

Undersøgelse over forskellige Fosfaters Opløselighed.

Ved Harald R. Christensen.

168. Beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

I den nyere Tid er der fremkommen en Række nye Fosforsyre-gødninger, om hvis kemiske Tilstand og Gødningsværdi der kun har foreligget sparsomme Oplysninger, og da ogsaa Spørgsmaalet om Raafosfaternes Gødningsværdi i de senere Aar, og navnlig i de sidste Krigsaar, da Superfosfatfabrikationen var saa godt som helt indstillet, har været ret aktuelt, maatte en Undersøgelse af de forskellige, ikke vandopløselige Fosfaters Opløselighedstilstand anses for at være af Betydning.

Undersøgelserne er udførte paa Statens Planteavlslaboratorium. Ved det analytiske Arbejde har tidligere Assistent ved Laboratoriet, cand. polyt. N. Feilberg, Assistent, Landbrugskandidat J. Find Poulsen, Frk. fl. kand. S. Heintze og Landbrugskandidaterne H. J. Holmjarn og A. Jørgensen medvirket. Undersøgelsen er ledet og Beretningen udarbejdet af Laboratorieførstander Harald R. Christensen.

Forsøgslederne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

Raafosfater har hidtil kun i forholdsvis ringe Grad direkte været anvendt som Fosforsyregødninger, idet man paa Grund af den ringe Opløselighed af de i disse forekommende Fosforsyreforbindelser har foretrukket at anvende Superfosfat, der i Øjeblikket hovedsagelig fremstilles af Raafosfater (tidligere efter Liebig's Forslag ogsaa af Ben) ved at behandle disse med

Svovlsyre, hvorved der dannes enbasisk fosforsur Kalk, der er vandopløselig, samt Gips. Superfosfat leveres i Almindelighed med et Indhold af 18—20 pCt. Fosforsyre (P_2O_5), medens det Raafosfat, hvoraf det fremstilles, sædvanlig har et dobbelt saa stort Procentindhold af dette Stof. Fragtomkostningerne pr. Vægtenhed Fosforsyre bliver altsaa dobbelt saa store for Superfosfatets som for Raafosfatets Vedkommende, og denne Omstændighed i Forbindelse med de i de senere Aar stærkt stigende Omkostninger ved Superfosfatfabrikationen har gjort det Spørgsmaal aktuelt, om man ikke i større Omfang end hidtil bør gaa over til direkte at anvende Raafosfater som Fosforsyregødning. — Her i Landet har der i den nyeste Tid været en særlig Anledning til at tage dette Spørgsmaal op, idet der af Staten under Krigen blev iværksat en Brydning af den paa Bornholm forekommende Fosforit. Denne Brydning er dog nu indstillet. Som en Forberedelse til en saadan Undersøgelse er der paa Statens Planteavls-Laboratorium foretaget en Undersøgelse af en Række forskellige, ikke vandopløselige Fosfaters Opløselighed i forskellige Opløsningsmidler.

Formaalet med denne Undersøgelse var navnlig at afgøre, om der er nogen væsentlig Forskel med Hensyn til de enkelte Raafosfaters Opløselighed, idet man i saa Fald til Brug ved de Vækstforsøg, gennem hvilke Spørgsmaalet om Fosfaternes landøkonomiske Værdi naturligvis maa finde sin endelige Afgørelse, kunde udpege de Fosfater eller Fosfattyper, som der vilde være særlig Anledning til at beskæftige sig med. Til Sammenligning med Raafosfaterne er der udført Undersøgelser over Opløseligheden af forskellige basiske Slaggefosfater (Thomasfosfater m. fl.), af hvilke der i den nyere Tid er fremkommen nye, og, som det synes, mindre værdifulde Typer (se senere), præparerede Raafosfater og rene Fosfater.

Inden vi gaar over til en nærmere Redegørelse for de udførte Undersøgelser, skal der hovedsagelig efter de af *P. Geijer* (1919) meddelte Oplysninger gives en kort Oversigt over de vigtigste Fosfaters Forekomst og Sammensætning.

Inden for Raafosfaterne skelner man særlig mellem Mineralerne Apatit og Fosforit, der begge indeholder Fosforsyren i Form af trebasisk fosforsur Kalk ($Ca_3P_2O_8$).

Det i de eruptive Bjærgarter indeholdte Fosfat er Apatit, der er haardere og mere krystallinsk end Fosforit. Dette Mineral

komme mere uregelmæssige Dannelser, fremkomne ved at Fosfatet er bragt i Opløsning og siden udfældet af Kalk, og paa den Maade kan en Kalksten, som danner Lag under Fosforiten, delvis fortrænges af denne. Dannelsen af de saakaldte Øfosfater eller Guanofosfater (særlig i Stillehavet), der oprindelig hidrører fra Fugleekskrementer, er foregaaet paa lignende Maade, idet der er foregaaet en Omsætning mellem Guanofosfatets Fosforsyre og den underliggende Koralkalk. Guanofosfaterne indeholder efter Omstændighederne vekslende Mængder organisk Stof og Kvælstof og danner en Række Overgange til de saakaldte ægte Guanoer, i hvilke Fugleekskrementernes Indhold af de nævnte Stoffer er bevaret temmelig fuldstændig, og som derfor ogsaa har betydelig Værdi som Kvælstofgødninger. I Guanofosfaterne forefindes Fosforsyren overvejende som trebasisk fosforsur Kalk, men i enkelte, som det saakaldte Jarvisfosfat, forefindes dog ogsaa en Del tobasisk fosforsur Kalk og Magniumfosfat. I visse Fosfater, f. Eks. Naurufosfatet, der sandsynligvis hidrører fra Guanoophobninger, synes en Del af Fosforsyren at forekomme i Form af Tetracalciumfosfat.

Endelig skal anføres, at der ogsaa forekommer Fosforitaflejringer i Form af Konglomerater (som ved Arnager paa Bornholm), indeholdende Fosforitknolde.

Efter det anførte vil det være forstaaeligt, at den Maade, hvorpaa de raa Kalkfosfater er dannede og aflejrede, vil kunne betinge en væsentlig forskellig Sammensætning.

Af Raafosfater, der ikke indeholder fosforsur Kalk, er et af det mest bekendte Redonda-Fosfatet fra Øen Redonda (de smaa Antiller). Dette er et vandholdigt Lerjordsfosfat, indeholdende ca. 38 pCt. Fosforsyre, ca. 36 pCt. Aluminiumilte og Jærnilte samt ca. 27 pCt. Vand. Til denne Fosfatgruppe maa ogsaa henregnes den hist og her i Moser forekommende Vivianit, der indeholder Fosforsyren i Form af Ferrofosfat. Vivianitforekomsterne er dog i alle Tilfælde meget smaa og kan kun tænkes at faa lokal Betydning.

Af tungt opløselige Fosfater, der ikke henhører til Raafosfaterne, skal kortelig omtales Ben, Præcipitater og basiske Slaggefosfater.

I Ben forefindes den største Del af Fosforsyren i Form af trebasisk fosforsur Kalk, men ifølge nyere Undersøgelser inde-

holder disse dog ogsaa en Del tobasisk fosforsur Kalk (se *J. Sebelien*, 1916, Side 149).

I de fleste af de saakaldte Præcipitater forefindes Fosforsyren i Hovedsagen i Form af tobasisk fosforsur Kalk, hvilket f. Eks. er Tilfældet med det saakaldte Palmærfosfat. I andre Præcipitater, som f. Eks. Limkalk, der vindes som Biprodukt ved Limfabrikationen, forefindes to- og trebasisk fosforsur Kalk i Blanding og efter Fældningsmaaden i vekslende Mængdeforhold.

Hvad sluttelig de basiske Slaggefosfater angaar, af hvilke Thomasfosfatet er det mest kendte, menes disses forholdsvis høje Gødningsværdi at være betinget af, at Fosforsyren forekommer i Form af et Silikofosfat (en Forening af firebasisk fosforsur Kalk og kiselsur Kalk) af Formlen $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \cdot \text{CaSiO}_3$, og i hvert Tilfælde er det godtgjort, at der bestaar en ret nøje Sammenhæng mellem disse Fosfaters Opløselighed og deres Kiselsyreindhold. Om den fra de almindelige Thomasfosfater stærkt afvigende Sammensætning, som Slaggefosfater af nyere Typer kan have, henvises til Side 528—32, og om de præparerede Raafosfater: Vesta-Fosfat, Bernard-Fosfat og Tetra-Fosfat, til Side 520—22.

De vigtigste fosforholdige Jærnmalmes er de saakaldte Minettermalmes i Lothringen og Luxemburg, af hvilke der i Aaret før Krigen (1913) udvandedes 3 Millioner Tons Thomasfosfat.

Forinden den nærmere Redegørelse for Undersøgelsen af de enkelte Fosfater skal der (væsentligst efter *P. Geijer*, l. c.) gives en kort Oversigt over Verdens Fosfatforekomster og Fosfatproduktion.

Indtil 1889 var Raafosfatproduktionen i Hovedsagen knyttet til de central- og vesteuropæiske Forekomster, og disse var paa dette Tidspunkt ganske stærkt angrebne. I det nævnte Aar opdagedes de mægtige Fosfatforekomster i Florida, hvad der medførte en stærk Nedgang i Prisen paa Raafosfat. Tidligere var der i Amerika kun fundet Fosfater i Staten South Carolina. 1893 opdagedes Fosfatforekomsterne i Algier, 1894 i Staten Tennessee i Amerika, 1899 i Tunis, 1900 paa en Del af Sydhavsøerne og i 1906 de mægtige Forekomster i de amerikanske Veststater (Wyoming, Utah, Idaho og Montana). At saa kolossale Fosfatlejer som de vestamerikanske saa længe

har kunnet undgaa Opdagelse, beror paa Fosforitens lidet iøjne-faldende Udseende, og der er vel derfor ogsaa Grund til at vente, at man i hidtil lidet udforskede Lande eller Distrikter endnu vil kunne finde store Fosfatlejer. Saa sent som i 1908 er der opdaget meget betydelige Fosfatlejer i Ægypten.

I en for faa Aar siden fremkommen Afhandling har W. C. Phalen (1916) givet en Oversigt over Amerikas Fosfatforekomster (her citeret efter P. Geijer) og foretaget en Beregning af disses Mægtighed. Dog medtager han i sin Beregning kun de Forekomster, som paa det givne Tidspunkt kunde anses for økonomisk at bryde, ligesom han har udeladt de Fosfatforekomster, som indeholder mindre end 65 pCt. trebasisk fosfor-sur Kalk. Summen for Nordamerikas forenede Stater angives at være:

Florida.....	227	Millioner l. t. ¹⁾
Tennessee.....	88	— —
South Carolina.....	9	— —
Kentucky.....	1	— —
Arkansas.....	20	— —
Wyoming, Idaho, Montana og Utah..	5367	— —

5712 Millioner l. t.

Med den nuværende Produktion er Forekomsterne i de sydøstlige Stater beregnede at kunne vare mindst 100 Aar.

Veststaternes Fosfater kan paa Grund af deres fjærne Beliggenhed vanskelig eksporteres, hvorimod de sikkert efterhaanden vil kunne finde god Afsætning i Missisipibækkenets agerbrugende Stater, naar disse i større Udstrækning begynder at anvende Fosforsyregødninger. For de europæiske Fosfatforbrugere vil Veststaternes Forekomster imidlertid faa den ikke ringe Betydning, at de formindsker Efterspørgslen efter de sydøstamerikanske Raafosfater.

For Nordafrikas Vedkommende foreligger der ingen sammenfattende Beregninger over Fosfatlejernes Mægtighed. De Launay (se n. P. Geijer, l. c., Side 59) anslaaer imidlertid alene de i Gafsa i Tunis forekommende Fosfater til at udgøre mindst 100 Millioner Tons, og de endnu ikke udnyttede Forekomster ved Djebel Onck i Algier er beregnet at indeholde 300—400

¹⁾ 1 l. t. (long ton) = 1016 kg.

Millioner Tons, hvortil kommer alle hidtil under Brydning værende Forekomster i Algier (Tebessa m. fl. Steder). Der synes saaledes at forefindes større Mængder af Fosfat i Algier og Tunis end i de amerikanske Sydøststater.

Fosforitforekomsterne paa Sydhavsøerne synes at være forholdsvis smaa, i Almindelighed anslaaes de til ca. 70 Millioner Tons.

I de skandinaviske Lande forekommer relativt set kun ubetydelige Mængder Fosfat. I Danmark forefindes en ringe Mængde Fosforit ved Arnager paa Bornholm.

Det er altsaa meget store Fosfatbeholdninger, der forefindes Verden over, og selv om disse langtfra er lige let tilgængelige, vil en Monopolisering af Raafosfathandelen til Skade for Forbrugerne af Fosforsyregødningerne være vanskelig gennemførlig.

Fosforiternes Indhold af trebasisk fosforsur Kalk er forskelligt. Lavest er det i Belgien og Frankrig, nemlig ca. 50 pCt., i Algier og Tunis naar det gennemsnitligt set op til 60 pCt., i Amerika til ca. 74 pCt. og paa Sydhavsøerne og Christmas Island endnu højere, nemlig ca. 82 pCt.

Fosforitproduktionen i Aaret 1913 — Aaret før Krigen — opgives at være følgende:

Algier	461030	Tons
Belgien	178455	—
Canada	349	—
Christmas Island ¹⁾	150005	—
Frankrig	335000	—
Forenede Stater	3068604	—
Hollandsk Vestindien	1850	—
Japan	19047	—
Rusland	25000	—
Spanien	3548	—
Sydhavsøer:		
Angaur (Polau)	90000	—
Makatea	82000	—
Ocean Islands	250000	—
Tunis	2284678	—
Ægypten	101311	—

I alt... 7050877 Tons

¹⁾ Engelsk Besiddelse, beliggende syd for Java.

Under Krigen er der i Tyskland bragt forskellige nye Fosfater i Handelen, af hvilke et enkelt, det saakaldte Rhenania-Fosfat, fabrikeret af Rhenania, Verein chemischer Fabriken i Aachen, med lav-procentige Raafosfater som Grundmateriale synes at skulle faa Betydning. Den ældste Rhenania-Fosfatfabrik blev anlagt i Obourg i Belgien, og efter Krigen har man i dette Land fortsat denne Fabrikation. Det belgiske Produkt gaar i Handelen under Navnet *Vestafosfat*. Fremgangsmaaden ved Fabrikationen af Rhenania- eller Vestafosfat angives i store Træk at være følgende:

Raafosfat, Kalksten, Phonolith og vistnok ogsaa lidt Soda males fint og blandes i et bestemt Forhold. Derefter hvidglødes Blandingen paa samme Maade som Cement. Under Glødningen sker der en Sammensintring af Massen, der frigøres Kulsyre og udvikles Alkalidampe. Den efter Afkølingen stenhærdede Masse findeles i store Rørmøller. — Naar belgisk Raafosfat, der er særlig rig paa kulsur Kalk, anvendes, er yderligere Tilsætning af dette Stof ikke nødvendigt. Om den Indflydelse, som Glødningen af den nævnte Blanding udviser, udtaler Opfinderen, *A. Messerschmidt*, at der foregaar en dybt indgribende, gensidig Sønderdeling af de anvendte Raamaterialer, der resulterer i, at baade Raafosfatets Fosforsyre og Phonolithens Kali for største Delen overgaar i let opløselige Forbindelser. Produktets Indhold af Fosforsyre (P_2O_5) er sædvanlig 12—14 pCt. og dets Indhold af Kali (K_2O), hidrørende fra Phonolithen, er 3 pCt. De to nævnte Stoffer angives at være til Stede i let opløselige Forbindelser, idet ca. 75 pCt. af Fosforsyren skal forekomme i citronsyreopløselige og 65—96 pCt. af Kaliet i vandopløselige Forbindelser. Produktet er endvidere kalkrigt og indeholder ca. 30 pCt. Kalk i basiske Forbindelser. I den nyeste Tid fremstiller Rhenaniafabrikken Fosfater med et Indhold af 15—20 pCt. Fosforsyre, hvoraf saa at sige hele Mængden forekommer i citronsyreopløselige Forbindelser. Den samlede Produktion af Rhenaniafosfat angives hidtil (1922) at have beløbet sig til ca. 8 Millioner Centner.

Fosforsyrens Forbindelsesform i disse Fosfater er endnu ikke nærmere udredet, men det er vel sandsynligt, at der er Tale om lignende Forbindelser som i Thomasfosfaterne.

Det saakaldte Suprafosfat (en i øvrigt meget uheldig Betegnelse, da den let giver Anledning til Forveksling med det

vandopløselige Superfosfat) fabrikeres af S. A. Produits Chimiques & Engrais L. Bernard i Belgien. Produktet fremstilles ved at blande findelt Raafosfat med Smelteovns slagge (der hovedsagelig bestaar af Jærnsilikater, Aluminiumforbindelser og Kalk) og Soda og smelte denne Blanding ved en Temperatur af 12—1300° i store roterende Ovne. Suprafosfatet angives at indeholde: 18 pCt. Fosforsyre, 54 pCt. Kalk, 22 pCt. Kisel-syre og 6 pCt. Jærn og Aluminium. Kali forefindes ikke.

Undersøgelser og Forsøg over Rhenania-Fosfatets Gødningsværdi er foretaget af *Remy* (1916), *Remy og Weiske* (1921), *Haselhoff* og *Lieske* (1922) og *Gehring og Pommer* (1922), Vestafosfatets og Suprafosfatets Gødningsværdi af henholdsvis *A. Gregoire* (1919) og *J. Graftiau, J. Giele og P. Hardy* (1922). Hovedresultatet af disse Forsøg, der dog særlig har omfattet Rhenaniafosfatet, er, at disse Fosfater har en mindst lige saa stor Gødningsværdi som de almindelige Thomasfosfater. Af særlig Interesse er den ved *Remys* og *Weiskes* Forsøg givne Paavisning af, at en rigelig Kalktilførsel til en oprindelig svagt surt reagerende Jord i højere Grad formindskede Udnyttelsen af Thomasfosfatets end af Rhenaniafosfatets Fosforsyre, et Forhold, der tyder hen paa, at Fosforsyren i det sidstnævnte Fosfat forefindes i lettere tilgængelige Forbindelser end i det førstnævnte.

Af andre præparerede Raafosfater skal nævnes Bernard-Fosfatet, der fremkom for ca. 15 Aar siden, men igen synes at være forsvundet fra Markedet, og *Tetrafosfatet*. Bernardfosfatet fremstilledes af kalkrige europæiske Fosfater, der ikke synes at være undergaaet anden Behandling end en Ophedning, og de foreliggende Resultater fra Gødningsforsøg tyder da heller ikke paa, at dets Værdi overgaar de almindelige Raafosfaters.

Tetrafosfatet er et forholdsvis nyt Produkt, der paa Grundlag af nord-afrikanske Raafosfater fremstilles i Italien efter en af *Stoppani* angiven Fremgangsmaade. Raafosfatet tilsættes en ringe Mængde (ca. 6 pCt.) af en Blanding af Natriumsulfat og dolomitisk Mergel og ophedes i 3 Timer ved en Temperatur af ca. 700° C. Massen afkøles derefter straks ved Tilsætning af Vand. Produktets Navn grunder sig paa Opfinnderens Formodning om, at der ved denne Proces dannes det saakaldte Tetracalciumfosfat, der, som tidligere nævnt, angives at forekomme i Thomasfosfater.

De kemiske Undersøgelser af dette Produkt tyder ikke hen paa, at Raafosfatets Fosforsyre i noget væsentligt Omfang er blevet overført i lettere opløselige Forbindelser. I Holland er der i de senere Aar af *J. Hudig* og *C. Meijer* (1921) udført omfattende Karforsøg (i rent Sand) og Markforsøg med Tetrafosfatet, og disse Forsøg viser, at dette ikke virker bedre end Raafosfater og ligesom disse udnyttes bedst paa surt reagerende Jorder.

