter pas na het beendermeel komt.

Beendermeel staat ook hier, althans bij de eerste extractie, wat de oplosbaarheid betreft, ten achter bij het thomasphosphaat.

De extractie met citroenzuur geeft daarentegen van de oplosbaarheid van het phosphorzuur in de natuurlijke phosphaten, zoowel in vergelijking met die der andere phosphaten als bij vergelijking der natuurlijke phosphaten onderling, vrijwel hetzelfde beeld.

Het Floridaphosphaat staat weer ver beneden de andere phosphaten; de oplosbaarheid vermindert vanaf de eerste extractie regelmatig.

Zeer sterk bij agricultuurphosphaat en in nog hoogere mate bij het Bernardphosphaat is de invloed van de koolzure kalk merkbaar. Deze eenmaal verwijderd zijnde, stijgt de oplosbaarheid, evenals wij dit bij het extraheeren met koolzuurhoudend water zagen, boven die van de andere natuurlijke phosphaten; bij het Bernardphosphaat is in dat geval de oplosbaarheid ongeveer gelijk aan die van Algiersphosphaat.

De verhouding tusschen Algiers- en Tocquevillephosphaat is hier echter eenigszins anders. Moesten op grond van de cijfers, verkregen bij de extractie met CO_2-houdend water, beide phosphaten op één lijn worden gesteld, bij de extractie met citroenzuur staat de oplosbaarheid van Tocquevillephosphaat bij die van Algiersphosphaat ten achter.

Ter orienteering kan herhaalde extractie met eene 2-procentige citroenzuuroplossing dus goede diensten bewijzen; extraheeren met CO_2-houdend water verdient echter de voorkeur.

Conclusies.

1. Het streven van Mitscherlich, eene algemeen toepasselijke, op planten-physiologische grondslagen rustende, analyse-methode te vinden, ter bepaling van de plantenvoedende bestanddeelen in bodem en meststoffen, moet à priori als vruchteloos beschouwd worden.
2. Het slechts eenmaal extraheeren van verschillende phosphaten met een zeker volume koolzuurhoudend water volgens de

methode van MITSCHERLICH, kan nimmer de verhouding leeren kennen, welke tusschen de bemestingswaarden dier phosphaten bestaat.

3. *a.* Een beter inzicht in de snelheid, waarmede de verschillende phosphaten in den bodem opgelost worden en het phosphorzuur dus ter beschikking komt van de planten, geeft het herhaald extraheeren van dezelfde hoeveelheid phosphaat met steeds nieuwe hoeveelheden koolzuurhoudend water.

   b. Nader onderzoek zal de meest gewenschte verhouding tusschen de hoeveelheid te extraheeren phosphaat en het volume koolzuurhoudend water nog moeten leeren kennen.

4. Waarschijnlijk zal, indien dit praktisch mogelijk blijkt, de bepaling van de oplossingssnelheid van het phosphaat bij continue extractie met koolzuur houdend water, waarbij dus de opgeloste stof onmiddellijk afgevoerd wordt, nog een beter inzicht geven in de bemestingswaarde der verschillende phosphaten dan de methode der opeenvolgende extracties.

5. Het slechts eenmaal extraheeren van een phosphaat met een bepaalde hoeveelheid 2-procentig citroenzuur (of eene citroenzuuroplossing van eene andere concentratie) ter bepaling van het „voor de planten opneembare phosphorzuur" is op grond van dezelfde overwegingen te verwerpen als het slechts eenmaal extraheeren met koolzuurhoudend water.

6. De herhaalde extractie met steeds nieuwe hoeveelheden der citroenzuuroplossing geeft, althans bij gelijksoortige phosphaten (b.v. natuurlijke phosphaten onderling, phosphorzuurhoudende ijzerslakken onderling) wel eenig inzicht in de oplosbaarheid van het daarin aanwezige phosphorzuur en dus naar alle waarschijnlijkheid ook in de betrekkelijke bemestingswaarde dier phosphaten.