Af andre, nyere Fosfater skal nævnes Sinterfosfat og Kolloidfosfat (se n. *P. Krische*, 1923). Raamaterialet for det førstnævnte Fosfat er belgisk Raafosfat, der blandes sammen med Kalifeldspat, lidt Soda o. a. Stoffer og derefter finmales. Blandingen opedes derefter i en Drejeovn til Hvidglødhede — omtrent til Smeltepunktet —; den fremkomne sammensintrede Masse finmales og fremkommer i Handelen som et mørkegraat Pulver. Produktet indeholder 16—18 pCt. Fosforsyre (hvoraf 8—9 Tiendedele forefindes i citronsyreopløselige Forbindelser) og 1—2 pCt. opløselig Kali. Vegetationsforsøg, udførte gennem 2 Aar ved den agrikulturkemiske Forsøgsanstalt i Liebefeld, Schweiz, viser, at Fosforsyren i dette Produkt har samme Værdi som Fosforsyre i Thomasfosfat. Ved et Forsøg ved Landbrugsskolen i Custerhof, Rheineck, viste Sinterfosfatet sig at have meget nær samme Gødningsværdi som Superfosfat. Sinterfosfatet maa efter sin Fremstilling henregnes til samme Gruppe som Rhenania-, Vesta- og Suprafosfatet.

Kolloidfosfat fremstilles efter en af *Dr. Plauson*, Hamburg, anvist Fremgangsmaade, der gaar ud paa, ved Hjælp af en med hans Kolloidmølle foretagen Maling, at opnaa en indtil kolloidal Struktur fin Sønderdeling af Raafosfatet. Fra anden Side — Firmaet Haën, Hannover — er der gjort Forsøg paa at fremstille et Kolloidfosfat ad kemisk Vej. Dette Fosfat er prøvet af *A. Gehring* og *E. Pommer* (1922) ved 6 Markforsøg paa forskellige Jorder og i forskellige Afgrøder og viste en god Virkning, men der maa dog foreligge betydelig mere omfattende og bedre kontrollerede Forsøg, inden man med Sikkerhed kan udtale sig om dets Værdi.

I Undersøgelsen over de forskellige Fosfaters Opløselighed og Gødningsværdi har Raafosfaterne hidtil kun i ringe Grad været inddraget. En kort Oversigt over hele dette Spørgsmaal er givet af Forfatteren (1913) i en Afhandling, der fremkom i Tidsskrift for Planteavl i Tilknytning til en Beretning af Konsulent *M. K. Kristensen* om de i de jyske Landboforeninger udførte, omfattende Forsøg med forskellige Fosforsyregødninger (Superfosfat, Thomasfosfat, Benmel og Algierfosfat).

Rindell (1910 og 1921) har undersøgt en Række forskellige Fosfaters Opløselighed i rent Vand. 10 g Fosfat behandles med Vand ved en Temperatur af 30° C. De nedenfor angivne Tal angiver den pr. Liter fundne Mængde P_2O_5 i mg (*Rindell* 1921).

Tobasisk fosforsur Kalk med Krystalvand	206.6
— — uden —	86.6
Trebasisk — amorf.....	131.6
— — glødet	4.7
Algierfosfat.....	132.2
Ciplyfosfat	144.9
Floridafosfat	5.1
Sydfransk Fosfat.....	23.0
Aves-Guanofosfat.....	41.7
Fluorapatit.....	4.6

Ved denne Undersøgelse har Raafosfaternes Opløselighed vist sig at være meget forskellig. Paafaldende er den meget betydelige Mængde P_2O_5 , der forefindes i de vandige Ekstrakter af Algier- og Ciplyfosfat, og som langt overstiger, hvad der i noget Tilfælde er fundet ved de senere omtalte, af os udførte Undersøgelser af Raafosfater, ved hvilke Ekstraktionen endda er udført med kulsyremaattet Vand.

Af afgørende Betydning for Forstaaelsen af den forholdsvis ringe Virkning, som de Fosfater, der indeholder Fosforsyren i Form af trebasisk fosforsur Kalk, udøver, er, som fremhævet i denne Afhandling, Resultaterne af de af *Schlösing* udførte Opløselighedsundersøgelser, af hvilke det fremgik, at dette Fosfats Opløselighed i kulsyremaattet Vand formindskes overordentlig stærkt ved Nærværelse af kulsur Kalk, samt Resultaterne af de af *Kellner* m. fl. udførte Vækstforsøg, der godtgjorde, at ren trebasisk fosforsur Kalk samt Benmel og Fosforit udnyttedes meget daarlig i Jorder, der samtidig tilførtes kulsur Kalk. I Overensstemmelse hermed har de netop nævnte jydsk Forsøg vist, at Benmel og Raafosfat (Algierfosfat) i Modsetning til, hvad Tilfældet har været for Thomasfosfatets eller Superfosfatets Vedkommende, gennemgaaende er udnyttet betydelig daarligere paa ikke kalktrængende Jorder (o: Jorder, der ved Azotobacterprøven foranlediger Azotobacterudvikling) end paa kalktrængende Jorder (o: Jorder, der ved Azotobacterprøven ikke foranlediger Azotobacterudvikling). Ogsaa ved de

af de samvirkende danske Landboforeninger i de senere Aar udførte sammenlignende Forsøg med bornholmsk Fosforit og Superfosfat (*E. Knudsen*, 1919) har det vist sig, at Fosforiter under visse Forhold og ganske særlig anvendt paa kalktrængende Jorder har kunnet udøve en særdeles god Virkning.

I de senere Aar er der publiceret en Række andre Under søgelser, hvis Resultater gaar i samme Retning. *Th. Pfeiffer*, *W. Simmermacher* og *M. Spangenberg* (1916) har saaledes ved Forsøg med Havre og Boghvede godtgjort, at Tilførsel af kul sur Kalk formindsker Udnyttelsen af tungt opløselige Fosfater, og at Raafosfater kan udøve god Virkning paa surt reagerende Jord. *A. Rindell* (1917) har ved Karforsøg med Havre i rent Sand og ved Anvendelse af Ammoniumnitrat som Kvælstofgødning fundet følgende Forholdstal for Virkningen af tobasisk fosforsur Kalk, ren trebasiske fosforsur Kalk og Bernard-Fosfat:

Tobasiske fosforsur Kalk.....	100
Trebasiske — —	75.7
Bernard-Fosfat	2.1

En samtidig Tilførsel af Kalk paavirkede kun i ringe Grad den tobasiske fosforsure Kalks Udnyttelse, men ophævede næsten fuldstændig Virkningen af den trebasiske fosforsure Kalk. Til lignende Resultater kommer denne Forfatter ved Forsøg med Ærter, dog har trebasiske fosforsur Kalk i dette Forsøg virket lige saa godt som tobasiske, ligesom ogsaa Bernard-Fosfatet er udnyttet bedre end af Havren, men ogsaa her har Tilførsel af kul sur Kalk sammen med trebasiske fosforsur Kalk næsten fuldstændig ophævet dennes Virkning. Til væsentlig andre Resultater kom *Rindell*, naar han benyttede Tørvejord som Forsøgsjord (Forsøgsafgrøden: Havre). Resultaterne var da, udtrykt i Forholdstal, følgende:

Tobasiske fosforsur Kalk.....	100.0
Trebasiske — —	113.0
Bernard-Fosfat	87.1
Tobasiske fosforsur Kalk + kul sur Kalk	105.9
Trebasiske fosforsur Kalk + kul sur Kalk.....	97.2

Trebasiske fosforsur Kalk alene har her virket endnu bedre end tobasiske, og et Tilskud af kul sur Kalk har kun i forholdsvis ringe Grad hæmmet Virkningen af det førstnævnte

Fosfat. Bernard-Fosfatet, der var virkningsløst i Sand, har ved dette Forsøg virket helt godt.

Ved en Række andre, i 1913 udførte Karforsøg med Byg i Sand viser *Rindell* (1921) ligeledes, at Tilførsel af kulsur Kalk saa godt som fuldstændig ophævede den trebaseriske fosforsure Kalks Fosforsyrevirkning, men derimod slet ikke nedstemte Virkningen af tobasisk fosforsur Kalk.

W. V. Knierim (1920) meddeler, at Fosforit praktisk talt har vist sig at være uvirksom i en paa basiske Stoffer rig Lavmosetory, men derimod kan udnyttes i Mosejorder, der indeholder fri Svovlsyre. Paa den anden Side er det, som adskillige Forfattere (f. Eks. *Paturel* (1902), *Deherain* (1902), *Hilgard* (1914) og *Harald R. Christensen* (1922)) gør opmærksom paa en Kendsgerning, at Tilstedeværelse af tilstrækkelig Kalk i Jordbunden modvirker Jordfosforsyrens Overgang i for Planterne meget tungt tilgængelige Forbindelser. Ved et af *H. v. Feilitzen* (1921) i to Aar gennemført Forsøg med Anvendelse af Fosforit paa sur Mosejord og med Kløver som Forsøgsafgrøde fremkom ingen nævneværdig Virkning af Fosforiten.

Margarete Wrangel (1920 og 1920 a) har udført Karforsøg (i rent Sand), ved hvilke Virkningen af et estnisk Raafosfat, den saakaldte Obolussandsten, er sammenlignet med andre Raafosfater og med Thomasfosfat. De forskellige Kulturplanters Evne til at udnytte Fosforsyren i disse Fosfater var væsentlig forskellig, og ligesom ved tidligere Undersøgelser (*Prianischnikoffs*, *Söderbaums* o. a.) viste det sig, at Raafosfaternes Udnyttelse i væsentlig Grad fremmedes ved Anvendelse af fysiologisk sure Grundgødninger. Men i øvrigt var Virkningen af de forskellige Raafosfater særdeles forskellig; medens saaledes Fluorapatit fra Norge var utilgængelig for Planterne, udnyttedes karbonatholdig Apatit, Staffelit og Fosforit — særlig Obolen-Fosforiten, der foranledigede en lige saa stor Udbytteforøgelse som Thomasfosfat — forholdsvis godt af Planterne. Boghvede var den af de undersøgte Planter, der udnyttede Obolen-Fosfatet bedst, men ogsaa Bælgplanter (særlig Vikker, i betydelig mindre Grad Kløver), korsblomstrede Kulturplanter og Hør var i Stand til at tilgodegøre sig dette Fosfat, hvorimod Kornarter som Havre, Byg og Majs kun i ringe Grad kunde udnytte det. — Senere er der af samme Forfatter (1920 a) — ligeledes i Kar med rent Sand — udført sammenlignende Forsøg med dette Fosfat og ren tobasisk

fosforsur Kalk. Disse Forsøg gennemførtes med Dyrkning af to forskellige Planter, Sennep og Majs, og ved forskellig Jordreaktion (foranlediget ved Anvendelse af forskellige Grundgødninger). Ogsaa ved dette Forsøg viste det sig, at Jordreaktionen udøvede en væsentlig forskellig Indflydelse paa de forskellige Kulturplanters Evne til at udnytte tungt opløselige Fosfater; medens Majs nemlig kun var i Stand til at tilgodegøre sig disse ved sur Reaktion, kan de af Sennep ogsaa udnyttes ved neutral eller alkalisk Jordreaktion. Denne Forskel mellem de to Planter synes at staa i Relation til Forholdet mellem de af disse optagne Kalk- og Fosforsyremængder.

En af *M. v. Wrangel* foretagen Undersøgelse af de to Fosfaters Opløselighed viste følgende Resultat:

	Total-P ₂ O ₅ pCt.	Citratopløselig P ₂ O ₅ (efter <i>Petermann</i>) pCt.
Tobasisk fosforsur Kalk	40.24	38.8
Trebasisk — —	40.43	2.0
Estnisk Raafosfat	20.37	0.3

O. Reitmar (1920) har givet en Oversigt over en Række Forsøg vedrørende den relative Gødningsværdi af Raafosfater, anvendt til forskellige Afgrøder. Medens den bedste Virkning i Reglen er opnaaet ved Anvendelse af de let opløselige Fosfater, kan der dog ogsaa paa de fleste Jordtyper opnaas god Virkning af Raafosfater. Men i øvrigt gør *Reitmar* opmærksom paa Vanskeligheden ved at sammenligne Resultater af Forsøg af denne Art, idet Forsøgsbetingelserne har været saa vidt forskellige.

Endelig er der ogsaa i Amerika udført en Række Forsøg til Belysning af Fosfaternes Gødningsværdi (se f. Eks. *G. D. Cain* (1919), *C. B. Williams* (1920) og *J. S. Marais* (1922)), der viser, at denne er i væsentlig Grad afhængig af Jordbundsbeskaffenheden.

Den sidstnævnte Forfatter har ogsaa anstillet Vækstforsøg med saavel rene som naturligt forekommende Aluminium- og Jærnfosfater og fundet, at de førstnævnte er lige saa let tilgængelige som rent Calciumfosfat, hvorimod de mineralske Jærn- og Lerjordsfosfater ikke, som Følge af deres større Indhold af kemisk bundet Vand, er saa let tilgængelige.

Endvidere godtgør *Marais*, at saavel de rene som de mineralske Aluminiumfosfater virker bedst i kalkholdig Jord, hvorimod Virkningen af Jærnfosfater synes at være uafhængig af Kalktilførsel; derimod hæmmedes Virkningen af trebasisk fosforsur Kalk stærkt ved Tilførsel af kulsur Kalk.

Da der her i Landet findes meget store Arealer af kalktrængende og tilmed surt reagerende Agerjorder (se. n. *Harald*

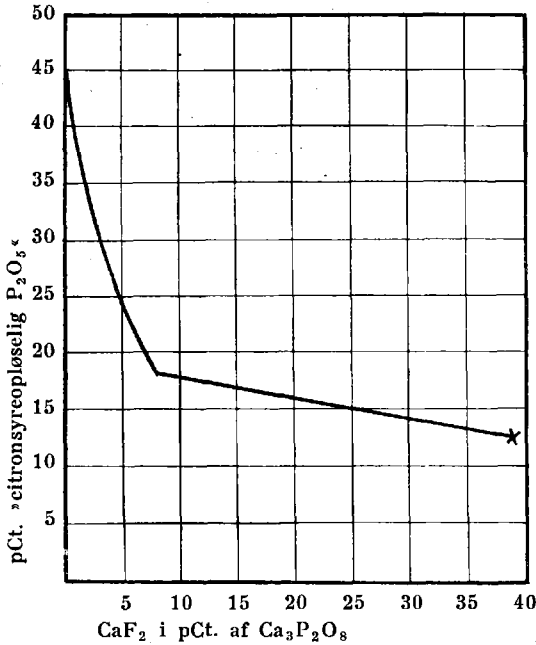


Fig. 1. *Bainbridges* Undersøgelser over den Indflydelse, som Tilsætning af Flusspat udøver paa trebasisk fosforsur Kalks Opløselighed. — Der er anvendt 1 g Fosfat og 500 cm² 2 pCt. Citronsyreopløsning.

R. Christensen (1917)) og ligeledes store Arealer af meget fosforsyrefattige Humusjorder, vil der være Omraader nok, hvor Anvendelse af billige Raafosfater kan tænkes at være lønnende.

For nylig er der ogsaa offentliggjort Resultater af Undersøgelser navnlig vedrørende Thomasfosfaters og andre basiske Slaggefosfaters Opløselighed og Gødningsværdi. Undersøgelsen af Slaggefosfater har i de senere Aar faaet fornyet Interesse ved den ny Proces: the Open Hearth process (aaen Herd-Processen), som ved Staalfabrikationen i England nogle Steder

har afløst den af Englænderne *Thomas* og *Gilchrist* indførte basiske Bessemerproces, og som omtrent synes at svare til »Martin-Processen«.

Det er ikke her Stedet at give en teknisk Udredning af de forskellige Processer ved Staalfabrikationen (herom se f. Eks. n. *D. Sillars* (1920)), og der skal da kun anføres, at »Open Hearth Processen« adskiller sig fra den almindelige basiske Bessemerproces dels ved den Maade, hvorpaa Iltningen af de tilstedeværende Metalloider foregaar, og dels ved at der ofte sker en Tilførsel af Flusspat (Kalciumfluorid). Det synes nu netop ifølge Undersøgelser af *J. E. Stead*, *F. Bainbridge* og *E. W. Jackson* (1920) at være denne Flusspattilførsel, der betinger den forholdsvis ringe Opløselighed af Fosfaterne i den ved denne Proces fremkomne Slagge, idet det viser sig, at den forårsager Dannelsen af en stor Mængde kunstig Apatit i Slaggen. At Kalciumfluorid virkelig i høj Grad formindsker Opløseligheden af trebasisk fosforsur Kalk i en 2 pCt. Citronsyreopløsning, fremgaar af de i Fig. 1 grafisk fremstillede Resultater af en Undersøgelse af *F. Bainbridge*.

Jacksons og *Steels* Undersøgelser er udførte med følgende fire Stoffer:

- A. Opløselig Slagge. Fremstillet uden Tilførsel af Flusspat.
- B. Uopløselig Slagge. Fremstillet under betydelig Tilførsel af Flusspat.
- C. Uopløselig Slagge. Fremstillet under ringe Tilførsel af Flusspat.
- D. Raa Apatitkrystaller, udsorterede fra en langsomt afkølet, basiske Slagge.

Produkterne A., B. og C. var fint pulveriserede (passerede Sigten 100 × 100).

Indholdet af Total-Fosforsyre og »citronsyreopløselig Fosforsyre« (500 cm³ 2 pCt. Citronsyreopløsning og 5 g Stof) var følgende:

	A.	B.	C.	D.
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Total-P ₂ O ₅	14.50	14.10	12.60	27.0
Opløselig P ₂ O ₅	10.50	0.87	3.28	1.21
Opløselighed, angivet i pCt. af Total-Fosforsyren	72.5	6.2	26.0	4.5

Bainbridge har tidligere undersøgt Citronsyreopløseligheden af Prøve D. i fint pulveriseret Tilstand (1 g Stof til 500 cm³, 2 pCt. Citronsyreopløsning og 1/2 Times Omrøring), ved hvil-

ken Undersøgelse det viste sig, at 26.26 pCt. af den samlede Fosforsyremængde var gaet i Opløsning.

Af denne Undersøgelse fremgaar det da, at Flusspattilsætningen i overordentlig høj Grad har formindsket det fremkomne Slaggefوسفats Citronsyreopløselighed, og til ganske tilsvarende Resultater kommer de to nævnte Forskere ved deres Undersøgelse over de samme Fosfaters Opløselighed i kulsyreholdigt Vand. Ved denne Undersøgelse anvendtes alle Fosfaterne i finpulveriseret Tilstand.

Undersøgelsen udførtes paa følgende Maade:

$\frac{1}{2}$ g af de enkelte Prøver overførtes i almindelige Sodavandsflasker, indeholdende 280—285 cm³ Kulsyreopløsning. Fyldningen af Flaskerne foregik paa en Sodavandsfabrik. Flaskerne henlaa under lejlighedsvis Omrystning i 24 Timer. Efter Filtrering og Udvaskning med kulsyrefrit Vand blev Bundfaldet paany behandlet paa samme Maade o. s. fr., indtil der ikke gik mere Fosfat i Opløsning.

Resultaterne er meddelte i nedenstaaende Oversigt:

Opløselighed i Kulsyreopløsningen.	pCt. Fosforsyre			
	A.	B.	C.	D.
Efter 1. Dag	4.77	0.54	1.34	1.07
— 2. —	3.58	0.21	0.34	1.04
— 3. —	1.01	0.12	0.11	0.11
— 4. —	0.37	Spor	Spor	Spor
— 5. —	0.15	0	0	0
— 6. —	Spor	0	0	0
	9.88	0.87	1.79	2.22
Total-Opløselighed i pCt. af det absolute Fosforsyreindhold	66.0	6.2	14.2	8.0
Citronsyreopl. Fosforsyre i pCt. af det absolute Fosforsyreindhold	72.5	6.2	26.0	4.5

I en anden Serie Undersøgelser anbragtes Flaskerne i en Rotermaskine, som roterede $\frac{1}{2}$ Time (40 Omdrejninger pr. Minut), og i en tredje Serie henstod Flaskerne 6 Dage under lejlighedsvis Omrystning. Disse Undersøgelser gav ganske tilsvarende Resultater og efterlader lige saa lidt som de foran omtalte Undersøgelser med Anvendelse af Citronsyreopløsning nogen Tvivl om, at Flusspattilsætningen i højeste Grad har formindsket de paagældende Slaggefوسفaters Opløselighed. I øvrigt refererer *Stead* og *Jackson* Hovedresultaterne af de foreliggende Undersøgelser paa følgende Maade:

Aarsagen til, at Flusspat gør Fosforsyreforbindelserne i basiske Slagger saa tungt opløselige, er den, at dette Stof for-

ener sig med Kalkfosfatet og danner kunstig Apatit, der med Hensyn til Opløselighed udviser samme Forhold som den naturlige Fluorapatit. Da Kalciumklorid udøver samme Virkning som Flusspat, maa det antages, at der ved Tilførsel af dette Stof dannes Klorapatit, som ogsaa er uopløselig. De mest opløselige Slagger, nemlig saadanne, som indeholder et Dobbelt-salt af firebasisk fosforsur Kalk og Kalciumsilikat, bliver uopløselige ved at smeltes sammen med Flusspat.

I samme Afhandling refereres en i 1895 af *Stead* foretagen Undersøgelse over forskellige Slaggefosfaters og enkelte andre Fosfaters Opløselighed i sur Citratopløsning og kulsyreholdigt Vand, som ligeledes er af Interesse i denne Forbindelse, idet den viser, at ogsaa de paa dette Tidspunkt fremstillede Slaggefosfater varierede meget med Hensyn til Opløselighed. Den sure Citratopløsning indeholdt efter *Wagners* den Gang gjorte Forslag pr. Liter 100 g Citronsyre, neutraliseret med Ammoniak, og et Overskud af 10 g fri Citronsyre. Der anvendtes 1 g Stof til 100 cm³ Opløsning. Kulsyreopløsningen fremstilledes ligesom ved den foranførte Opløsning paa en Sodavandsfabrik, men der anvendtes kun 0.1 g af Stofferne til hver Flaske, indeholdende 580 cm³ Vædske. Blandingen rystedes i en Time og henstod derefter i 20 Timer. Alle Fosfaterne anvendtes i finpulveriseret Tilstand (kunde passere Sigten 100 × 100).

Resultaterne af Undersøgelserne fremgaar af følgende Sammenstilling:

Fosfat	P ₂ O ₅ pCt.	SiO ₂ pCt.	Af det absolutte Indhold af		
			P ₂ O ₅ er opløst, pCt.		
			i sur Citratopl.	i Kulsyreopl. 20 Timer	¹ / ₂ Time
Basisk Slagge Nr. 1.....	7.00	16.8	100	100	—
— — 2.....	11.37	15.6	100	94	—
— — 3.....	17.00	9.0	97	70	—
— — 4.....	23.6	6.5	69	69	—
— — 5.....	19.0	8.8	67	47	—
Belgisk Fosfat.....	25.4	0.9	33	20	—
Brune Hexagonalkrystaller.	19.0	2.0	33	—	—
Blaa Silikofosfat-Krystaller.	25.36	11.2	99.8	85	46.0
Firebasisk fosforsur Kalk..	33.0	1.5	34.0	14.6	—
Apatit.....	—	—	7.0	—	0.41

Resultaterne viser tydeligt, at Slaggefosfaternes Opløselighed tiltager med Slaggens Indhold af Kiselsyre, og at et Fosfat

som Apatit er langt tungere opløseligt end nogen af de undersøgte Slagger. Af betydelig Interesse er ogsaa Paavisningen af, at Silikofosfatet er meget lettere opløseligt end det rene fire-basiske Kalciumfosfat.

Til Afgørelse af de forskellige Slaggefوسفaters Gødningsværdi har *G. S. Robertson* (1921) fornylig udført en Række Forsøg paa gamle Græsmarker, der i hvert Fald i de sidste 20 Aar ikke er tilført Gødning. Forsøgene er udførte paa 6 Jorder af tre forskellige Typer: London-Ler, Boulder-Ler og Kalkjorder. Fosfaterne anvendtes i en Mængde svarende til 200 lbs. P_2O_5 pr. acre, og Udbyttet bestemtes i 3—4 Aar. Med Undtagelse af Jorderne i Tysea Hill og Martens Hearn, der ikke indeholdt kulsur Kalk, var Forsøgsjorderne forholdsvis rige paa dette Stof, Kalkjorden indeholdt endog 36.3 pCt. kulsur Kalk. Til Sammenligning med Slaggefوسفaterne er medtaget et Raafosfat (Gafsa-Fosfat).

De tungt opløselige Fosfater af »Open Hearth basic slag«-Typen har ganske vist gennemgaaende vist sig i Besiddelse af en noget mindre Gødningsværdi end de let opløselige basiske Slaggefوسفater, men om nogen meget fremtrædende Forskel er der ikke Tale. Paafaldende er det ogsaa, at Fosforsyren i Raafosfatet i alle Tilfælde paa disse Græsgange praktisk talt har vist sig at udøve en lige saa god Virkning som Fosforsyren i de let opløselige Slaggefوسفater, et Resultat, der jo i øvrigt staar i Modstrid med Resultaterne af andre Forsøg, og som derfor utvivlsomt ikke kan siges at have almindelig Gyldighed.

De nævnte Markforsøg har ført *Robertson* ind paa den Tanke, om ikke den ved den officielle Undersøgelsermetode anvendte forholdsvis store Stofmængde (5 g Fosfat til 500 cm^3 2 pCt. Citronsyreopløsning, Omrøring $\frac{1}{2}$ Time med 30 Omdrejninger pr. Minut) i for høj Grad forfordeler de tungt opløselige Slaggefوسفater og Raafosfater, og han har derfor foretaget en Undersøgelse af en Række forskellige Fosfater, herunder ogsaa flere Raafosfater, ved hvilken han sammenligner Citronsyreopløseligheden ved Anvendelse af 5 g og af 1 g Fosfat til 500 cm^3 Citronsyreopløsning.

Resultaterne af denne Undersøgelse er af ret betydelig Interesse, idet de viser, at man ved Analyseringen af de let opløselige Slaggefوسفater af den gamle Type faar omtrent samme Resultat, enten man bruger den store eller den lille Stofmængde,

medens Opløseligheden af Raafosfaterne og Slaggefosfaterne af »Open hearth basic slag«-Typen gennemgaaende er meget større ved Anvendelse af den lille, end ved Anvendelse af den store Stofmængde. For et Par af de sidstnævnte Fosfaters Vedkommende er Forskellen dog ret ringe. For Raafosfaternes Vedkommende er der i alle Tilfælde gaaet langt mere Fosforsyre (2 à 3 Gange saa meget) i Opløsning ved Anvendelse af 1 g end ved Anvendelse af 5 g Fosfat. I øvrigt er Opløseligheden af »Open Hearth basic slag«-Fosfaterne stærkt varierende, og — bortset fra Apatit — betydelig mere varierende end Tilfældet er med Raafosfaterne. Apatiten adskiller sig med Hensyn til Citronsyreopløselighed skarpt fra alle andre Fosfater, idet den er langt tungere opløselig end disse. Paafaldende er det, at den Forøgelse af den opløste Fosforsyremængde, der fremkommer ved at anvende den lille Stofmængde, gennemgaaende er langt større for Raafosfaterne end for »Open Hearth basic slag«-Fosfaternes Vedkommende; en tilsvarende Forskel træder derimod ikke frem ved Anvendelse af den store Stofmængde. Raafosfaterne, Apatit undtagen, synes da at være betydelig lettere opløselig end de nævnte nye Slaggefosfater.

Th. Pfeiffer og Medarbejdere (l. c.) har undersøgt Virkningen af Calciumfluorid og Ammoniumfluorid paa Væksten af Havre og Boghvede og fundet, at det førstnævnte Salt ikke udøvede nogen Indflydelse paa Væksten, hvorimod Ammoniumfluorid i nogen Grad hæmmede Havrens Vækst.

A. *Rindell* (1910) har undersøgt den Indflydelse, som saavel Forholdet mellem Mængden af Citronsyreopløsning (2 pCt.) og Stof som Citronsyreopløsningens Koncentration udøver paa Opløseliggørelsen af Thomasfosfat. Et Uddrag af Resultaterne af den førstnævnte Undersøgelse er givet i nedenstaaende Sammenstilling:

g Thomasfosfat pr. l Vand	P ₂ O ₅ i pCt. af Totalfosforsyre
2	100.0
6	94.9
10	88.7
18	78.7
26	66.2
40	43.4

Paa Foranledning af »Forbundet af landøkonomiske Forsøgsstationer i det tyske Rige« er der for faa Aar siden paa flere forskellige Forsøgsanstalter udført sammenlignende Forsøg (Karforsøg) med Thomasfosfater af forskellig Oprindelse¹⁾. Disse Undersøgelser, der er udførlig refererede og sammenstillede af *Mitscherlich* (1916), der ogsaa selv har medvirket ved disse, maa nærmest siges at have givet til Resultat, at Citronsyreopløseligheden, bestemt efter den officielle Metode, giver et i Praksis brugeligt Udtryk for Thomasfosfaternes Værdi som Gødningsmiddel, selv om Forskelligheden i Jordbundsbeskaffenhed i væsentlig Grad kan paavirke Forholdet mellem de enkelte Fosfaters Gødningsværdi. I hvert Fald synes der ikke at vindes noget ved at benytte Opløseligheden i kulsyre-mættet Vand i Stedet for Citronsyreopløseligheden som Maalestok for Værdien.

I omstaaende Tabel er givet en Oversigt over *Mitscherlichs* Forsøg og Undersøgelser med 19 forskellige Prøver af Thomasfosfat. Vækstforsøgene er udførte i rent Grubesand, fyldte paa Kar (6 kg pr. Kar) og forsynede med Grundgødning (Magniumsulfat, Kalciumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat og Klornatrium). Ved Bestemmelsen af Fosfaternes Opløselighed i kulsyre-mættet Vand har Forholdet mellem Fosfat og Vædske været som 1 : 10 000. Blandingen henstod ved en Temperatur af 15° C. under vedvarende Kulsyretilledning og stadig Omrøring i 15 Timer. Forholdet mellem Fosfaternes Virkning er angivet af deres Virkningsværdier. Gennemsnittet af disse er sat lig 100, og den relative Værdi af en Vægtenhed af citronsyreopløselig og kulsyreopløselig P_2O_5 er angivet ved de beregnede Virkningsværdier. Hvis der er Tale om et ligefremt Forhold mellem Indholdet af citronsyre- eller kulsyreopløselig P_2O_5 og Udbyttet, vil Virkningsfaktoren overalt have samme Talværdi. Beregningen er foretaget paa den Maade, at de pr. Gram Thomasfosfat fundne Virkningsfaktorer er multiplicerede med 100 og dividerede med det paagældende Fosfats Indhold af henholdsvis citronsyreopløselig og kulsyreopløselig P_2O_5 .

Som det fremgaar af omstaaende Tabel, varierer Fosfaterne meget med Hensyn til Indhold af saavel Totalfosforsyre som

¹⁾ Se nærmere: Die landw. Versuchstationen, Bd. 87, 1915.

af Fosforsyre i citronsyre- og kulsyreopløselige Forbindelser; navnlig udmærker Fosfaterne Nr. 18 og 19 sig ved et lavt Fosforsyreindhold og en overordentlig ringe Opløselighed, og netop for disse to Fosfaters Vedkommende viser det sig, at

Tabel a. *Mitscherlichs* Forsøg og Undersøgelser over forskellige Thomasfosfaters Opløselighed.

Thomasfosfat Nr.	Indhold i pCt.		Kulsyreopløselig P_2O_5	De enkelte Fosfaters Virkningsværdi, (Gennemsnittet = 100)	Virkningsværdi pr. g	
	Total- P_2O_5	Citronsyreopl. P_2O_5			Citronsyreopl. P_2O_5	Kulsyreopl. P_2O_5
1	18.40	16.25	13.12	112	2.71	3.36
2	20.38	18.20	14.80	129	2.81	3.45
3	15.32	13.20	11.18	117	3.48	4.20
4	16.79	14.67	12.49	112	3.00	3.52
5	19.36	17.61	15.48	132	2.95	3.36
6	18.26	14.74	12.93	117	3.12	3.56
7	20.03	16.09	14.35	132	3.21	3.63
8	19.18	14.71	12.54	117	3.13	3.67
9	15.89	13.65	11.09	104	3.00	3.70
10	16.71	15.43	13.33	104	2.66	3.08
11	16.80	16.37	14.19	114	2.75	3.17
12	15.85	15.13	12.92	104	2.71	3.00
13	10.52	10.14	8.91	74	2.86	3.25
14	19.81	15.88	13.68	114	2.83	3.29
15	16.99	13.58	11.68	94	2.73	3.17
16	13.18	9.32	7.56	63	2.68	3.31
17	22.77	14.27	12.28	122	3.36	3.91
18	9.68	4.44	3.44	20	1.80	2.33
19	9.10	3.71	2.83	18	1.89	2.47

deres Gødningsværdi er karakteriseret daarligt ved Tallene for citronsyreopløselig eller kulsyreopløselig Fosforsyre, idet der pr. Vægtenhed let opløselig Fosforsyre er opnaaet et langt mindre Merudbytte ved Anvendelse af disse end ved Anvendelse af de øvrige Thomasfosfater. Men heller ikke for disse andre Fosfaters Vedkommende kan man tale om nogen Proportionalitet mellem Planteudbyttet og Opløseligheden i de anvendte svage Opløsningsmidler.

I Sverige har *Hj. v. Feilitzen* og *Ivar Lugner* (1913) foretaget Undersøgelser over forskellige Thomasfosfaters Sammensætning, og Resultaterne af disse, der her faar særlig Interesse

ved, at de paagældende Fosfater er inddragne i de senere omtalte, paa Statens Planteavls-Laboratorium foretagne Undersøgelser, er meddelte i nedenstaaende Tabel.

Tabel b. Svenske Undersøgelser over forskellige Thomasfosfaters Sammensætning.

	Sverige		Eng- land III	Tysk- land IV	Bel- gien V
	I ¹⁾	II ²⁾			
Kalk	47.89	43.05	49.40	45.64	48.16
Magnesia	2.62	3.84	3.97	2.19	3.67
Jærn (metallisk)	1.10	0.29	—	0.42	0.25
Jærnforilte	9.35	14.80	7.89	1.13	9.56
Jærntveilte	9.53	8.01	7.44	15.63	6.67
Aluminiumilte	0.76	1.11	1.06	1.17	1.39
Manganforilte	3.31	2.49	4.61	6.61	5.61
Svovl	0.11	0.07	0.44	0.13	0.29
Svovlsyre	0.10	0.08	0.21	0.31	0.14
Fosforsyre	17.01	15.07	18.38	18.32	14.55
Kiselsyre	7.38	10.68	6.77	7.61	8.33
Fosforsyre, citronsyreopløselig	15.50	13.05	15.74	16.32	13.36
Citronsyreopl. Fosforsyre i pCt. af:					
Total-Fosforsyre	91.12	86.60	85.64	89.08	91.82
Kalk som fri Kalk	4.90	2.56	3.33	2.94	5.05
Klorammoniumopløselig Kalk	12.56	9.95	13.19	7.84	14.75
Finmel	82.50	90.50	88.40	70.00	71.60

Store Forskelligheder med Hensyn til Sammensætningen af disse Slaggefosfater er ikke til Stede, den ene af Prøverne, IV, afviger dog ret stærkt ved et meget ringe Indhold af Jærnforilte, der imidlertid opvejes ved et forholdsvis stort Jærntveilteindhold. Indholdet af citronsyreopløselig Fosforsyre, angivet i Procent af Totalfosforsyren, varierer mellem ca. 86 og 92.

I Holland har *J. G. Mashhaupt* (1912, 1915 og 1919) udført særdeles interessante Undersøgelser over Thomasfosfaters og enkelte andre Fosfaters Opløselighed i kulsyremættet Vand, dels ved afbrudt og dels ved kontinuerlig Ekstraktion med dette Opløsningsmiddel, idet Forfatteren anser det for en Grundbetingelse for eksakt Bestemmelse af et Stofs Opløselighed, at

¹⁾ Fra Domnarfvets Jærnværk.

²⁾ Fra Aktieselskabet Bångbros Rørværk.

Tabel c. *Maschhaupts* Undersøgelser over forskellige Fosfaters Opløselighed og Opløsningshastighed.

a. Kontinuerlig Ekstraktion med kulsyre-mættet Vand.
(Uddrag af Tabel 3 i Originalafhandlingen).

Fosfat	Absolut Indhold af		Citronsyreopløsel. P_2O_5 i pCt. af Total- P_2O_5	pCt. af den samlede Mængde P_2O_5 og CaO opløselig i kulsyre-mættet Vand, ved kontinuerlig Ekstraktion													
				5 Minutter		10 Minutter		20 Minutter		40 Minutter		1 Time		2 Timer		3 Timer	
	P_2O_5	CaO		P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO
Thomasfosfat H. 10..	16.06	47.78	94.3	6.9	9.4	12.0	15.1	19.3	22.1	28.7	31.2	35.6	38.3	50.7	51.9	62.9	62.3
— H. a...	17.45	46.48	92.4	5.5	7.1	11.9	13.5	21.7	22.7	32.8	32.5	41.2	39.8	59.4	55.1	71.9	65.5
— H. d...	15.06	47.26	96.9	6.5	9.0	13.6	16.3	22.3	25.1	33.1	35.2	41.4	42.5	57.7	56.7	70.1	67.2
— M. 59..	16.77	49.10	87.9	4.4	7.0	10.3	13.5	17.6	21.4	27.8	30.8	35.5	37.7	49.7	50.1	59.7	58.7
— L. 8. ..	17.80	50.35	71.5	5.3	8.7	9.5	14.6	16.5	22.3	26.5	32.3	33.8	39.5	46.8	52.0	56.5	60.6
— L. e. . .	16.17	49.72	76.5	4.2	6.6	8.4	12.1	15.0	19.6	23.8	28.7	31.1	35.8	44.2	48.4	54.1	57.1
— L. h. . .	20.93	50.16	76.4	5.0	6.6	9.5	12.1	16.9	20.1	25.9	29.4	33.2	36.4	46.5	49.1	56.4	57.9
Ca ₃ (PO ₄) ₂	40.32	53.13	90.6	10.9	10.6	19.0	18.6	30.0	28.9	43.4	41.3	54.4	51.5	74.7	70.3	88.2	82.9
Benmel	31.16	44.40	80.2	4.4	4.5	10.3	10.0	21.7	20.5	37.2	34.6	50.8	47.1	72.3	66.6	87.0	80.0
Algierfosfat	26.28	46.50	35.8	5.4	6.2	10.3	11.3	17.1	18.1	26.3	26.9	34.6	34.5	50.2	48.7	62.7	59.7
Floridafosfat	35.42	52.80	17.2	2.2	2.2	4.2	4.2	7.5	7.3	12.5	11.8	16.8	15.7	24.1	22.7	31.2	29.3
Agrikulturfosfat	22.06	54.90	14.5	2.3	3.8	4.3	6.7	8.3	11.1	14.5	17.2	20.6	23.3	32.5	35.8	44.1	46.3

Koncentrationen af opløst Stof i Opløsningsmidlet stadig er tilnærmelsesvis 0. Ved den kontinuerlige Ekstraktion, der foregaar i et af Forfatteren konstrueret Apparat og ved en Temperatur af 30° , suges den dannede Opløsning stadig bort, samtidig med at der stadig tilledes en tilsvarende Mængde frisk kulsyremaattet Vand. Gennemstrømningshastigheden var i den

Tabel d. *Mashhaupt's* Undersøgelser over forskellige Fosfaters Opløselighed og Opløsningshastighed.
b. Afbrudt Ekstraktion med kulsyremaattet Vand.