7. Aan de extractie met koolzuurhoudend water moet echter boven de extractie met citroenzuur (of eenig ander zwak zuur) de voorkeur gegeven worden, aangezien koolzuurhoudend water wel niet het eenige, maar toch ongetwijfeld het voornaamste oplosmiddel is, waarover de bouwbare aarde en de plantenwortels beschikken.

Ueber die Bestimmung des Wertes von Pflanzennährstoffen in Boden und Düngemitteln insofern derselbe von der Löslichkeit dieser Stoffe abhängig ist.

A. Betrachtungen über die bisjetzt gemachten Versuche durch chemische Untersuchung die Menge der für die Pflanze aufnehmbaren Nährstoffe in Boden und Düngemitteln kennen zu lernen, mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchungen Mitscherlichs

von J. G. Maschhaupt.

Als man die Bedeutung der sich in Boden und Düngemitteln befindenden anorganischen Stoffe für den Pflanzenwachstum erkannt hatte, so stellte es sich alsbald heraus, dass die übliche chemische Analyse zur Beurteilung des Gehaltes des Bodens und der Düngemittel an Pflanzennährung im eigentlichen Sinne des Wortes, nur von geringem Werte sei. Es war jetzt die Aufgabe, eine Methode ausfindig zu machen, welche es ermöglichte, nur die Bodenbestandteile zu bestimmen, welche für die Pflanzen aufnehmbar seien. Die Frage würde gelöst sein, wenn es gelingen würde im Laboratorium „die lösende Wirkung der Pflanzenwurzeln nachzuahmen". Untersuchungen mit der Absicht die von den Wurzeln sezernierten Säuren kennen zu lernen, wurden jedoch nicht angestellt.

Erst 1894 versuchte Dyer die Stärke der Säuren zu bestimmen worüber die Wurzeln verfügen um Bodenbestandteile in Lösung zu bringen. Er bestimmte nach Zerreiben und Extrahieren mit Wasser die Azidität des Zellsaftes der Wurzeln verschiedener Kulturpflanzen und fand, dass die Azidität ungefähr übereinstimmt mit der einer 1-procentigen Zitronensäurelösung. Auf diesem Befunde gründete er die Methode, zur Bestimmung der Aufnehmbarkeit der Pflanzennährstoffe, Böden und Düngemittel mit 1-prozentiger Zitronensäurelösung zu extrahieren. Dyer versäumte aber durch Experimente zubeweisen, dass das Protoplasma auch wirklich permeabel sei für die Säuren. Später haben Untersuchungen von Czapek, Kunze, Kossowitsch, Stoklasa, Ernest und von Aberson ergeben, dass das Austreten von Säuren aus den Wurzeln, mit Ausnahme der Kohlensäure, sehr zweifelhaft sei, möge der absolute Beweis unserer Meinung nach noch nicht geliefert sein werden, weil die genannten Forscher nur mit in destilliertem Wasser wachsenden Pflanzen experimentierten also mit Pflanzen, welche sich unter sehr abnormen Wachstumsbedingungen befinden.

Die Annahme, dass jedenfalls die Pflanzenwurzeln hauptsächlich Kohlensäure produzieren und das Bodenwasser, infolge Zersetzung der

Humussubstanzen stets mehr oder weniger Kohlensäure enthält, bewog MITSCHERLICH zur Anwendung des schon früher empfohlenen kohlensäurehaltigen Wassers als Lösungsmittel für die Pflanzennährstoffe im Boden.

In seiner Abhandlung: Eine chemische Bodenanalyse für pflanzenphysiologische Forschungen (Landw. Jahrb. 1907 Bd 36 S 309) sagt MITSCHERLICH: „Das Maximum der unseren Kulturpflanzen zur Verfügung stehenden Salze des Bodens bilden somit die in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löslichen Salze".

Dieser Ausspruch MITSCHERLICHS ist jedoch nicht ohne Bedenken. Sehen wir von der zweifelhaften Säureausscheidung durch die Pflanzenwurzeln ab, so verfügen die Wurzeln wahrscheinlich noch über ein anderes Mittel zur Aufschliessung des Bodenmateriales. Es ist namentlich möglich, dass die Wurzeln aus der sie umspülenden Bodenlösung in einer bestimmten Zeit mehr Base als Säure aufnehmen, infolgedessen die Bodenlösung durch Bildung freier Mineralsäure sauer wird. (Siehe unsere Mitteilung über: Reaktionsänderungen im Boden durch Pflanzenwachstum und Düngung. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandb. Proefstations N°. X 1911). Auch die Bakterien können eine ähnliche Wirkung ausüben (PEROTTI). Weiter können niedrigere Organismen organische Säuren produzieren, welche sich auf die wasserunlöslichen Stoffe werfen und dieselben in wasserlöslichen Zustand überführen (KRÖBER, PEROTTI, STOKLASA). Ob diese Lösungswirkungen der lösenden Wirkung des kohlensäurehaltigen Wassers gegenüber so ganz und gar zu vernachlässigen seien, steht noch dahin.

Die in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löslichen Salze bilden also nicht, wie MITSCHERLICH annimmt, das *Maximum* der unseren Kulturpflanzen zur Verfügung stehenden Salze. Eher darf man sagen, dass die Stoffe, welche sich in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser lösen, *wenigstens* den Pflanzen zur Verfügung stehen; vermutlich können auch hierin nicht lösliche Stoffe von den Pflanzen aufgenommen werden, und werden andere Stoffe *schneller* die benötigte Pflanzennahrung liefern können, als auf Grund der Löslichkeit in CO_2-haltigem Wasser zu erwarten sei.

Ob die Methode-MITSCHERLICH der Erwartung entsprechen wird, hängt ab von dem Ziel, welcher man mittels dieser Untersuchungsmethode zu erreichen sucht.

Es kommt uns vor, dass MITSCHERLICH den Blick schon zu viel auf für die Praxis wichtigen Resultate heftet. Wenn man aber, wie bei landwirtschaftlichen Untersuchungen viel zu viel getan worden ist, versuchen will, die äuszerst komplizierten Probleme, welche die landwirtschaftliche Praxis stellt, auf einmal zur Lösung zu bringen, so befürchten wir, dasz man wieder Enttäuschung erleiden wird.

Später (Landw. Jahr. 1910, S. 299) hat MITSCHERLICH seine Methode

auch empfohlen für die Untersuchung der Düngemittel: „Die Düngemittelanalyse muss aus pflanzenphysiologischen Gründen genau auf der gleichen Grundlage aufgebaut werden, wie die chemische Bodenanalyse", sagt MITSCHERLICH. Er weist darauf hin, dass es Böden giebt, in welchen die aufgebrachten Düngemittel chemische und physiologische Umsetzungen erleiden und Böden, in denen anfangs keine Umsetzung der Düngemittel statt findet. Für die letztgenannten Bodenarten kann man den Wert der Düngemittel bestimmen dadurch dass man, wie bei Böden, ermittelt, welcher Teil sich in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst. Derartige Böden kommen jedoch fast nicht vor; sie dürften gar kein Absorptionsvermögen besitzen und müssen ganz frei sein von niedrigen Organismen. Nur ein Boden aus reinem Quarsande bestehend würde der von MITSCHERLICH gestellten Anforderung entsprechen; bei den Kulturböden sind die Umstände immer viel verwickelter.

Auch müssen wir die Aufmerksamkeit lenken auf den groszen Unterschied, welcher besteht zwischen dem Lösungsprozesz im Boden (Auflösen in kapillar gebundenes Wasser unter fortwährende Entfernung des gelösten Stoffes durch Assimilation und Absorption) und beim Rühren von einigen Grammen des Stoffes mit einem grossen Ueberschusse des Lösungsmittels. Es hat unseres Erachtens denn auch gar keinen Zweck beim Wahl des Verhältnisses zwischen Stoffe und Lösungsmittel die Quantität des Düngemittels, die man durchschnittlich pro H.A. auf das Land bringt und den Regenfall während der Vegetationsperiode zu berücksichtigen.