Fosfat	P ₂ O ₅ opløselig i kulsyremaattet Vand ved afbrudt Ekstraktion (pCt. af Total-P ₂ O ₅)					I alt
	Eks-trakt 1	Eks-trakt 2	Eks-trakt 3	Eks-trakt 4	Eks-trakt 5	
Thomasfosfat H. 10..	27.5	35.4	16.5	3.4	1.5	84.3
— H. a.	48.7	29.5	6.3	1.5	1.4	87.4
— H. d.	35.6	33.0	14.7	3.1	1.3	87.7
— M. 59..	20.4	31.9	18.5	4.1	1.6	76.5
— L. 8.	29.0	21.1	8.2	2.2	1.5	62.0
— L. e.	21.0	26.8	15.0	2.8	1.7	67.3
— L. h.	35.5	24.5	7.4	1.7	1.6	70.7
Ca ₃ (PO ₄) ₂	11.6	10.9	10.5	10.1	10.0	53.1
Benmel	12.4	13.1	12.9	10.7	11.5	60.6
Algierfosfat	0.5	3.5	5.1	4.1	4.0	17.2
Floridafosfat	1.5	1.6	1.4	1.2	1.3	7.0
Agrikulturfosfat	0.6	3.4	5.8	6.2	7.6	23.6

første halve Time 2 Liter pr. $3\frac{3}{4}$ Minut, i den næste halve Time 2 Liter pr. $7\frac{1}{2}$ Minut og derefter 2 Liter pr. 15 Minutter. Der anvendtes 2 g af de enkelte Fosfater. Forfatteren har ved denne Metode undersøgt 7 forskellige Prøver af Thomasfosfater, samt 5 andre tungt opløselige Fosfater, nemlig ren trebasisk fosforsur Kalk, Benmel, Algierfosfat, Agrikulturfosfat »Ceres« og Floridafosfat. Til Sammenligning er foretaget Bestemmelse af den Fosforsyremængde, der gaar i Opløsning ved »afbrudt« Ekstraktion (en Række efter hinanden følgende Ekstraktioner af 4 g Fosfat med 2 Liter kulsyremaattet Vand i $3\frac{3}{4}$ Time). Endvidere er der foretaget Bestemmelse af Citronsyreopløseligheden efter *Wagners* Metode (2 pCt. Citronsyreopløsning). Hovedresultaterne af denne Undersøgelse fremgaar af Tabellerne c og d.

I den nedenfor anførte Sammenstilling er Fosfaterne ordnede efter: (1) det Antal mg P_2O_5 , der gaar i Opløsning ved kontinuerlig Ekstraktion i 3 Timer, (2) ved den Procentdel af det absolutte P_2O_5 -Indhold, der er gaaet i Opløsning ved denne Proces, (3) ved det Antal mg P_2O_5 , der gaar i Opløsning ved fem paa hinanden følgende Ekstraktioner, (4) ved den Procentdel af det absolutte P_2O_5 -Indhold, der er gaaet i Opløsning ved de fem Ekstraktioner og (5) efter Indholdet af P_2O_5 i citronsyreopløselige P_2O_5 -Forbindelser, udtrykt i pCt. af det absolutte P_2O_5 -Indhold. Thomasfosfatprøverne er mærkede H., L. eller M.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	H. d. H. a.	H. d.
Benmel	Benmel, H. a. H. d.	Benmel	H. 10.	H. 10.
Algierfosfat	H. 10. M. 59.	H. a. L. h.	M. 59.	H. a.
H. a.	Algierfosfat	H. 10. H. d.	L. h. L. e.	$Ca_3(PO_4)_2$
L. h.	L. 8.	M. 59.	L. 8. Benmel	M. 59.
H. d.	L. h.	L. 8. L. e.	$Ca_3(PO_4)_2$	Benmel
H. 10, L. 8, M. 59		Agrikultur-	Agrikultur-	
Floridafosfat	L. e.	fosfat	fosfat	L. e.
L. e.	Agrikulturfosfat	Algierfosf.	Algierfosf.	L. h.
Agrikultur-		Florida-	Florida-	
fosfat	Floridafosfat	fosfat	fosfat	L. 8.
				Algierfosf.
				Floridafosf.
				Agrikultur-
				fosfat

Som det ses, er Rækkefølgen for nogle af Fosfaternes Vedkommende forskellig, eftersom man har anvendt den kontinuerlige eller den afbrudte Ekstraktion med kulsyremaattet Vand. Ved den førstnævnte Ekstraktion bemærker man det ejendommelige Forhold, at et Fosfat som Algierfosfat staar blandt de lettest opløselige og oven for flere Thomasfosfater, et Resultat, der jo ikke stemmer overens med de fleste foreliggende Forsøgsresultater eller Erfaringer vedrørende Forholdet mellem disse Fosfaters Gødningsværdi. Af Tabel b, indeholdende Resultaterne af Undersøgelserne med den afbrudte Ekstraktion, fremgaar det, at der ved Algierfosfat og Agrikulturfosfat er en meget stærk Stigning i Fosforsyreindholdet fra Ekstrakt Nr. 1 til de følgende Ekstrakter, hvad der formentlig er et Udtryk for, at disse Fosfater har været særlig rige paa

let opløselige Kalkforbindelser (sandsynligvis kulsur Kalk), og at der med den første Ekstrakt er fjærnet Hovedparten af de Kalkforbindelser, der i saa høj Grad formindsker den trebasiske fosforsure Kalks Opløselighed. Ved trebasiske fosforsure Kalk, Benmel og Floridafosfat indeholder de enkelte Ekstrakter omtrent lige store Fosforsyremængder, medens der for Thomasfosfaternes Vedkommende er en stærk Aftagen af Fosforsyreindholdet fra de første til de sidste Ekstrakter, et Vidnesbyrd om, at Hovedparten af Fosfaterne her forekommer i en forholdsvis let opløselig Tilstand.

De Fosfater, som er anvendte ved vore i det følgende omtalte Undersøgelser er tilvejebragte ved velvillig Bistand fra forskellig Side. Prøverne, mærkede med Romertallene I—IX, samt 37 og 38 hidrører fra Det danske Gødningskompagni, Prøverne 1—14, 16—29 og 41—46 fra Professor *H. v. Feilitzen*, Stockholm, 30—36 (Aaben Herd Slagge) fra Statskonsulent *Harald Faber*, der har faaet Prøverne overladt af Dr. *G. Scott Robertson* ved East Anglican Institute of Agriculture i Chelmsford, England, og Prøve 39 fra Professor *V. M. Goldschmidt*, Kristiania. Prøve 51 (Rhenaniafosfat) er modtaget direkte fra Fabriken i Aachen.

For denne værdifulde Bistand ved Undersøgelsen vil Forfatteren gerne benytte Lejligheden til paa Statens Planteavls-Laboratoriums Vegne at udtale sin bedste Tak.

Alle Fosfater med Undtagelse af to Benmelsprøver, 26 og 29, der begge var forholdsvis grovkornede, er anvendte i finmalet Tilstand.

Med Hensyn til de tilsendte Prøver af Aaben Herd Slagge meddeler Dr. *Scott Robertson* i et Brev til Statskonsulent *Harald Faber*, at de repræsenterer to Typer, af hvilke den ene kendetegner sig ved en forholdsvis stor (80—95 pCt.) og den anden ved en forholdsvis ringe (10—30 pCt.) Citronsyreopløselighed. Slaggerne i den sidstnævnte Type er dannede under Paavirkning af Flusspat, der er tilsat for at gøre Slaggen tilstrækkelig let flydende. De 7 Slaggeprøver er udtagne paa forskellige Stadier under Processens Fremadskriden:

De kemiske Undersøgelser omfatter følgende Bestemmelser:

1. Bestemmelse af det absolutte Fosforsyreindhold. 5 g Stof koges under Tilbagesvaling med 100 cm³ Kongevand (3 Dele

Saltsyre, Vf. 1.12, og 1 Del Salpetersyre, Vf. 1.25). Efter Afkøling fyldes op til 250 cm³ og filtreres. Der benyttes 25 cm³ af Filtratet til en Analyse.

2. Bestemmelse af citronsyreopløselige Fosforsyreforbindelser efter 1/2, 2 og 24 Timers Henstand ved almindelig Stuetemperatur. — 5 g Fosfat omrøres med 500 cm³ 2 pCt. Citronsyreopløsning i det til Kulsyreekstraktion efter *Mitscherlich* anvendte Røreapparat. Efter 1/2 Times Forløb opsuges — idet Flasken holdes i stadig Bevægelse — 50 cm³ af Fosfatopslemningen, der straks filtreres. Røringen fortsættes da endnu 1 1/2 Time, hvorefter ny Prøveudtagning finder Sted. Tredje Prøveudtagning finder Sted efter Forløbet af 24 Timer. Røreapparatet har dog været standset Natten over. Til hver Analyse anvendes 10 cm³ Filtrat, der forsynes med 2 cm³ fortyndet Salpetersyre (1 : 4). Vædsken inddampes til 2 cm³ (for visse og navnlig de let opløselige Fosfaters (f. Eks. Thomasfosfater, Rhenaniafosfat o. l.) Vedkommende er det nødvendigt at foretage en fuldstændig Inddampning med paafølgende Ophedning af Inddampningsresten for Fjernelse af Kiselsyre); der tilsættes 25 cm³ Vand og fældes med 25 cm³ af Opløsningen af molybdænsur Ammoniak.

3. Bestemmelse af citratopløselige Fosforsyreforbindelser. Ved denne Bestemmelse er anvendt den af *Petermann* angivne Fremgangsmaade med Benyttelse af ammoniakalsk Ammoniumcitratopløsning som Opløsningsmiddel (se *J. König* (1911), Side 194).

4. Bestemmelse af Mætningskoncentrationen af P₂O₅ i kulsyremættet Vand. 10 g Fosfat føres over i Omsætningsflasken, indeholdende 1 Liter destilleret Vand, der ved uafbrudt Kulsyretilledning holdes kulsyremættet. Henstand ved almindelig Stuetemperatur (ca. 15° C.) i 48 Timer. Omrøring finder ikke Sted om Natten og foregår i 9 1/2 Time¹⁾, men som Følge af den stadige Kulsyretilledning er Vædsken under hele Perioden dog i stadig Bevægelse. Filtreringen foregår gennem Lerfiltre ved Sugning med Vandluftpumpen. Til hver Analyse afmaales 100 cm³ af det klare Filtrat. I øvrigt anvendes samme Fremgangsmaade som ved Bestemmelse af Fosforsyre i Jordekstrakter (se n. *Harald R. Christensen* (1922), Side 27).

Ved alle Fosforsyrebestemmelserne er anvendt den direkte Molybdænmetode med Vejning af det svagt glødede, gule Bundfald (P₂O₅, 24 Mo.O₃). Sammenlignende Undersøgelser (Tabel 1) af denne Metode, *Lorenz's* Metode og *Neumanns* Titreringsmetode med den af *Gregersen* (1902) angivne Modifikation og den her i Landet officielle Metode for Undersøgelse af Fosforsyregødninger (Fældning med Magnesiablanding) har vist, at Resultaterne af de efter disse forskellige Metoder udførte Undersøgelser ikke i nogen betydende Grad afviger fra hverandre og den benyttede Fremgangsmaade saaledes maa anses for at have givet for Formaalet tilstrækkelig nøjagtige Resultater.

¹⁾ Se Fodnoten Side 555.

Tabel 1. Sammenligning vedrørende forskellige Fremgangsmaader til Bestemmelse af Fosforsyreindholdet i Fosfater.

Fosfatets Art	Direkte Molybdæn-Metode (alm. Fremgangsmaade)		Lorenz' Metode		Titrerings-Metode efter Neumann og Gregersen		Magnesia-metoden	
	pCt. P ₂ O ₅		pCt. P ₂ O ₅		pCt. P ₂ O ₅		pCt. P ₂ O ₅	
	Enkeltbestemmelse	Middel	Enkeltbestemmelse	Middel	Enkeltbestemmelse	Middel	Enkeltbestemmelse	Middel
Rhenania-Fosfat ..	18.94 18.65	18.80	18.87 19.01	18.94	19.20 18.80	19.00	18.79 18.83	18.81
Vesta-Fosfat	14.29 14.08	14.19	14.26 14.21	14.24	14.40 14.20	14.30	14.40 14.38	14.39
Lahn-Fosforit	30.89 30.99	30.94	30.96 30.78	30.87	31.20 31.00	31.10	30.82 30.75	30.79
Apatit fra Gellivara	24.17 24.45	24.31	24.75 24.53	24.64	24.39 24.39	24.39	24.66 24.22	24.44

5. Bestemmelse af Fosfaternes Indhold af bunden Kulsyre. Er foretaget efter den *Fresenius-Classenske* Metode. (Se f. Eks. *F. P. Treadwell* (1919), Side 327).

6. Bestemmelse af Kalk (CaO) i Kulsyreekstrakterne. Fældningen med Ammoniumoxalat foregik direkte i Vædsken, efter at denne var tilsat Eddikesyre.

7. Bestemmelse af Fosfaternes Indhold af Klor. 1—3 g af Stoffet sønderdeltes i Platindigel med den firedobbelte Mængde Na₂CO₃ (Kahlbaum, klorfrit). Massen udvaskedes med varmt Vand. Efter Til sætning af Salpetersyre fældedes Klor med Ag NO₃. Bundfaldet filteredes gennem en Platin-Goochdigel, tørredes ved 130° C. og vejedes.

8. Bestemmelse af Fosfaternes Indhold af Fluor. Acidimetrisk Bestemmelse af H₂SiF₆ efter *Schucht-Møllers* Metode. (Se f. Eks. *A. Classen* (1919), Side 239). Karbonatholdige Fosfater behandles først med Svovlsyre og glødes. Analyseportionen blandes med ren udglødet Feldspat og tilsættes koncentreret Svovlsyre. Den udviklede SiF₄ ledes gennem Absorptionsrør, fyldte med CuSO₄, Pimpsten og do. med smeltet neutralt reagerende Clorcalcium, over i Forlaget, indeholdende en Clorcalciumopløsning, hvor Titration foregaaer med 1/2 NaOH under Anvendelse af Methylorange som Indikator.

Resultaterne af de foretagne Undersøgelser er meddelte i Tabel 2.

Tabel 2. Undersøgelser over

Fosfatets Art og Mærke		Total-Fosfor-syre	Fosforsyre i citronsyre-opløselige Forbindelser					
			1/2 Time		2 Timer		24 Timer	
			pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅	pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅	pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅
a. Raa-								
I	Pebble-Fosfat	34.2	6.56	19.2	7.44	21.7	8.46	24.7
IV	Coronet-Fosfat (Florida)	34.6	5.67	16.4	6.63	19.2	7.88	22.8
19	Florida-Fosfat (a)	34.9	5.99	17.2	6.80	19.5	8.19	23.5
38	do. do. (b)	32.0	5.19	16.2	5.75	18.0	6.62	20.7
46	do. do. (c)	32.0	7.84	23.9	8.30	26.0	9.66	30.2
8	River-Fosfat (Carolina)	25.0	¹⁾		¹⁾		¹⁾	
III	Gafsa-Fosfat (a)	25.5	9.20	36.0	11.6	45.4	15.7	61.5
20	do. do. (b)	28.1	8.01	28.5	10.5	37.2	14.8	52.5
42	do. do. (c)	25.7	9.15	35.6	10.1	39.3	11.2	43.7
VII	Algier-Fosfat (a)	31.6	6.67	21.1	8.33	26.4	10.2	32.2
13	do. do. (b)	24.5	8.7	35.4	10.5	43.0	14.1	57.5
43	do. do. (c)	28.1	10.3	36.8	11.2	40.0	12.2	43.6
21	Tebessa-Fosfat (a)	19.5	7.14	36.6	8.70	44.6	9.13	46.8
22	do. do. (b)	23.7	6.06	25.6	7.25	30.6	9.02	38.1
14	Tunis-Fosfat fra Gouraid (a)	23.0	3.41	14.8	4.84	21.0	6.81	29.6
37	do. do. do. (b)	22.1	5.37	24.3	6.09	27.6	7.20	32.6
	Christmas-Fosfat	39.3	11.1	28.3	13.2	33.7	15.4	39.2
44	Nauru-Fosfat (a)	37.6	7.80	20.7	9.01	24.0	10.2	27.2
48	do. do. (b)	23.7	4.58	19.3	4.87	20.5	5.13	21.6
12	Bedford-Koprolithmel	16.3	6.93	42.4	7.52	46.1	8.83	54.1
1905	Bornholmsk Fosforit	16.4	6.12	37.3	6.97	42.4	7.95	48.4
11	Lahn-Fosforit	33.0	¹⁾		¹⁾		¹⁾	
23	Somme-Fosfat (a)	25.8	7.43	28.8	8.20	31.8	9.73	37.7
9	do. do. (b)	27.8	¹⁾		¹⁾		¹⁾	
10	Fransk uvasket Fosfat	26.6	5.93	22.3	7.05	26.5	8.85	33.3
18	Kridtfosfat fra Hesbøge	30.2	6.36	21.1	7.08	23.5	7.98	26.3
41	Obolen-Fosfat (Estland)	14.6	6.53	44.8	7.23	49.6	8.16	56.0
15	Agrikultur-Fosfat	22.4	3.85	17.2	4.55	20.4	7.00	31.3
6	Apatit fra Gellivara	24.7	¹⁾		¹⁾		¹⁾	
7	Canada-Apatit	37.9	3.94	10.4	4.04	10.6	4.83	12.7
17	Norsk Apatit (Bamble)	39.6	8.30	21.0	10.8	27.2	10.8	27.3
39	do. (Kragerø)	41.8	3.62	8.7	4.52	10.8	5.4	13.0

b. Gødningsfosfater og

II	Bernard-Fosfat	23.0	1.24	5.4	1.69	7.3	2.15	9.3
	Tetra-Fosfat	26.0	4.15	15.9	4.51	17.3	5.58	21.4
1	Thomasfosfat fra Domnarfvet, Sverige	17.9	12.2	68.4	13.1	73.0	14.7	82.3
45	do.	15.4	11.2	72.6	13.0	84.5	13.8	89.4
2	do. fra Bångbro, Sverige	15.9	12.5	78.6	13.2	82.7	13.5	84.3

forskellige Fosfaters Opløselighed.

Fosforsyre i citrat- opløselige Forbindelser		Fosforsyre og Kalk i Kulsyre- ekstrakten		Indhold af Kulsyre (CO ₂), Fluor (F) og Klor (Cl)					Bemærkninger
pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅	mg P ₂ O ₅ pr. l	mg CaO pr. l	pCt. CO ₂	pCt. CaCo ₃	pCt. F	pCt. CaF ₂	pCt. Cl	

fosfater.

0.94	2.8	20.0	47	3.18	7.2	3.5	7.2	0	
1.13	3.3	14.5	33	2.53	5.8	3.2	6.6	0	
0.63	1.8	5.9	36	3.97	9.0	3.2	6.6	0	
0.44	1.4	7.1	83	2.48	5.64	3.3	6.8	0	
1.76	5.5	16.6	75	3.06	7.0				
¹⁾		11.4	84	5.75	13.1	3.2	6.6	0	¹⁾ For lidt Stof til Gennemførelse af Undersøgelsen.
1.83	7.2	6.2	143	5.45	12.4	2.9	5.6	0.32	
0.27	0.96	7.0	123	5.45	12.4	3.4	7.0	0.44	
0.79	3.1	2.9	328	5.97	13.6				
0.76	2.4	1.3	252	5.96	13.5	3.5	7.2	0	
0.49	2.0	3.6	133	6.06	13.8	3.0	6.2	0	
2.20	7.8	5.1	212	6.44	14.7				
0	0	0.8	216	7.10	16.1	3.6	7.4	0	
0	0	0	354	9.55	21.7				
¹⁾		0.9	313	8.63	19.7	2.7	5.5	0	¹⁾ For lidt Stof til Gennemførelse af Undersøgelsen.
0.37	1.7	3.6	535	9.40	21.4	2.9	6.0	0	
1.48	3.8	43.2	72	3.02	6.9	1.1	2.3	0	
1.03	2.7	7.9	99	1.41	3.2				
2.02	8.51	42.2	465	1.78	4.1				
0.78	4.78	18.4	74	3.49	7.8	2.5	5.1	0	
0.85	5.17	6.9	133	4.16	9.5	1.9	3.9	0.15	
0.27	0.81	14.6	44	3.48	7.8	0	0	0	¹⁾ For lidt Stof til Gennemførelse af Undersøgelsen.
0.51	1.98	7.3	38	3.44	7.8	1.9	3.9	0	
¹⁾		1.5	150	4.50	10.2	1.9	3.9	0	¹⁾ For lidt Stof til Gennemførelse af Undersøgelsen.
0.43	1.02	6.0	38	1.22	2.8	1.9	3.9	0	¹⁾ For lidt Stof til Gennemførelse af Undersøgelsen.
0.19	0.63	2.9	98	3.86	7.7	1.6	3.4	0	
0.89	6.11	13.4	72	1.25	2.8				
0.12	0.54	0.5	299	5.52	12.6	2.9	6.0	0	
0.44	1.8	12.8	22	0	0	2.0	4.2	0.46	¹⁾ For lidt Stof til Gennemførelse af Undersøgelsen.
0.42	1.1	10.4	78	0	0	2.9	6.0	0.18	
0.46	1.2	37.3	88	0	0	0	0	3.55	
0.17	0.41	8.1	37	0	0	0.9	1.9	1.01	

rene Fosfater m. m.

0.46	2.0	2.4	581	11.3	25.6	3.0	6.2	0
0.11	0.42	2.1	430	8.94	20.3			
5.35	29.9	78.6	426					
5.09	33.1	76.2	461	1.00	2.3			
4.34	27.3	49.4	595	1.15	2.7			

Tabel 2

Fosfatets Art og Mærke		Total-Fosfor-syre	Fosforsyre i citronsyre-opløselige Forbindelser					
			1/2 Time		2 Timer		24 Timer	
			pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅	pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅	pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅
b. Gødningsfosfater og								
3	Thomasfosfat fra Albert, London...	18.8	13.0	71.1	14.0	76.8	14.9	81.7
4	do. fra Tottie Milch, Belgien...	13.7	12.0	87.1	13.0	94.6	13.3	97.2
16	do. fra E. Martin & Co., Tyskland	17.7	13.7	77.3	15.3	86.4	17.2	97.4
30	Aaben Herd-Slagge-Fosfat (England) A.	15.9	14.7	92.5	15.5	97.2	15.6	97.6
31	do. do. B.	12.4	10.7	84.2	11.3	92.9	11.2	90.6
32	do. do. C.	15.3	8.1	52.8	8.3	54.6	8.4	55.1
33	do. do. D.	13.6	6.4	47.3	6.4	47.4	6.6	48.9
34	do. do. E.	12.6	1.3	10.3	1.4	11.0	1.55	12.3
35	do. do. F.	17.7	11.5	64.9	12.5	70.4	13.3	74.9
36	do. do. G.	17.9	4.0	22.5	4.6	25.7	4.7	26.2
VIII	Benmel	19.6	16.9	86.4	19.3	98.6	19.6	100.0
IX	do.	34.3	25.7	74.7	28.3	82.5	29.4	85.6
26	Raamalet Benmel (Holeby Benmels-fabrik, Sverige)	25.2	11.2	44.6	16.4	65.2	24.3	96.5
28	Damppræpareret Benmel (Holeby Benmelsfabrik, Sverige)	30.4	26.3	86.6	28.8	94.8	30.3	99.9
27	Sandviks damppræparerede Benmel	28.4	23.8	83.6	25.7	90.3	27.2	95.8
29	Normal-Benmel (grovkornet, 4 pCt. Kvælstof) Sverige	22.2	10.3	46.3	15.3	68.9	21.5	96.9
24	Vesta-Fosfat	14.1	12.6	88.6	12.3	90.5	12.3	90.5
25	do.	14.2	11.7	82.9	12.0	84.6	12.3	86.5
40	do.	13.9	12.0	86.6	12.3	88.5	12.1	87.4
50	do.	12.8	10.0	77.6	11.2	87.4	11.7	91.1
	Supra-Fosfat	19.9	14.9	75.1	15.5	78.0	15.7	79.1
51	Rhenania-Fosfat	18.8	16.5	87.0	16.5	87.9	16.7	88.6
5	Palmær-Fosfat	41.7	35.8	86.2	37.0	89.7	37.1	90.0
	Ren trebasisk fosforsur Kalk (Kahlbaum: Zur Analyse mit Garantischein)	41.6	40.6	97.7	42.0	101.1	41.3	100.7
	Ren tobasisk fosforsur Kalk (Kahlbaum: Zur Analyse mit Garantischein)	43.2	43.6	101.0	44.8	102.0	44.1	102.1

Tabellen er delt i 2 Afsnit, af hvilke det ene omfatter de egentlige Raafosfater: saadanne, som ikke er gjorte til Genstand for anden Præparation end en Formaling, det andet Gødningsfosfater, hvortil henregnes præparerede Raafosfater som Bernard-, Tetra-, Vesta- og Supra-Fosfat, Slaggefosfaterne,

(fortsat).

Fosforsyre i citrat-opløselige Forbindelser		Fosforsyre og Kalk i Kulsyre-ekstrakten		Indhold af Kulsyre (CO ₂), Fluor (F) og Klor (Cl)					Bemærkninger
pCt. P ₂ O ₅	pCt. af Total-P ₂ O ₅	mg P ₂ O ₅ pr. l	mg CaO pr. l	pCt. CO ₂	pCt. CaCO ₃	pCt. F	pCt. CaF ₂	pCt. Cl	

rene Fosfater (fortsat).

4.04	22.1	48.7	534	1.88	4.3				
5.28	38.5	63.6	781	0.96	2.2				
5.64	31.9	115.5	574	0.88	2.0	0	0	0	
6.73	42.3	137.2	381	0.68	1.6	0	0	0	
5.81	47.0	106.3	345	1.00	2.3				
3.19	20.9	4.7	818	1.30	3.0	0	0	0	
2.92	21.6	11.2	764	0	0				
0.87	6.9	0.8	1311	0.79	1.8				
4.9	27.6	141	360	1.14	2.6				
3.46	19.3	12.5	1158	0	0	0	0	0	
8.29	42.3	131.5	185	2.48	5.64				
5.03	14.7	85.7	169	3.66	8.3				
3.64	14.5	151.7	213	3.43	7.6			0	
2.94	9.7	81.6	110	3.17	7.2				
3.68	13.0	103.9	136	2.97	6.8	0	0		
2.46	11.1	127.2	209	4.00	9.1	0	0		
11.0	81.7	74.4	761	0.64	1.5				
9.54	67.3	82.7	1150	0.73	1.7	0	0	0	
10.6	76.8	71.2	1084	0.76	1.7				
6.74	52.6	70.3	1030	3.36	7.6				
6.83	34.4	73.0	928	2.67	6.1				
11.7	62.4	196.3	744	1.34	3.1				
35.5	86.1	421	216	0	0	0	0	0	
6.16	14.8	162.6	167						
40.3	94.5	180.8	264						

Benfosfaterne og de rene Fosfater. Raafosfaterne er endvidere ordnede efter deres Forekomst. Øverst staar de amerikanske Fosfater, derefter følger de nordafrikanske Fosfater, Fosfater fra Sydhavsøerne, Christmas- og Nauru-Fosfatet og de europæiske Fosfater. Apatiterne er dog paa Grund af deres særlige Beskaffen-

hed opførte i en Gruppe for sig uanset deres Forekomst. Vi skal i det følgende betragte de enkelte Fosfatgrupper hver for sig:

Raafosfaternes Indhold af Total-Fosforsyre varierer mellem ca. 15 (Obolen-Fosfat) og ca. 42 pCt. (Kragerø-Apatiten) og deres Opløselighed i de forskellige anvendte svage Opløsningsmidler er ligeledes stærkt varierende. Med Hensyn til Opløseligheden i Citronsyre viser det sig, at dette Opløsningsmiddel i alle Tilfælde har kunnet bringe en betydelig Mængde af Fosforsyreforbindelserne i Opløsning. Mindst er Citronsyreopløseligheden hos Canada- og Kragerø-Apatiterne, hvor der efter 24 Timers Henstand kun er gaaet ca. 13 pCt. af »Totalfosforsyren« i Opløsning, og størst hos Gafsafosfat, hvor efter samme Tid 62 pCt. af Totalfosforsyren er opløst. Efter 2 Timers Henstand varierer de nævnte Værdier mellem 10.6 (Canada-Apatit) og 45.4 (Gafsa-Fosfat a) og efter $\frac{1}{2}$ Times Forløb mellem 8,7 (Kragerø-Apatit) og 36.0 (Gafsa-Fosfat a). For Bamble-Apatitens Vedkommende er Citronsyreopløseligheden mere end dobbelt saa stor som ved de to andre Apatiter, hvad der muligvis staar i Forbindelse med, at denne er en ren Klorapatit, medens de andre overvejende er Fluor-Apatiter. Klor forekommer i øvrigt i alle de undersøgte Apatiter.

Bortset fra Apatiterne er Citronsyreopløseligheden gennemgaaende mindre hos de amerikanske Raafosfater (der her overvejende er repræsenterede ved Prøver af Florida-Fosfat), hvor Indholdet af citronsyreopløselig Fosforsyre kun i et Tilfælde overstiger 25 pCt. af Totalfosforsyren, end i de øvrige Raafosfater, hvor Opløseligheden ikke i et eneste Tilfælde er under 25 og kun i to Tilfælde (Tunisfosfat fra Gouraid og Kridtfosfat fra Hesboge) er mindre end 32 pCt.

Indholdet af »citratopløselig Fosforsyre« er i alle Tilfælde ringe, varierende mellem 0 (de to Tebessa-Fosfater) og 8.5 (Nauru-Fosfat a) af »Totalfosforsyren«. Et forholdsvis betydeligt Indhold af Fosforsyre i citratopløselige Forbindelser har desuden Gafsa-Fosfat a (7.2 pCt.), Florida-Fosfat c (5.5 pCt.), bornholmsk Fosforit (5.2 pCt.) og Bedford Koproolithmel (4.8 pCt.). Nogen karakteristisk Forskel mellem de amerikanske Fosfater og de øvrige Fosfater med Hensyn til Citratopløselighed kan ikke skønnes at være til Stede.

Indholdet af Fosforsyre i Kulsyreekstrakten er, om end i alle Tilfælde ringe, dog ret varierende. Det største Indhold af

Fosforsyre i Kulsyreekstrakten har de to Fosfater: Christmas-Fosfatet, 43 mg pr. l, og Nauru-Fosfat b, 42 mg. Mellem de to Nauru-Fosfater er der en meget stor Forskel baade med Hensyn til Indhold af Fosforsyre i Kulsyreekstrakterne og med Hensyn til Citratopløseligheden, hvad der kunde tyde hen paa en væsentlig forskellig Gødningsværdi hos de to fra samme Lokaltet hidrørende Fosfater. Bamble-Apatiten og Pebble-Fosfatet har ogsaa et forholdsvis højt Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakterne, henholdsvis 37 og 20 mg pr. l. I øvrigt synes Kulsyreekstrakternes Fosforsyreindhold at være særlig lavt for de nordafrikanske Fosfaters Vedkommende. Ejendommeligt nok indeholder Kulsyreekstrakterne af Apatiteterne en i Forhold til Flertallet af de øvrige Raafosfater ret betydelig Fosforsyremængde. Tre af disse Fosfater indeholder slet ikke kulsur Kalk, hvad der sandsynligvis har været medvirkende Aarsag til dette Forhold, men som det senere vil ses (Tabel 6), er Apatiternes samlede Indhold af P_2O_5 i kulsyreopløselige Forbindelser dog forholdsvis ringe.

Tabel 3. Forholdet mellem Indholdet af CaO og P_2O_5 i Kulsyreekstrakter af Raafosfater. (Apatiteterne og Nauru-Fosfat b ikke medtagne).

mg CaO pr. l	Antal Fosfater	mg P_2O_5 pr. l		
		Minimum	Maksimum	Middel
0—75 (Gsn. 53)	10	5.9	43.2	16.0
76—150 (Gsn. 116) . . .	9	1.5	11.4	6.0
Over 150 (Gsn. 314) .	8	0	5.1	1.9

Kulsyreekstrakternes Indhold af CaO varierer inden for meget vide Grænser — mellem 22 og 535 mg pr. l — og, som det fremgaar af ovenstaaende Oversigt, er Reglen for Raafosfaterne den, at et højt Kalkindhold er betinget af et lavt Fosforsyreindhold, uden at der dog er Tale om nogen nøjere Sammenhæng mellem Mængden af disse to Stoffer. En fremtrædende Undtagelse fra den anførte Regel danner Nauru-Fosfat b, der, til Trods for et forholdsvis meget stort Indhold af Fosforsyre i Kulsyreekstrakten, ogsaa indeholder en meget stor Mængde Kalk i samme Ekstrakt. Dette fra alle de andre

Raafosfater stærkt afvigende Forhold kunde tyde hen paa, at en Del af dette Fosfats Fosforsyre, i Lighed med, hvad Tilfældet skal være for visse Guano-Fosfaters Vedkommende (se Side 516—17), forekommer i forholdsvis let opløselige Forbindelser. I samme Retning tyder ogsaa dette Fosfats forholdsvis store Citratopløselighed. I Christmas-Fosfat, der har et lige saa højt Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakten, er samme Ekstrakts Indhold af CaO derimod kun forholdsvis ringe, og dette Fosfat er da heller ikke i Besiddelse af en nær saa stor Citratopløselighed som Nauru-Fosfat b.

Nogen nærmere indbyrdes Sammenhæng mellem Raafosfaternes Opløselighed i Citronsyre-, Citrat- og Kulsyreopløsningen eksisterer — som en Betragtning af de paagældende Kolonner i Tabel 2 hurtigt vil overbevise om — ikke. De to Tebessa-Fosfater adskiller sig fra de andre Raafosfater ved under de givne Forhold at være helt eller omtrent helt uopløselige i saavel Citrat- som Kulsyreopløsningen, hvorimod de er forholdsvis let opløselige i Citronsyreopløsningen. (Vedrørende dette Fosfats Forhold ved gentagne Ekstraktioner (med kulsyreholdigt Vand) af en mindre Mængde Fosfat se Tabel 6).

Tabel 4. Forholdet mellem Raafosfaternes Citronsyreopløselighed og deres Indhold af $CaCO_3$ og CaF_2 . (Apatiterne ikke medtagne).

Citronsyreopløselig P_2O_5 i pCt. af Total- P_2O_5	Antal Fosfater	pCt. $CaCO_3$			pCt. CaF_2		
		Minimum	Maksimum	Middel	Minimum	Maksimum	Middel
Over 50 (Gsn. 56.4)	4	7.8	12.4	11.6	5.1	7.0	6.0
41—50 (Gsn. 47.6)	2	9.5	16.9	13.2	3.9	7.4	5.6
31—40 (Gsn. 35.0)	5	2.8	22.4	10.7	2.3	7.2	4.7
20—30 (Gsn. 20.0)	6	5.6	19.7	9.2	3.4	7.2	6.0

I ovenstaaende Oversigtstabel (Tabel 4) er der gjort Forsøg paa at udrede, om der bestaar nogen Sammenhæng mellem Raafosfaternes Indhold af kulsur Kalk og Fluorforbindelser (angivet som CaF_2) og deres Citronsyreopløselighed. Sammenstillingen omfatter kun de Fosfater, ved hvilke alle de paagældende Undersøgelser er gennemførte.

En saadan Sammenhæng kan ikke skønnes at være til Stede. Og heller ikke mellem Indholdet af Fosforsyre i Kulsyrestrakterne eller af citratopløselig Fosforsyre og Indholdet af kulsur Kalk eller Calciumfluorid kan der paavises noget tydeligt Afhængighedsforhold. Det største Indhold af P_2O_5 i Kulsyrestrakten (Christmas-Fosfat) falder dog sammen med det næstlaveste Indhold af Calciumfluorid (2.3 pCt.), men til Gengæld har en anden af de Fosfater (Pebble-Fosfatet), der har afgivet en særlig stor Mængde P_2O_5 til Kulsyreopløsningen, et meget stort Indhold af CaF_2 , og i Lahn-Fosforiten, der slet ikke indeholder Fluor, er Fosforsyreindholdet lavere end i flere af Kulsyrestrakterne af de fluorholdige Raafosfater.

Naar det forskellige Indhold af $CaCO_3$ eller CaF_2 ikke har givet sig tydelige Udtryk i Opløselighedstallene, er Aarsagen dog muligvis den, at disse Stoffer i alle Tilfælde har været til Stede i tilstrækkelig Mængde til under de givne Forhold i afgørende Grad at paavirke de paagældende Raafosfaters Opløselighed.

Hvad de præparerede Raafosfaters Opløselighed angaar, er der en stor Forskel mellem Bernard-Fosfat og Tetra-Fosfat paa den ene Side og Rhenania-Fosfatet, Vestafosfaterne og Suprafosfatet paa den anden Side. De to førstnævnte Fosfater udviser baade hvad Citronsyre-, Citrat- og Kulsyreopløseligheden angaar lignende Forhold som Raafosfaterne og er endda i Besiddelse af en ringere Opløselighed end de fleste af disse; særlig kendetegner Bernard-Fosfatet sig ved at have den laveste Citronsyreopløselighed, der overhovedet er konstateret. Rhenania- og Vestafosfaterne kendetegner sig ved en langt større Opløselighed i de forskellige Opløsningsmidler. Allerede efter en halv Times Henstand med Citronsyreopløsningen er fra 78 til 89 pCt. af Totalfosforsyren gaaet i Opløsning, og af særlig Interesse er det at bemærke, at disse Fosfater er i Besiddelse af en meget stor Citratopløselighed (varierende mellem 53 og 82 pCt. af »Totalfosforsyren«), der ikke alene er langt større end Raafosfaternes, men endog i betydelig Grad overgaar Thomasfosfaternes. Indholdet af P_2O_5 i Kulsyrestrakterne varierer mellem 70 og 196 mg pr. l og overstiger saaledes, selv hvor det er mindst, langt det største Indhold, som er fundet i Ekstrakter af Raafosfater. Paafaldende er det meget store Indhold af Fosforsyre i Kulsyrestrakten

af Rhenania-Fosfatet. Dette Forhold over for Citrat- og Kulsyreopløsningen tyder hen paa, at Rhenania- og Vestafosfatet er værdifulde Fosforsyregødninger. Med Hensyn til Suprafosfat, der maa henregnes til samme Gruppe af Fosfater, har den undersøgte Prøve vist sig i Besiddelse af en væsentlig mindre Citratopløselighed (34 pCt. af »Totalfosforsyren«) end Rhenania- og Vestafosfat. Indholdet af Fosforsyre i Kulsyreekstrakten er omtrent det samme som for Vestafosfaternes Vedkommende. Paafaldende er Rhenania-, Vesta- og Suprafosfatets meget store Indhold af CaO i Kulsyreekstrakten, varierende fra 761 til 1150 mg pr. l. For de fire Vestafosfatprøver falder det største Kalkindhold sammen med det største Fosforsyreindhold. Denne samtidige Tilstedeværelse af et meget stort Fosforsyre- og et meget stort Kalkindhold i Kulsyreekstrakterne af hele denne Gruppe af Fosfater er et Vidnesbyrd om, at Fosforsyren i hvert Fald delvis forekommer i en anden Forbindelsesform end i de almindelige Raafosfater, og at den Præparation, de paagældende Raafosfater har været Genstand for, har udøvet en overordentlig indgribende Indflydelse paa disses kemiske Tilstand.