An mehreren Stellen tritt deutlich hervor wie MITSCHERLICH, trotz seiner Behauptung des Gegenteiles, die physiologische Seite des Problemes verkennt, und die grosse Kompliziertheit der Fragen, welche er zu lösen versucht, aus den Augen verliert.

MITSCHERLICH fand, dass die Mengen P_2O_5, welche von Hafer in Sandkulturen aus Di- und Tricalciumphosphat aufgenommen werden, ungefähr übereinstimmen mit der Phosphorsäuremengen, welche sich beim Rühren dieser Phosphate mit der 500-fachen Menge mit Kohlensäure gesättigtem Wasser lösen. Er sagt denn: „Es ist nicht ausgeschlossen, dass wir so auf Grund einer umfangreichen Anstellung von Vegetationsversuchen zu einer allgemein gültigen Düngemittelanalyse gelangen können." In vorliegender Arbeit haben wir uns bemüht darzulegen dasz MITSCHERLICH hier wieder das alte Traumbild nachjagt, das niemals verwirklicht werden kann. Eine „allgemein gültige Düngemittelanalyse" im Sinne MITSCHERLICHS ist eine Unmöglichkeit, weil die Eigenschaften der verschiedenen Gewächse und der Kulturböden zu viel auseinander gehen, dagegen widersetzt sich die Unmenge von Faktoren, welche bei der Kultur der Gewächse Einfluss ausüben.

Auch gegen die einmalige Extraction von Böden und Düngemitteln

müssen wir Bedenken hegen. Einmalige Extraction würde nur dann richtig sein, wenn es sich darum handele die Löslichkeit zu bestimmen von reinen chemischen Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung in das Lösungsmittel lösen. Im vorliegenden Falle haben wir neben dem Stoffe, dessen Löslichkeit wir bestimmen willen, verschiedene anderen Stoffe, welche die Löslichkeit beeinflussen. Wenn man z. B. ein natürliches Phosphat mit kohlensäurehaltigem Wasser rührt, dann ist die Menge Phosphorsäure, welche in Lösung geht, in hohem Masze abhängig von der Calciumcarbonatmenge, welche das Phosphat enthält. Die bei einmahliger Extraction gelöste Phosphorsäuremenge giebt also durchaus kein Bild der Geschwindigkeit womit das Phosphat sich im Boden lösen wird.

Dasz MITSCHERLICH auch seine Methode anwendet zur Bewertung des Stickstoffes in *organischen Verbindungen* verstehen wir durchaus nicht.

Für seine Untersuchung wählt er: „Peruguano als Repräsentanten von Stickstoffverbindungen tierischen Ursprunges und Rotkleeheu als solchen pflanzlichen Ursprunges, als Anhalt für die Löslichkeit des Gründüngungsstickstoffes." Dasz MITSCHERLICH hier die Umsetzung, welche die organischen Stickstoffverbindungen im Boden erleiden, ohne Weiteres negiert. klingt fast unglaublich. Nach MITSCHERLICH hat nur derjenige Teil des Gesamtstickstoffes einer Gründüngung Bedeutung für die Pflanzen, welcher sich in kohlensäurehaltiges Wasser löst, wie auch aus den folgenden Worten MITSCHERLICHS deutlich hervorgeht. „Mithin waren von dem im Guano enthaltenen Stickstoff 6,8 pct., von dem im Kleeheu enthaltenen Stickstoff 62,2 pct. nicht kohlensäurelöslich, d. h. *nach unserer Theorie nicht für die Pflanze aufnehmbar*".

Obgleich wir davon überzeugt waren, dass man durch Behandlung mit gleichviel welchem Lösungsmittel, niemals würde bestimmen können, wieviel Pflanzennahrung in einem bestimmten Düngemittel „sogleich für die Pflanze aufnehmbar ist" und es niemals gelingen würde, durch derartige Bestimmungen z. B. die Phosphorsäurehaltigen Düngemittel nach ihrer Aufnehmbarkeit zu bewerten, so meinten wir doch, dass eine fortgesetzte Behandlung der verschiedenen Phosphate mit kohlensäurehaltigem Wasser für unsere Kenntnis der Phosphate als Düngemittel erwünscht war und wir auf diese Weise wenigstens eine Einsicht bekommen würden in den *relativen* Düngewert dieser Stoffe. Die Resultate der betreffenden Untersuchungen haben wir im zweiten Teile dieser Abhandlung mitgeteilt.