Med Hensyn til Slaggefosfaterne skal vi betragte de egentlige Thomasfosfater og de engelske Prøver af Aaben Herd Slagge-Fosfater hver for sig. — Inden for Thomasfosfat-Prøverne er Citronsyreopløseligheden kun forholdsvis lidt varierende, og allerede efter en halv Times Forløb er fra 68 til 87 pCt. af Totalfosforsyren gaaet i Opløsning. En betydelig større Variation er der med Hensyn til Citratopløseligheden, der svinger mellem 22 og 39 pCt. af Totalfosforsyren. Ogsaa Kulsyreekstrakternes Indhold af Fosforsyre er ret varierende (49—116 mg P_2O_5 pr. l). De to Thomasfosfater, der har det ringeste Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakterne, er ogsaa i Besiddelse af den ringeste Citratopløselighed, men nogen nærmere Sammenhæng mellem Resultaterne af disse to Undersøgelser er i øvrigt ikke til Stede. Ogsaa ved Thomasfosfaterne er Indholdet af CaO i Kulsyreekstrakterne stort, om end dog gennemgaaende betydelig mindre end ved Vestafosfaterne eller Suprafosfatet, og ligesaa lidt som for disse sidstnævnte Fosfaters Vedkommende indeholder Tallene nogen Antydning af, at et forøget Kalkindhold ledsages af et formindsket Fosforsyreindhold. Heller ikke mellem Thomasfosfaternes Indhold af kulsur Kalk (der i øvrigt kun varierer forholdsvis lidt) og Fosfaternes Opløselighed i de

enkelte Opløsningsmidler kan der paavises nogen nærmere Sammenhæng. Kun i et af de paagældende Fosfater er der foretaget en Bestemmelse af Fluor, og med det Resultat, at dette Stof ikke forefandtes.

De undersøgte Prøver af Aaben Herd Slagge forholder sig indbyrdes meget forskellig baade med Hensyn til Citronsyre-, Citrat- og Kulsyreopløselighed. Citronsyreopløseligheden efter $\frac{1}{2}$ Time, udtrykt i pCt. af Totalfosforsyren, varierer mellem 10 og 93 og efter 24 Timer mellem 12 og 98. Citratopløseligheden mellem 7 og 47 pCt. og Indholdet af P_2O_5 i Kulsyreekstrakten mellem 0.8 og 141 mg. Den laveste Citronsyreopløselighed (Prøve 34 E) falder her sammen med den laveste Citratopløselighed, og det mindste Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakten, og for disse Fosfaters Vedkommende er der en vis Sammenhæng mellem de ved Anvendelsen af de tre forskellige Opløsningsmidler fremkomne Resultater. Indholdet af Kalk i Kulsyreekstrakterne er, om end i alle Tilfælde betydeligt, stærkt varierende (fra 345 til 1311 mg pr. l). Modsat hvad Tilfældet var for Thomasfosfaternes og Vestafosfaternes Vedkommende, er der her en tydelig Antydning af en Sammenhæng mellem Kulsyreekstrakternes Fosforsyre- og Kalkindhold, saaledes at et højt Kalkindhold følger et lavt Fosforsyreindhold. Efter Kalkindhold i Kulsyreekstrakterne kan disse Fosfater deles i to Grupper, en med et Indhold af under 400 og en med et Indhold af over 700 mg CaO pr. Liter. En mellem-liggende Gruppe findes ikke. I den første Gruppe er Indholdet af P_2O_5 i Kulsyreekstrakten altid betydeligt (varierende mellem 106 og 141 mg pr. l), medens det i den anden Gruppe altid er ringe (varierende mellem 0.8 og 12.5). Disse Fosfater udviser altsaa i denne Henseende et noget lignende Forhold som Raafosfaterne. En Del af Aaben Herd Slagge-Fosfaterne har været undersøgte for Fluor, der imidlertid imod Forventning (se Side 539) ikke i noget Tilfælde har kunnet konstateres.

Af ikke ringe Interesse er ogsaa Undersøgelsen af Benmelsprøverne. Disses Citronsyreopløselighed er gennemgaaende mindst lige saa stor som Thomasfosfaternes. Efter $\frac{1}{2}$ Times Henstand varierer Opløseligheden mellem 45 og 87 pCt., efter 2 Timers Forløb mellem 65 og 99 og efter 24 Timers Forløb mellem 86 og 100 pCt. Naar der af Prøverne 26 og 29 efter $\frac{1}{2}$ Times Forløb kun er opløst ca. 45 pCt. af »Totalfosforsyren«,

er Aarsagen utvivlsomt den, at disse Prøver forelaa i en ret grovkornet Tilstand, og efter 24 Timers Forløb er Opløseligheden da ogsaa i begge Tilfælde ca. 97 pCt. Citratopløseligheden er derimod gennemgaaende langt mindre ved Benmelsprøverne end ved Thomasfosfatprøverne, men dog betydelig større end ved Raafosfaterne. Med Undtagelse af en enkelt Prøve, Nr. VIII, ved hvilken 42 pCt. af »Totalfosforsyren« er citratopløselig, svinger Citratopløseligheden i de øvrige 5 Benmelsprøver mellem 10 og 15 pCt.

Da Benmel ved de fleste af de hidtil udførte sammenlignende Dyrkningsforsøg vedrørende forskellige Fosfaters Gødningsværdi har udvist en — og navnlig da paa kalkrige Jorder — betydelig daarligere Virkning end Thomasfosfater, synes man saaledes gennem en Bestemmelse af et Fosfats Citratopløselighed at kunne faa betydelig bedre Oplysninger om dettes Gødningsværdi end gennem en Bestemmelse af Citronsyreopløseligheden. I denne Forbindelse maa ogsaa nævnes, at de fleste Raafosfaters Citronsyreopløselighed er langt større, end hvad der i Henhold til foreliggende Forsøgsresultater eller praktiske Erfaringer svarer til deres Virkning i Marken, og det vilde da være ganske urigtigt at gaa ud fra, at en Vægtenhed citronsyreopløselig »Fosforsyre« har samme Værdi i alle Fosfater. Raafosfaternes Citratopløselighed er jo, som foran nævnt, altid ringe og endnu betydelig mindre end Benmelets. Ved Undersøgelser vedrørende Forfalskning af Thomasfosfater el. l. Fosfater med Raafosfater vil Citratmetoden kunne yde væsentlig bedre Oplysninger end Citronsyremetoden, selv om man ved Undersøgelser af denne Art altid maa erindre, at Opløseligheden af de forskellige Thomasfosfaters Fosforsyreforbindelser kan være væsentlig forskellig.

Kulsyreekstrakten af Benmelsprøverne indeholder i alle Tilfælde en betydelig Mængde Fosforsyre (varierende mellem 82 og 152 mg pr. l), og denne er endog gennemgaaende højere end den, man finder i Kulsyreekstrakterne af Thomasfosfater, eller af Vesta- og Suprafosfat. Med Henblik paa det tidligere omtalte og vel kendte Forhold, at Tilstedeværelse af kulsur Kalk i meget høj Grad formindsker Opløseligheden af trebasisk fosforsur Kalk, er det af Interesse at mærke sig, at alle de undersøgte Benmelsprøver har et ret stort Indhold af kulsur Kalk (mellem 7 og 9 pCt.), og det foran omtalte betydelige Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakterne maa da antages at være betinget af, at Benmel foruden trebasisk fosforsur Kalk ogsaa indeholder Fosforsyre i andre Forbindelser. Fra anden Side

(se f. Eks. *J. Sebelien* 1916, Side 149) foreligger der da, som allerede nævnt, ogsaa Angivelser om, at en Del af Fosforsyren i Benmel forefindes som tobasisk fosforsur Kalk. Indholdet af Kalk i Kulsyreekstrakterne af Benmel har ikke i noget Tilfælde været særlig højt (varierer mellem 110 og 209 mg pr. l). Det største og mindste Kalkindhold falder sammen med henholdsvis det største og mindste Fosforsyreindhold, et Forhold, der ligeledes tyder hen paa, at Fosforsyren ikke udelukkende forefindes som trebasisk fosforsur Kalk.

Med Henblik paa den Indflydelse, som de naturlige Fosfaters Følgestoffer udøver paa selve Fosforsyreforbindelsens Opløselighed, vil den Stofmængde, der anvendes til Analysen, kunne ventes at faa en betydelig Indflydelse paa Mængden af opløste Fosforsyreforbindelser, og under Forudsætning af, at der i alle Tilfælde anvendes en til Opnaaelse af Mætningskoncentration af P_2O_5 nødvendig Stofmængde, er det paa Forhaand sandsynligt, at man ved at ekstrahere en lille Mængde Fosfat vil faa en større Mængde Fosforsyre i Ekstrakten end ved at ekstrahere en stor Mængde.

En Sammenligning mellem Tallene i Tabel 2 og Tabel 5 (1. Ekstraktion) bekræfter da ogsaa, som nedenstaaende Sammenstilling viser, Rigtigheden af denne Antagelse, hvad Kulsyreekstrakterne angaar. Ved den ene Undersøgelse er anvendt 10 g og ved den anden 2 g Fosfat pr. l kulsyremættet Vand.

Med Undtagelse af Apatiterne og Floridafosfat er der i alle Tilfælde gaaet mere Fosforsyre i Opløsning i Kulsyreekstrakten ved Anvendelse af 2 end ved Anvendelse af 10 g Stof pr. l. Denne Forskel, der ofte er meget stor, er relativt set langt større for Raafosfaternes end for Thomasfosfaternes eller Vestafosfatets Vedkommende, og inden for Raafosfaterne er den størst ved dem, som ved Benyttelse af 10 g Stof har afgivet en særlig stor Mængde Kalk til Kulsyreekstrakten. Forøgelsen af Fosforsyremængden ledsages, som det vil ses, af en Formindskelse af Kalkmængden, og det er saaledes øjensynligt, at Fosfaternes Kalkforbindelser udøver en stærkt hæmmende Indflydelse paa selve Fosforsyreforbindelsernes Opløselighed.

Men netop her staar vi ved et Forhold af afgørende Betydning for Vurderingen af de enkelte Fosfaters Opløselighed under naturlige Forhold. Thi medens Fosfatets eget Kalkindhold bliver af den største Betydning for dets Opløselighed under de

Tabel 5. Den til Kulsyreekstraktionen anvendte Fosfatmængdes Indflydelse paa Mængden af opløste Fosforsyreforbindelser.

Fosfatet	10 g pr. l		2 g pr. l		Forskell mellem 10 og 2 g Stof			
	mg P ₂ O ₅ pr. l	mg CaO pr. l	mg P ₂ O ₅ pr. l	mg CaO pr. l	P ₂ O ₅		CaO	
					mg pr. l	pCt.	mg pr. l	pCt.
Florida-Fosfat	5.9	36	12.6	25	÷ 6.7	÷ 113.6	+ 11	+30.6
Gafsa-Fosfat	6.2	143	27.4	34	÷21.2	÷ 341.9	+109	+76.2
Algier-Fosfat	1.3	252	7.6	96	÷ 6.3	÷ 484.6	+156	+61.9
Tebessa-Fosfat	0.8	216	12.6	85	÷11.8	÷1475.0	+131	+60.6
Christmas-Fosfat	43.2	72	37.8	74	+ 5.4	+ 12.5	÷ 2	÷ 2.8
Nauru-Fosfat (a)	7.9	99	25.3	69	÷17.4	÷ 220.3	+ 30	+30.3
Nauru-Fosfat (b)	42.2	465	19.7	139	+22.5	+ 53.3	+226	+48.6
Bornholmsk Fosforit	6.9	133	13.0	49	÷ 6.1	÷ 88.4	+ 84	+63.1
Lahn-Fosforit	14.6	44	20.9	40	÷ 6.3	÷ 43.2	+ 4	+ 9.1
Somme-Fosfat	7.3	38	11.5	42	÷ 4.2	÷ 57.5	+ 4	÷10.5
Bedfords Koproolithmel ..	18.4	74	21.2	50	÷ 2.8	÷ 15.2	+ 24	+32.4
Obolen-Fosfat	13.4	72	14.8	53	÷ 1.4	÷ 10.4	+ 19	+26.4
Norsk Apatit (Bamble) ..	37.3	88	16.5	43	+20.8	+ 55.8	+ 45	+51.1
Norsk Apatit (Kragere) ..	8.1	37	6.6	34	+ 1.5	+ 18.5	+ 3	+37.0
Svensk Apatit (Gellivare)..	12.8	22	8.9	17	+ 3.9	+ 30.5	+ 5	+22.7
Tetrafosfat	2.1	430	5.2	150	÷ 3.1	÷ 147.6	+280	+65.1
Benmel	81.6	110	89.9	126	÷ 8.3	÷ 10.2	÷ 16	÷14.5
Thomasfosfat (Bångbro) ..	49.4	595	93.1	324	÷43.7	÷ 88.5	+271	+45.5
Thomasfosfat (Belgien) ...	63.6	781	99.3	405	÷35.7	÷ 56.1	+376	+48.1
Vestafosfat	74.4	761	125.6	545	÷51.2	÷ 68.8	+216	+29.0

ved Laboratorieundersøgelsen givne Betingelser, vil dette med de Mængder, der i Praksis bliver Tale om at anvende, kun blive af underordnet Betydning under de i Jordbunden herskende Forhold. I Forhold til den samlede Jordmængde, i hvilken Fosfatet bliver fordelt, er den med dette tilførte Kalkmængde nemlig forsvindende ringe. Forskellen mellem Kalkindholdet i de enkelte Fosfater vil praktisk talt være uden Betydning for Opløseliggørelsen af deres Fosforsyreforbindelser, og under alle Omstændigheder vil disse Forskelligheder hurtig udviskes som Følge af Kalkens Evne til at omsætte sig med Jordbestanddelene og Jordvandets udvaskende Indflydelse.

Den ved denne Undersøgelse fundne Forskel med Hensyn til Thomasfosfaternes og Raafosfaternes Forhold over for opløste Kalkforbindelser er i god Overensstemmelse med de ved forskellige Vækstforsøg fremkomne Resultater, i Henhold til

hvilke Kalkrigdom i Jorden i langt højere Grad hæmmer Udnyttelsen af Raafosfater end af Thomasfosfater.

For at Undersøgelser over Fosfaternes Opløselighed i et saa svagt Opløsningsmiddel som kulsyre-mættet Vand skal give Resultater, der er tilstrækkelig vejledende for Praksis, maa Undersøgelsen i Virkeligheden udføres med de fra sine Fyldstoffer befriede Fosfater — de egentlige Fosfater. En saadan Undersøgelse lader sig imidlertid kun ufuldkomment udføre i Laboratoriet, hvor man ikke er i Stand til forud for Analysen at skille de mekanisk indblandede Urenheder (som oftest Kalkforbindelser) fra selve Fosfaterne. Men da de indblandede Kalkforbindelser er langt lettere opløselig i kulsyre-mættet Vand end Fosforsyreforbindelserne, har man en Mulighed for ved gentagne Ekstraktioner (saaledes som foretaget af *Maschhaupt*, se Side 535—39) af en og samme Stofmængde at fjerne de fremmede Kalkforbindelser og derved at fremskaffe Udtryk for det egentlige Fosfats Opløselighed. Hvorledes Raafosfaternes Fluor- eller Klorforbindelser forholder sig over for en saadan afbrudt Ekstraktion, er ikke bekendt, men da disse Stoffer er kemisk bundne i selve Fosfaterne, er det vel næppe sandsynligt, at de, paa samme Maade som Tilfældet er med Kalken, aftager forholdsmæssig med Antallet af Ekstraktioner.

I Tabel 6 og Fig. 2 er meddelt Resultaterne af de med Benyttelse af gentagne Ekstraktioner med kulsyre-mættet Vand udførte Undersøgelser af en Del af de i Tabel 2 opførte Fosfater. For at opnaa en hurtig Afkalkning er der i Stedet for 10 g kun benyttet 2 g Fosfat pr. Liter destilleret Vand. Der er, ved almindelig Stuetemperatur, ekstraheret 5 paa hinanden følgende Gange med kulsyre-mættet Vand. Som ved de tidligere Undersøgelser er der omrørt i $9\frac{1}{2}$ Time¹⁾, hvorefter

¹⁾ Omrøringstiden er den samme som ved de foregaaende Undersøgelser og er valgt under Hensyn til, at det paa Laboratoriet i København ikke lod sig gøre at foretage Omrøring om Natten. Som senere Undersøgelser har vist, har denne Fremgangsmaade ikke i alle Tilfælde muliggjort Opnaaelse af den under de givne Forhold størst mulige Koncentration af P_2O_5 eller CaO i Vædsken. Men i øvrigt synes de Forhold, som her griber bestemmende ind, at være af meget kompliceret Natur, og det maa være forbeholdt senere Undersøgelser nærmere at udrede disse Forhold. Som Resultaterne her foreligger, giver de dog formentlig brugelige Udtryk for Relationerne med Hensyn til de enkelte Fosfaters Kulsyreopløselighed.

Tabel 6. Fosforsyre- og Kalkindholdet i

Mærke	Fosfatets Art og Betegnelse	pCt. CaCO_3	pCt. CaF_2	Totalindholdet af P_2O_5 , pCt.	1. Ekstraktion			2. Ekstraktion		
					CaO		P_2O_5	CaO		P_2O_5
					mg pr. Liter	mg pr. Liter	i pCt. af Totalindhold	mg pr. Liter	mg pr. Liter	i pCt. af Totalindhold
Raa-										
19	Florida-Fosfat	9.0	6.6	34.9	25.0	12.6	1.8	8.0	10.0	1.4
III	Gafsa-Fosfat	12.4	6.0	25.5	34.0	27.4	5.4	60.0	38.2	7.4
VII	Algier-Fosfat	13.5	7.2	31.6	96.0	7.6	1.2	49.0	15.0	2.4
21	Tebessa-Fosfat	16.1	7.4	19.5	85.0	12.6	3.2	54.0	23.3	6.0
V	Christmas-Fosfat	6.9	2.3	39.3	74.0	37.8	4.8	63.0	27.6	3.5
44	Nauru-Fosfat (a)	3.2	—	37.6	69.0	25.3	3.4	12.0	13.4	1.8
48	Nauru-Fosfat (b)	4.1	—	23.7	139.0	19.7	4.2	69.0	13.2	2.6
05	Bornholmsk Fosforit	9.5	3.9	16.4	49.0	13.0	4.0	45.0	20.9	6.4
11	Lahn-Fosforit	7.8	—	33.0	40.0	20.9	3.2	35.0	23.7	3.6
23	Somme-Fosfat	7.8	3.9	25.8	42.0	11.5	2.2	21.0	16.6	3.1
12	Bedfords Koproolithmel	7.8	5.1	16.3	50.0	21.2	6.5	37.0	19.7	6.0
41	Obolen-Fosfat	2.8	—	14.6	53.0	14.8	5.1	17.0	18.3	6.3
17	Norsk Apatit (Bamble)	0.0	0.0	39.6	43.0	16.5	2.1	20.0	11.4	1.4
39	Norsk Apatit (Kragerø)	0.0	1.9	41.8	34.0	6.6	0.8	11.0	4.1	0.5
6	Apatit (Gellivare)	0.0	4.2	24.7	17.0	8.9	1.8	5.0	3.3	0.7
Gødnings-										
47	Tetrafosfat	20.3	—	26.0	150.0	5.2	1.0	54.0	12.4	2.4
28	Benmel	7.2	—	30.4	126.0	89.9	14.8	122.0	85.6	14.1
2	Thomasfosfat fra Bångbro	2.7	—	15.9	324.0	93.1	29.1	107.0	31.9	10.0
4	Thomasfosfat fra Belgien	2.2	—	13.7	405.0	99.3	36.1	150.0	41.2	15.0
24	Vestafosfat	1.5	—	14.1	545.0	125.6	44.5	113.0	41.8	14.8

Vædsken — stadig under Kulsyretilledning — har henstaaet ca. 15 Timer, inden Filtrering fandt Sted. Ogsaa under Filtreringen, der foregik ved Benyttelse af Lerfiltre, blev der stadig ledet Kulsyre til Vædsken. Der er i alle Tilfælde udført 2 Fællesbestemmelser af Fosforsyreindholdet i de enkelte Kulsyreekstrakter, og da Resultaterne af disse altid stemte nøje overens, er kun Gennemsnitsresultaterne meddelte. For Kalkens Vedkommende er der kun foretaget en enkelt Bestemmelse.

Vi skal først betragte Raafosfaternes Forhold. — Ogsaa

Kulsyreertrakterne ved gentagne Ekstraktioner.

3. Ekstraktion			4. Ekstraktion			5. Ekstraktion			Alle 5 Ekstraktioner			P ₂ O ₅ i citronsyreopløselige Forbindelser efter 1/2 Time. pCt. af Total-P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ i citratopløselige Forbindelser. pCt. af Total-P ₂ O ₅
CaO	P ₂ O ₅		CaO	P ₂ O ₅		CaO	P ₂ O ₅		CaO	P ₂ O ₅			
mg pr. Liter	mg pr. Liter	i pCt. af Totalindhold	mg pr. Liter	mg pr. Liter	i pCt. af Totalindhold	mg pr. Liter	mg pr. Liter	i pCt. af Totalindhold	mg pr. Liter	mg pr. Liter	i pCt. af Totalindhold		

fosfater.

3.0	6.3	0.9	0.0	5.8	0.8	0.0	4.9	0.7	36.0	39.6	5.6	17.2	1.8
53.0	27.9	5.5	54.0	27.9	5.5	56.0	23.5	4.6	257.0	144.9	28.4	36.0	7.2
45.0	17.9	2.9	30.0	14.9	2.4	30.0	14.2	2.3	250.0	69.6	11.0	21.1	2.4
46.0	24.3	6.2	30.0	22.1	5.7	20.0	22.4	5.8	235.0	104.7	26.8	36.6	0.0
44.0	27.4	3.5	27.0	25.0	3.2	44.0	21.3	2.7	252.0	139.1	17.7	28.3	3.8
4.0	11.4	1.5	29.0	14.2	1.9	23.0	8.8	1.2	137.0	73.1	9.8	20.7	2.7
32.0	5.5	1.2	52.0	6.6	1.5	37.0	5.5	1.2	329.0	50.5	10.7	19.3	8.5
32.0	18.6	5.7	32.0	20.6	6.3	39.0	18.6	5.7	197.0	91.7	28.0	37.3	5.2
31.0	16.7	2.5	32.0	18.6	2.8	38.0	20.8	3.2	176.0	100.7	15.3	— ¹⁾	— ¹⁾
13.0	8.8	1.7	9.0	9.7	1.9	4.0	8.8	1.7	89.0	55.4	10.7	28.8	2.0
45.0	22.8	7.0	38.0	23.9	7.3	58.0	23.3	7.2	228.0	110.9	34.0	42.4	4.7
27.0	8.3	2.8	19.0	11.9	4.0	29.0	10.3	3.5	145.0	63.6	21.7	44.8	6.1
1.0	5.7	0.7	0.0	7.2	0.9	12.0	3.6	0.5	76.0	44.4	5.6	21.0	1.2
7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	52.0	10.7	1.3	8.7	0.4
0.0	1.0	0.2	0.0	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	22.0	13.7	2.8	— ¹⁾	1.8

fosfater.

34.0	15.6	3.0	35.0	17.7	3.4	27.0	20.4	3.9	300.0	71.3	13.7	15.9	0.4
129.0	82.1	13.5	107.0	67.5	11.1	94.0	60.0	9.9	578.0	385.1	63.4	86.6	9.7
80.0	26.2	8.2	42.0	9.8	3.1	50.0	14.3	4.5	603.0	175.3	55.0	78.6	27.3
101.0	26.3	9.6	74.0	19.2	7.0	79.0	20.6	7.5	809.0	206.6	75.2	87.1	38.5
76.0	22.3	7.9	24.0	11.8	4.2	17.0	6.0	2.1	775.0	207.5	73.5	88.6	81.7

bortset fra Apatiterne er der en meget betydelig Forskel med Hensyn til den Procentdel af det absolutte Fosforsyreindhold, der er gaaet over i Ekstrakterne, idet denne varierer fra 34.0 (Bedfords Koproolithmel) til 5.7 (Floridafosfat). Den bornholmske Fosforit har ved denne Undersøgelse vist sig at høre til de lettest opløselige Raafosfater. Ogsaa af disse Undersøgelser fremgaar det, at Apatiterne er i en ganske særlig Grad tungtopløselige, idet der af Kragerø- og Gellivara-Apatiten i alt kun

¹⁾ Ikke udført paa Grund af Mangel paa Stof.

er opløst henholdsvis 1.3 og 2.8 pCt. af det samlede Fosforsyreindhold og af Bamble-Apatiten, der som tidligere omtalt er en ren Klorapatit 5.6 pCt. Foruden Apatiterne er der ved et Par af de undersøgte 12 Raafosfater et større Indhold af P_2O_5 i den første end i den følgende Ekstrakt, ved alle de øvrige Raafosfater er det modsatte Tilfældet, og ved flere af disse er Forskellen særdeles fremtrædende. Dette fra første til anden Ekstrakt eller følgende Ekstrakter tiltagende Indhold af Fosforsyre

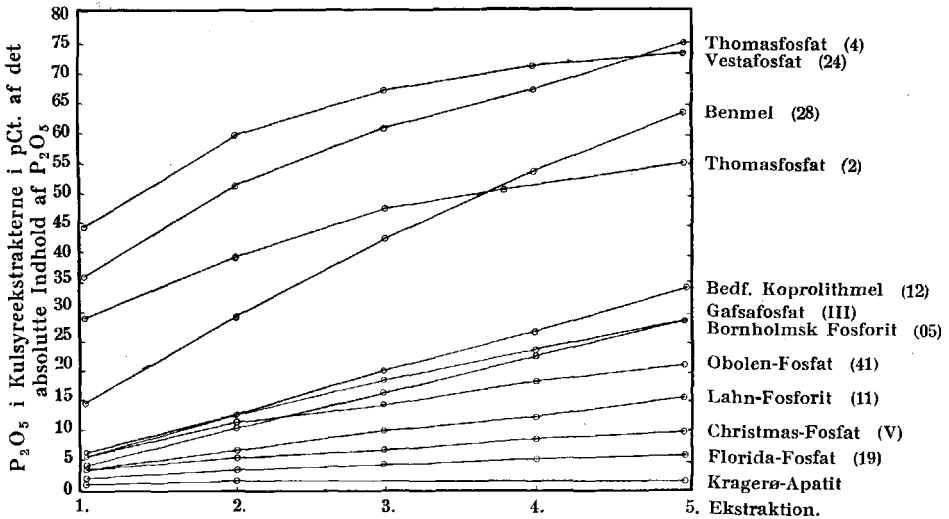


Fig. 2. Forskellige Fosfaters Opløselighed ved gentagne Ekstraktioner med kulsyremaattet Vand.

er oftest ledsaget af et aftagende Kalkindhold, uden at der dog er Tale om nogen nærmere Sammenhæng med Hensyn til Indholdet af disse to Stoffer, og i et enkelt Tilfælde, Gafsafosfatet, indeholder Ekstrakt Nr. 2 baade en betydelig større Kalkmængde og Fosforsyremængde end Ekstrakt Nr. 1. Efter første Ekstraktion vil man kunne vente, at Fosfaternes Indhold af Calciumkarbonat helt eller omtrent helt er fjernet og derfor ikke længere i væsentlig Grad kan paavirke disses Opløselighed. Den Omstændighed, at der for flere af Fosfaternes Vedkommende i Ekstrakt Nr. 2 indeholdes betydelig mere P_2O_5 end i de følgende Ekstrakter, maa formentlig antages for en væsentlig Del at bero paa, at der inden for hver især af disse Fos-

fater findes Fosforsyreforbindelser af forskellig Opløselighed. Særlig tydelig træder det her nævnte Forhold frem ved Kragerø-Apatiten, hvor der allerede i 3. Ekstrakt ikke mere forefindes Fosforsyre, men det gør sig dog ogsaa tydeligt gældende ved Floridafosfatet, Obolenfosfatet, Naurufosfat b og Sommeffosfatet. Ved Floridafosfatet er ogsaa Kalkindholdet stærkt aftagende, og i Ekstrakt Nr. 4 og Nr. 5 kan der ikke længere paavises Kalk. Naar disse desuagtet indeholder en ringe Mængde P_2O_5 , maa man antage, at dette har været knyttet til andre Baser end Kalk. Et ganske tilsvarende Forhold træffer vi hos Bamble-Apatiten, hvor der i 4. Ekstrakt findes 7.2 mg P_2O_5 pr. Liter, men ingen Kalk. Ejendommeligt nok forekommer der ved denne Apatit igen Kalk i 5. Ekstrakt; for de to andre Apatiters Vedkommende er baade 4. og 5. Ekstrakt fri for saavel Kalk som Fosforsyre.

Nogen nærmere Sammenhæng mellem det samlede Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakterne og Fosfaternes Indhold af Fosforsyre i citronsyre- eller i citratopløselige Forbindelser kan ikke paavises, om end Reglen dog er den, at et stort Indhold af kulsyreopløselige Fosforsyreforbindelser er ledsaget af et forholdsvis stort Indhold af citratopløselige Fosforsyreforbindelser. En udpræget og ejendommelig Undtagelse i denne Henseende danner dog Tebessa-Fosfatet, der — tiltrods for et meget betydeligt Indhold af P_2O_5 i Kulsyreekstrakterne — slet ikke indeholder P_2O_5 i citratopløselige Forbindelser. Nogen nærmere Sammenhæng mellem Raafosfaternes Kulsyreopløselighed, bestemt efter den her omtalte Fremgangsmaade, og deres Indhold af kulsur Kalk eller Flusspat kan ikke paavises.

Hvad dernæst de under Betegnelsen Gødningsfosfater opførte Fosfater angaar, vil det bemærkes, at Tetrafosfatet ogsaa ved Anvendelse af gentagne Ekstraktioner med kulsyremættet Vand udviser et lignende Forhold som Raafosfaterne og endda viser sig at være mindre let opløselig end Flertallet af disse. Et ganske andet Resultat viser den med Benmel, Thomasfosfat og Vestafosfat udførte Undersøgelse, idet der her er gaaet fra 55 til 75 pCt. af den samlede Fosforsyremængde over i Kulsyreekstrakterne. Det er af Interesse at bemærke, at Benmel i denne Henseende er paa Højde med de øvrige let opløselige Gødningsfosfater, og dette Fosfat har saaledes vist sig

i Besiddelse af en betydelig større Kulsyreopløselighed end Citratopløselighed.

Som Supplement til de foran beskrevne kemiske Opløselighedsundersøgelser er der gjort Forsøg paa ogsaa ad mikrobiologisk Vej at fremskaffe Udtryk for en Del af Fosfaternes Opløselighed, idet man har undersøgt disses Evne til at forsyne en Azotobactervegetation med den nødvendige Fosforsyre-næring. Orienterende Undersøgelser i denne Retning er tidligere udførte af Forfatteren (1906), af hvilke Undersøgelser det bl. a. fremgik, at Kalium-, Natrium- og Ammoniumfosfat samt tobasisk fosforsur Kalk meget let udnyttedes af Azotobactervegetationen, medens trebasisk fosforsur Kalk ikke syntes at kunne udnyttedes.

Ved den nu udførte Undersøgelse var Fremgangsmaaden følgende:

Der anvendtes en paa let opløselige Fosforsyreforbindelser meget fattig Jord, udtaget i en Parcel i Forsøget med Stald- og Kunstgødning paa Askov Forsøgsstations Lermærk, der i ca. 30 Aar havde henligget ugødet og nu er meget fattig paa let opløselige Fosforsyreforbindelser. Denne Jord blandedes med en ringe Mængde kulsur Kalk, saaledes at dens Reaktionstal — maalt kolorimetrisk — blev 7.6. Undersøgelsen kan saaledes kun udvise Fosfaternes Forhold i alkalisk Substrat; deres Forhold over for et surt Substrat kan paa Grund af, at en Azotobactervegetation ikke kan bringes til Udvikling i et saadant, overhovedet ikke undersøges ved denne Fremgangsmaade. Jorden fordeltes paa sædvanlig Maade i 300 cm³ Erbenmeyerkolber; der afvejedes 5 g lufttør Jord i hver Kolbe og de enkelte Kolber forsynedes med 50 cm³ af en 2 pCt.-holdig Mannitopløsning, tilsat 0.3 g Klorkalium pr. Liter, men ingen Fosforsyreforbindelser. De Fosfater, der skulde undersøges, afvejedes direkte i Kolberne. Til hvert enkelt Fosfat anvendtes 6 Kolber, idet der prøvedes 3 forskellige Mængder, svarende til henholdsvis 5, 10 og 20 mg P₂O₅ pr. Kolbe. Der benyttedes 2 Fælleskolber. Alle Kolberne podedes, paa samme Maade som ved den biologiske Kalktrans-undersøgelse, fra en kraftig udviklet Azotobactervegetation og henstilledes derefter i en Thermostat ved en Temperatur af 25° C., og Undersøgelsen gennemførtes i øvrigt paa samme Maade som ved den almindelige Azotobacterprøve ved daglige Observationer af Azotobacterudviklingen fra 2 til 5 Dage.

Resultaterne af denne Undersøgelse er meddelte i Tabel 7, i hvilken Graden af Azotobacterudviklingen er angivet ved følgende Tegn:

0 = ingen, 1 = meget svag, 2 = svag, 3 = ret kraftig og
4 = kraftig (maksimal) Azotobactervegetation.

Denne Undersøgelse maa, set under eet, siges at have givet særdeles klare og tydelige Svar, idet det viser sig, at — med en enkelt Undtagelse — ingen af Raafosfaterne, selv ved Anvendelse af de største Mængder, har været i Stand til at foranledige Azotobacterudvikling, medens af de præparerede Raafosfater Rhenania-, Vesta- og Suprafosfatet har foranlediget en kraftig Azotobactervegetation, endog ved Anvendelse af de mindste Mængder. Ved Thomasfosfaterne er der forsaavidt fremkommet noget uregelmæssige Resultater, som to af disse (Nr. 3 og Nr. 4) ved Anvendelse af de to største Mængder har foranlediget en mindre kraftig Azotobacterudvikling end ved Anvendelse af den mindste Mængde, et Resultat, der vel maa forklares saaledes, at disse Fosfater har indeholdt Stoffer, der, til Stede i større Mængde, er i Stand til at hæmme Azotobacterudviklingen. Ved det svenske Thomasfosfat (Nr. 1) er der ved Benyttelse af den middelstore Mængde fremkommet en Uoverensstemmelse i Resultaterne af Fællesbestemmelserne, og ogsaa ved enkelte af de andre Fosfater forekommer mindre Uoverensstemmelser. Saadanne Uregelmæssigheder kan ved Azotobacterprøven aldrig helt undgaas og maa modvirkes ved Gentagelse af Undersøgelsen. Ved de tre undersøgte Prøver af Aaben Herd Slagge falder Azotobacterprøvens Resultater ganske i Traad med de ved Anvendelse af Citronsyre-, Citrat- eller Kulsyreopløsning foretagne Opløselighedsundersøgelser, idet det tungest opløselige af disse Fosfater (Nr. 34) ikke har kunnet foranledige nogen Azotobacterudvikling, medens det lettest opløselige (Nr. 31) har givet en kraftig Azotobactervegetation, og Nr. 33 indtager et Mellempunkt. Tetrafosfat, der ogsaa henhører til de præparerede Raafosfater, har ikke kunnet foranledige Azotobacterudvikling.

Den nævnte Undtagelse mellem Raafosfaterne dannes af den ene af de to Prøver af Nauru-Fosfat (Nr. 48), der ved Anvendelse af den største Mængde har foranlediget en meget svag Azotobacterudvikling. Ved den kemiske Undersøgelse af disse to Fosfater viser der sig ligeledes at være en betydelig Forskel

Tabel 7. Undersøgelser over forskellige Fosfaters Evne til

Fosfatets Art og Mærke		Fælleskolbernes Mærke	Azotobactervegetation efter: (Antal Dage)															
			(5 mg P ₂ O ₅ pr. Kolbe)				(10 mg P ₂ O ₅ pr. Kolbe)				(20 mg P ₂ O ₅ pr. Kolbe)							
			2 Dage	3 Dage	4 Dage	5 Dage	2 Dage	3 Dage	4 Dage	5 Dage	2 Dage	3 Dage	4 Dage	5 Dage				
1. Serie. Henstillet 15. Marts 1923.																		
	K ₂ HPO ₄ ¹⁾	a	3	4	4	4												
		b	2	3	3	3												
	CaHPO ₄	a	3	4	4	4	3	4	4	4	3	3	4	4	3	3	4	4
		b	3	3	3	4	3	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	a	1	1	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2
		b	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3
4	Thomasfosfat, Belgien	a	3	4	4	4	0	1	1	2	0	0	0	1	1	1	1	1
		b	2	3	3	3	0	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
3	Thomasfosfat, London	a	2	4	4	4	1	3	3	3	1	2	3	3	1	2	3	3
		b	2	4	4	4	2	3	3	3	0	1	1	1	0	1	1	3
	Rhenania-Fosfat	a	3	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4
		b	3	3	3	3	1	3	3	3	3	4	4	4	3	4	4	4
24	Vesta-Fosfat	a	3	4	4	4	3	4	4	4	2	4	4	4	2	4	4	4
		b	3	4	4	4	2	4	4	4	2	4	4	4	2	4	4	4
49	Supra-Fosfat	a	2	4	4	4	2	4	4	4	0	4	4	4	0	4	4	4
		b	3	4	4	4	2	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4
47	Tetra-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	Florida-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
46	Florida-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	Gafsa-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VII	Algier-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	Tebessa-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48	Nauru-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
44	Nauru-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41	Obolen-Fosfat fra Estland	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	Apatit. Bamble	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	Apatit. Kragerø	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

1) Kontrolbestemmelse. K₂HPO₄ anvendtes

at forsyne Azotobactervegetationen med Fosforsyrenæring.