B. Ueber das Verhalten verschiedener Phosphate bei mehrmaliger Extraction mit kohlensäurehaltigem Wasser (bezw. mit einer Zitronensäurelösung). Ein Beitrag zur Kenntnis der Phosphate als Düngemittel.

VON

J. G. MASCHHAUPT und Dr. L. R. SINNIGE.

Nach Besprechung der von R. KUNZE nach der Methode-MITSCHERLICH ausgeführten Untersuchung des Thomasphosphates wird erörtert, dasz die von MITSCHERLICH abgeleitete Gleichung für die Lösungsgeschwindigkeit der Pflanzennährstoffe in Düngemitteln (z. B. Phosphorsäure in Phosphaten) wenn dieselben mit kohlensäurehaltigem Wasser gerührt werden:

$$\log (A - y) = \log A - ct$$ [1]

nicht richtig ist, und zwar deshalb nicht weil MITSCHERLICH erstens die Verkleinerung des Gesamtoberfläches des Stoffes während der Auflösung, und zweitens bei den Phosphaten die Zersetzung der Calciumphosphate während des Lösungsprozesses, wodurch die Zusammensetzung des Bödenkörpers sich stätig ändert, nicht berücksichtigt. Weiter setzt MITSCHERLICH die Lösungsgeschwindigkeit proportional mit der ungelösten Nährstoffmenge $(A - y)$. Dies ist jedoch nur dann richtig wenn A die Menge ist, welche eben in die gegebenen Flüssigkeitmenge auflösen *kann*; bekanntlich ist wie NOYES und WHITNEY fanden, die Lösungsgeschwindigkeit eines Körpers proportional der Differenz zwischen der Konzentration der gesättigten und derjenigen der zur Zeit vorhandenen Lösung.

Im allgemeinen darf man sagen, dass es bisher unmöglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit in derartigen verwickelten Systemen in Gleichung zu bringen.

Bei unseren Versuchen wurde die von MITSCHERLICH beschriebene Arbeitsweise gefolgt. Das Verhältnis zwischen Phosphat und Wasser stellten wir willkürlich auf 1 : 500 fest. Die Phosphorsäure wurde nach von LORENZ bestimmt. Nach jeder Extraction wurde die Flüssigkeit abfiltriert, das Phosphat quantitativ in die Flasche zurück gebracht und aufs neue während 24—48 Stunden bei 30° C. unter Durchleitung von Kohlensäure mit Wasser gerührt. Die Extraction wurde fortgesetzt bis nur Spuren Phosphorsäure sich lösten. Untersucht wurden die folgende Phosphate (nach Sieben durch das Sieb bei der Feinmehlbestimmung im Gebrauche):

Tri-calciumphosphat.
Di- „ „

[1]) Worin A die ganze Menge des betreffenden Nährstoffes. y die in der Zeit t gelöste Nährstoffmenge und c eine Konstante bedeutet.

Thomasphosphat.
Entleimtes Knochenmehl.
Algiersphosphat.
Tocquevillephosphat.
Florida „
Agricultur „
Bernard „
Palmaer „

Die Analyseresultate sind aufgenommen in die Tabellen 14 und 15.

Das untersuchte Thomasphosphat war eine Mischung von 59 verschiedenen unverfalschten Thomasmehlproben; hierdurch wurde die Möglichkeit dass zufälligerweise ein Thomasmehl mit abnormen Eigenschaften zur Untersuchung gelangte, ausgeschaltet. Wir haben die Absicht später verschiedene Thomasphosphatsorten auf gleiche Weise zu untersuchen.

Bei allen Phosphaten, mit Ausnahme des Floridaphosphates, nimmt die Löslichkeit bei fortgesetzter Extraction ab, wodurch erhellt, dass die Phosphate beim Auflösen zersetzt werden oder keine bestimmte chemische Verbindungen sind.

Bei Thomas-, Algiers-, Tocqueville-, Agricultur-, und Bernardphosphat beobachtet man anfänglich eine Erhöhung der Löslichkeit, was den beigemischten Kalkverbindungen ($Ca\,O$, $Ca\,C\,O_3$), welche die Löslichkeit des Calciumphosphates zurückdrängen, zuzuschreiben ist. Hieraus ergiebt sich am deutlichsten wie irreführend die einmalige Extraction sein kann.

Dieselben Phosphate wurden mit einer 2-prozentiger Zitronensäurelösung behandelt nach der Methode-Wagner. Auch hier wurde die Extraction stets mit frischer Zitronensäurelösung wiederholt bis zur völligen Lösung der Phosphorsäure; die Resultate findet man in Tabelle 12. Aus dieser Tabelle geht hervor, dasz bei den zweiten und folgenden Extractionen wieder bedeutende Mengen Phosphorsäure gelöst werden. Die Menge, welche bei der ersten Extraction in Lösung geht, erfahrt in hohem Masze den Einfluss der Beimischungen, wie aus den Zahlen für Agrikultur- und Bernard-phosphat mit ansehnlichen Mengen $Ca\,CO_3$, ersichtlich ist (Siehe auch Tabelle 13).

Aus Grunde dieser Untersuchungen und theoretischen Ueberlegungen meinen wir die folgenden Schlüsse ziehen zu können.

1. Das Streben Mitscherlichs eine allgemein gültige, auf pflanzenphysiologischen Grundlagen ruhende Analysenmethode zur Bestimmung Pflanzennährstoffe in Düngemitteln zu finden, ist a priori als vergeblich zu betrachten.
2. Durch einmalige Extraction der verschiedenen Phosphate mit einem bestimmten Volumen kohlensäurehaltigen Wassers nach der Methode-Mitscherlich kann man niemals das Verhältnis

kennen lernen, welches zwischen den Düngewerten dieser Phosphate besteht.

3. *a.* Eine bessere Einsicht in die Schnelligkeit, womit die Phosphate im Boden gelöst werden und die Phosphorsäure also zur Wirkung gelangt, bekommt man dadurch dasz man dieselbe Phosphatmenge stets aufs Neue mit kohlensäurehaltigem Wasser extrahiert.

   b. Weitere Untersuchungen sollen das erwünschte Verhältnis zwischen Phosphatmenge und Wassermenge noch kennen lernen.

4. Vermutlich wird die Bestimmung der Lösungsschnelligkeit des Phosphates bei *ununterbrochener Extraction* mit kohlensäurehaltigem Wasser, wobei der gelöste Stoff sogleich entfernt wird, noch eine bessere Einsicht in den Düngewert geben, als die Methode der wiederholten Extractionen.

5. Das nur einmal Extrahieren eines Phosphates mit einer Zitronensäurelösung zur Bestimmung der „für die Pflanzen aufnehmbare Phosphorsäure" ist aus Grunde derselben Ueberlegungen zu verwerfen, als das nur einmal Extrahieren mit kohlensäurehaltigem Wasser.

6. Die fortgesetzte Extraction mit immer neuen Mengen der Zitronensäurelösung giebt, jedenfalls bei gleichartigen Phosphate (z. B. natürliche Phosphate, phosphorsäurehaltige Eisenschlacke) wohl einigermasze eine Einsicht in die Löslichkeit der in diesen Phosphaten sich befindenden Phosphorsäure, und aller Wahrscheinlichkeit nach, auch in den relativen Düngewert dieser Phosphate.

7. Die Extraction mit kohlensäurehaltigem Wasser ist der Extraction mit Zitronensäure vorzuziehen, weil das erstgenannte Lösungsmittel zwar nicht das einzige, doch ohne Zweifel das wichtigste Lösungsmittel ist, worüber der Boden und die Pflanzenwurzeln verfügen.