Fosfatets Art og Mærke		Fælleskolbernes Mærke	Azotobactervegetation efter: (Antal Dage)														
			5 mg P ₂ O ₅ pr. Kolbe)				(10 mg P ₂ O ₅ pr. Kolbe)				(20 mg P ₂ O ₅ pr. Kolbe)						
			2 Dage	3 Dage	4 Dage	5 Dage	2 Dage	3 Dage	4 Dage	5 Dage	2 Dage	3 Dage	4 Dage	5 Dage			
2. Serie. Henstillet 5. Maj 1923.																	
	K ₂ HPO ₄ ¹⁾	a	4	4	4	4											
		b	3	4	4	4											
	CaHPO ₄	a	3	4	4	4	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
		b	3	4	4	4	2	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	a	0	0	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	
		b	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	
	Palmær-Fosfat	a	1	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
		b	3	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4	4	
1	Thomasfosfat, Sve- rige (Domnarfvet)	a	3	4	4	4	4	4	4	4	4	1	4	4	4	4	
		b	0	3	3	3	0	0	0	0	0	4	4	4	4	4	
16	Thomasfosfat, Tyskland	a	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
		b	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
31	Aaben Herd Slagge	a	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
		b	0	2	2	2	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	
33	do.	a	1	2	2	2	0	2	2	2	2	0	3	3	3	3	
		b	0	0	0	1	1	2	2	2	2	0	2	2	2	2	
34	do.	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
40	Vesta-Fosfat fra Skanderborg	a	1	4	4	4	0	4	4	4	4	2	4	4	4	4	
		b	0	1	3	4	1	4	4	4	4	2	4	4	4	4	
VIII	Benmel	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27	do.	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
15	Agricultur-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
43	Algier-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Christmas-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1905	Bornholmsk Fosforit	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
11	Lahn-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
23	Somme-Fosfat	a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

i den sædvanlige Mængde: 10 mg pr. l.

i samme Retning med Hensyn til disses Opløselighed i Citrat- og Kulsyreopløsningen, medens derimod Tallene for Citronsyreopløseligheden gaar i modsat Retning. Det er af Interesse at bemærke (Tabel 2), at Nauru-Fosfat 48 er den af alle de undersøgte Raafosfater, der er i Besiddelse af den største Citratopløselighed (8.5 pCt. af Totalfosforsyren).

Af betydelig Interesse er det at bemærke, at ingen af de to undersøgte Benmelsprøver, der jo, som tidligere nævnt, er forholdsvis let opløselige i Citronsyre- og Kulsyreopløsningen, men i forholdsvis ringe Grad er citratopløselige, under de her givne Forhold har været i Stand til at foranledige Azotobacterudvikling selv ved Anvendelse af de største Mængder, og Resultaterne af denne kvalitative biologiske Prøve kan saaledes siges at stemme nøjere overens med Erfaringer og Forsøg vedrørende Benmelsfosforsyrens relative Værdi end Resultaterne af de ved de kemiske Metoder foretagne Opløselighedsbestemmelser, og noget lignende kan siges med Hensyn til de rene Kalkfosfater. Inden for disse er der nemlig en betydelig Forskel mellem Virkningen af det tobasiske og trebasiske Salt, idet det første i alle Tilfælde har foranlediget en kraftig Azotobacterudvikling, medens det sidste, anvendt i den mindste Mængde, kun har kunnet foranledige en meget svag og kun for det ene af Præparaternes Vedkommende ved Anvendelse af de store Mængder har kunnet foranledige en forholdsvis tydelig Udvikling. Undersøgelsen af disse rene Fosfater viser saaledes et noget andet Forhold end ved Forfatterens foran omtalte første Undersøgelse. Dette kan meget vel bero paa, at de forskellige Præparater af trebasisk fosforsur Kalk er i Besiddelse af forskellig Tilgængelighed for Azotobactervegetationen, et Forhold, der jo, som allerede nævnt, ogsaa i nogen Grad er traadt frem ved Undersøgelsen af de to her anvendte Præparater.

Alt i alt synes den Vejledning, som Azotobacterprøven i den her anvendte Form kan give vedrørende Fosfaternes relative Tilgængelighed at være af betydelig Interesse og af ikke ringe praktisk Betydning, og denne Prøve bør i Fremtiden medtages ved sammenlignende Undersøgelser af Fosfater med Henblik paa disses landøkonomiske Værdi.

Oversigt over Hovedresultaterne.

Som Indledning til Beretningen om de paa Statens Planteavls-Laboratorium udførte Undersøgelser vedrørende forskellige Fosfaters Sammensætning og Opløselighed gives der først en Oversigt over Raafosfaternes Forekomst og Udbredelse og om Fremstillingen af de tungt opløselige Gødningsfosfater som Thomasfosfater, Rhenania-, Vesta- og Suprafosfat o. a., hvorefter forskellige Undersøgelser og Forsøg vedrørende disse forskellige Fosfaters Opløselighed refereres.

De af Statens Planteavls-Laboratorium udførte Undersøgelser omfatter i alt 61 Fosfater, hvoraf 32 Raafosfater. Der er foretaget Bestemmelse af 1) det absolutte Fosforsyreindhold, 2) Fosforsyre i citronsyreopløselige Forbindelser (efter $\frac{1}{2}$, 2 og 24 Timers Behandling med en 2 pCt.s Citronsyreopløsning, og 3) citratopløselige Forbindelser (efter *Petermann*) samt 4) Bestemmelse af Mætningskoncentrationen af P_2O_5 i kulsyre-mættet Vand, og til disse Opløselighedsundersøgelser er knyttet Undersøgelser over Fosfaternes Indhold af kulsur Kalk, Klor- og Fluorforbindelser samt over Kulsyreekstrakternes Fosforsyreindhold. Som Supplement til disse kemiske Undersøgelser er der ad biologisk Vej gjort Forsøg paa at fremskaffe Udtryk for nogle af Fosfaternes Opløselighed, idet man ved Anvendelse af fosforsyrefri Mannitopløsning, tilsat en meget fosforsyrefattig Jord, og Podning med *Azotobacterra*kultur har undersøgt disses Eyne til at forsyne en *Azotobacter*vegetation med den nødvendige Fosforsyrenæring.

Resultaterne af de almindelig kemiske Undersøgelser er meddelt i Tabel 2.

Det absolutte Fosforsyreindhold i Raafosfaterne varierer mellem 42 (Kragerø-Apatiten) og 15 pCt. (Obolen-Fosfatet) og Citronsyreopløseligheden i disse Fosfater efter $\frac{1}{2}$ Times Omrøring mellem 8.7 (Kragerø-Apatiten) og 44.8 af Totalfosforsyren. Inden for Raafosfaterne er Apatiterne i Besiddelse af en særlig ringe Opløselighed. — Raafosfaternes Citratopløselighed er i alle Tilfælde ringe, varierende fra 0 (de to Tebessa-Fosfater) til 8.5 (Nauru-Fosfat) af Totalfosforsyren. Indholdet af P_2O_5 i Kulsyreekstrakten varierer mellem 0 og 43 mg pr. l, og Indholdet af CaO mellem 22 og 535 mg pr. l. Et lavt Fosforsyreindhold i Kulsyreekstrakten falder oftest sammen med et højt Kalk-

indhold (Tabel 3), uden at der dog er Tale om nogen nøjere Sammenhæng mellem Indholdet af disse to Stoffer. En fremtrædende Undtagelse fra den nævnte Regel danner Nauru-Fosfat b, der baade har et stort Fosforsyre- og et stort Kalkindhold i Kulsyreekstrakten, et Forhold, der tyder paa, at en Del af dette Fosfats Fosforsyre forekommer i Forbindelser, der er lettere opløselige end de almindeligt i Raafosfater tilstedeværende Fosforsyreforbindelser. Nogen nærmere Sammenhæng mellem Raafosfaternes Opløselighed i Citronsyre-, Citrat- og Kulsyreopløsningen eksisterer ikke, ligesom der heller ikke kan paavises nogen Forbindelser mellem Raafosfaternes Opløselighed i disse Vædske og deres Indhold af Fluor- og Klorforbindelser.

Med Hensyn til de præparerede Raafosfaters Opløselighed er der et skarpt Skel mellem Bernard- og Tetrafosfat paa den ene Side og Rhenania-, Vesta- og Suprafosfat paa den anden Side. De to førstnævnte forholder sig nærmest som Raafosfater, medens de sidstnævnte Fosfater er forholdsvis let opløselige i de prøvede Opløsningsmidler. For Kulsyreekstrakternes Vedkommende finder man ved den sidste Fosfatgruppe baade et stort Kalk- og et stort Fosforsyreindhold.

De egentlige Thomasfosfater er ligeledes langt lettere opløselige i de nævnte Opløsningsmidler end Raafosfaterne. Citronsyreopløseligheden er i alle Tilfælde meget betydelig og forholdsvis lidt varierende, og allerede efter $\frac{1}{2}$ Times Omrøring er 68—78 pCt. af »Totalfosforsyren« gaaet i Opløsning. Citratopløseligheden varierer betydeligt mere — mellem 22 og 46 pCt. af Totalfosforsyren. Kulsyreekstrakternes Indhold af Fosforsyre er ligeledes ret forskelligt. Ogsaa for Thomasfosfaternes Vedkommende er der Tale om et betydeligt Kalkindhold i Kulsyreekstrakten, og lige saa lidt som for Rhenania-, Vesta- og Suprafosfatets Vedkommende er der nogen Antydning af, at et forøget Kalkindhold ledsages af et formindsket Fosforsyreindhold.

De undersøgte Prøver af »Open hearth basic slags«, der er tilsendte af Mr. G. Scott Robertson i Chelmsford udviser et meget forskelligt Forhold med Hensyn til Opløselighed i de enkelte Opløsningsmidler. Citronsyreopløseligheden, udtrykt i pCt. af Totalfosforsyren, varierer mellem 10 og 93, Citratopløseligheden mellem 7 og 47 pCt. af »Totalfosforsyren« og

Indholdet af P_2O_5 i Kulsyreekstrakten mellem 0.8 og 141 mg. Der synes her at være en ret tydelig Sammenhæng mellem disse Ekstrakters Fosforsyre- og Kalkindhold, saaledes at et højt Kalkindhold — ligesom ved Raafosfaterne — følger et lavt Fosforsyreindhold. I en Del af disse Fosfater har der været foretaget en Bestemmelse af Fluor, der, imod hvad man maatte vente efter de modtagne Oplysninger om Slaggernes Oprindelse, ikke i noget Tilfælde har kunnet paavises at være til Stede. Benmelsprøverne har vist sig at være forholdsvis let opløselige i alle Opløsningsmidler, mindst i Citratopløsninger. Baade Benmels- og Raafosfaternes Citronsyreopløselighed har ved denne Undersøgelse vist sig at være langt større, end hvad der i Henhold til foreliggende Erfaringer eller Forsøgsresultater svarer til deres Virkning i Marken, og man vil derfor ikke kunne gaa ud fra, at en Vægtenhed citronsyreopløselig Fosforsyre har samme Værdi i alle Fosfater. Ved Undersøgelser vedrørende Thomasfosfater o. a. l. Fosfaters Forfalskning med Raafosfater vil *Petermanns* Citratmetode kunne give betydelig bedre Vejledning end Citronsyremetoden.

Ved Undersøgelsen over Fosfaternes Opløselighed i et saa svagt Opløsningsmiddel som kulsyreholdigt Vand vil, saaledes som det fremgaar af Tabel 5, Forholdet mellem Mængderne af Fosfat og Opløsningsmiddel kunne faa afgørende Indflydelse paa Resultatet, og for at dette kan blive tilstrækkelig vejledende, burde Undersøgelsen i Virkeligheden udføres med de for sine Følgestoffer (som oftest særlig kulsur Kalk) befriede Fosfater: de egentlige Fosfater. Ved Anvendelse af gentagne Ekstraktioner med kulsyremættet Vand har man en Mulighed for ret hurtigt at naa ind til de egentlige Fosfater, og i Tabel 6 og Fig. 2 er meddelt Resultaterne af en Undersøgelse af en Række Fosfater, der er ekstraherede 5 paa hinanden følgende Gange med kulsyremættet Vand. Den Procentdel af Totalfosforsyren, der er gaaet over i Kulsyreekstrakterne ved denne Behandling, varierer ved Raafosfaterne mellem 1.3 og 34 pCt. af »Totalfosforsyren«. Følgeordenen med Hensyn til Opløselighed er en ganske anden end den, der er fremkommen ved den i Tabel 2 refererede Undersøgelse med Anvendelse af en enkelt Kulsyreekstraktion. En særlig ringe Opløselighed har Apatiterne vist sig i Besiddelse af. For de fleste af Raafosfaternes Vedkommende indeholder Ekstrakt Nr. 2 en større Fosforsyremængde end Ekstrakt

Nr. 1, og dette tiltagende Fosforsyreindhold er oftest ledsaget af et aftagende Kalkindhold. Ved flere af Raafosfaterne og særlig ved Apatiterne tyder Resultaterne i øvrigt paa, at der inden for hver især af disse forekommer Fosforsyreforbindelser af forskellig Opløselighed. Tetrafosfatet har ogsaa ved denne Undersøgelse vist et til Raafosfaterne svarende Forhold; ved de øvrige undersøgte Gødningsfosfater (Benmel, Thomasfosfat og Vestafosfat) er der gaet fra 55 til 75 pCt. af den samlede Fosforsyremængde over i Kulsyrestrakterne, og som det fremgaar af Tabel 6, indeholder den første Ekstrakt en større Mængde baade af Fosforsyre og Kalk end de følgende Ekstrakter.

Den biologiske Opløselighedsbestemmelse ved Anvendelse af Azotobactervegetationen (Tabel 7) viser, at — med Undtagelse af Nr. 48 (Naurufosfat), der ved Anvendelse af den største Mængde (20 mg P_2O_5 pr. Kolbe) har foranlediget en ganske svag Azotobacterudvikling — ingen af de prøvede Raafosfater, selv ved Anvendelse af de største Mængder, har kunnet foranledige nogen Azotobacterudvikling, medens derimod af de præparerede Raafosfater: Rhenania-, Vesta- og Suprafosfat har foranlediget Udviklingen af en kraftig Azotobactervegetation, endog ved Anvendelse af den mindste Mængde (sv. t. 5 mg P_2O_5 pr. Kolbe). Tetrafosfatet, der ligeledes maa henregnes til de præparerede Raafosfater, har ikke kunnet fremkalde nogen Azotobacterudvikling. To af de undersøgte Thomasfosfater har ved Anvendelse af den mindste Mængde foranlediget en kraftig Azotobacterudvikling, hvorimod de større Mængder i nogen Grad har hæmmet Udviklingen af Azotobactervegetationen.

Benmelsprøverne har til Trods for den ret store Opløselighed over for kemiske Opløsningsmidler ikke vist sig i Stand til selv ved Anvendelse af de største Mængder at foranledige Azotobacterudvikling, og Resultaterne af denne kvalitative Prøve maa da saaledes siges at stemme bedre overens med Forsøgene og Erfaringerne vedrørende Benmelsfosforsyrens relative Værdi end Resultaterne af de kemiske Opløselighedsbestemmelser. Noget lignende kan siges med Hensyn til de rene Kalkfosfater, tobasisk og trebasisk fosforsur Kalk, hvor Azotobacterprøven i den anvendte Form ligeledes synes at give sikrere Udtryk for Gødningsværdien end de kemiske Undersøgelser. Alt i alt synes den her gjorte Anvendelse af

Azotobacterprøven at være af ikke ringe praktisk Betydning, og ved fremtidige sammenlignende Undersøgelser af Fosfater med Henblik paa disses landøkonomiske Værdi bør ogsaa denne Prøve bringes i Anvendelse.

Litteraturfortegnelse.

- Cain, G. D.*: (1919) Raw rock phosphate v. acid phosphate. Louisiana St. Report, S. 31.
- Christensen, Harald R.*: (1906) Nyere Principper i Jordbundsforskningen. (Afsnittet: Undersøgelser over Azotobacter chroococcums Forekomst og Udbredelse i forskellige Jorder). Tidsskrift for Landbrugets Planteavl, Bd. 13, S. 193.
- (1913) Jordbundsundersøgelser i Forbindelse med Forsøg med Fosforsyregødninger. Tidsskrift for Planteavl, Bd. 20, S. 90.
- (1917) Landøkonomisk Jordbundslære. S. 69.
- (1922) Studier over Jordbundsbeskaffenhedens Indflydelse paa Bakterielivet og Stofomsætningen i Jordbunden. II Undersøgelser over Jordens mannitomsættende Evne. Tidsskrift for Planteavl, Bd. 28, S. 1.
- Classen, A.*: (1912) Theorie und Praxis der Massanalyse.
- Deherain, P. P.*: (1902) Traite de chimie agricole. S. 506.
- Feilitzen, H. v. og Lugner, J.*: (1913) Einige Analysen von Thomasmehlen verschiedener Herkunft. Chemiker Zeitung, Særtryk.
- (1921) Svenska mosskulturföreningens tidskrift, Bd. 35, S. 136.
- Gehring, A. og Pommer, E.*: (1922) Düngungsversuche mit Rhenaniaphosphat im Vergleich mit sonstigen Phosphorsäuredüngern. Zeitschrift der Landwirtschaftskammer für Braunschweig, S. 177.
- Geijer, Per.*: (1919) Sveriges fosfattilgångar. Sveriges geologiske undersökning. Ser. C, Nr. 294, Årsbok 13.
- Goldschmidt, V. M.*: (1921) Die Phosphatrohstoffe. Die Naturwissenschaften 1921, S. 887.
- Graftiau, J., Giele, J. og Hardy, P.*: (1922) Versuche über den Düngewert des verwitterten Phosphats »Supra«. Refereret i Chem. Centralblatt, Bd. I, S. 1088. Originalafhandling i Bull. Soc. Chim. Belgique 31.
- Gregersen, J. P.*: (1907) Über die alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach A. Neumann. Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 53.
- Gregoire, M. A.*: (1919) Rapport sur les travaux de la Station de chimie et de physique agricoles de l'Etat pendant les années 1913—1919 inclusivement.
- Haselhoff, E. og Liehr, O.*: (1922) Versuche mit Rhenaniaphosphat. Die landw. Versuchs-Stationen, Bd. 100.
- Hilgard, E. W.*: (1914) Soils, S. 365.
- Hudig, J. og Meijer, C.*: (1921) De beteekenis von »Tetrafosfat« als meststof. Verslagen von landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, Nr. XXV.
- Knierim, W., v.*: (1920) Ueber die Anwendbarkeit der Rohphosphate in der Landwirtschaft. Deutsche Landw. Presse, 47. Aargang, S. 345.
- Knudsen, E.*: (1919) Foreløbig Meddelelse om Forsøg med Raafosfat. Særtryk af Foreningen af jydsk Landbforeningers Planteavlsberetning for 1918.
- Krische, P.*: (1923) Neue Phosphorsäuredünger. Die Ernährung der Pflanze. 19. Jahrg., Nr. 10.

- Kristensen, M. K.*: (1913) Beretning om Forsøg med Fosforsyregødninger, udførte i Landboforeninger i Jylland 1905—10. Tidsskrift for Planteavl, Bd. 20, S. 25.
- König, J.*: (1911) Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.
- Marais, J. S.*: (1922) The comparative agricultural value of insoluble mineral phosphates of aluminium, iron and calcium. Soil Science, Vol. XIII, S. 355.
- Maschhaupt, J. G. og Sinnige, L. R.*: (1912) Vergelijkend onderzoek naar het gedrag van verschillende phosphaten beijg vortgezette behandeling met koolzurhoudend water (resp. met eene oplossing van citroenzour). Eene bijdrage tot de kennis dezer stoffen als meststoff. Verslagen von landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations Nr. 11, S. 35.
- Maschhaupt, J. G.*: (1915) Onderzoek naar de oplosbaarheid in met koolzur verzadigd water van het in Thomasphosphaat aanwezige phosphorzuur. Verslagen von landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations Nr. 17, S. 97.
- (1919) Onderzoek naar de oplosbaarheid in met koolzur verzadigd water van het in Thomasphosphaat en enkele andere phosphaten aanwezige phosphorzuur. Verslagen von landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations Nr. 23.
- Mitscherlich, E. A.*: (1916) Die Ausnutzung der Thomasmehlphosphorsäure in Beziehung zu ihrer Zitronensäurelöslichkeit. Landw. Jahrbucher 1916. S. 661.
- Paturel, G.*: (1902) Contribution a l'etude de la dissolution d l'acide phosphorique dans les liquides du sol. Ann. agron. Bd. 28, S. 385.
- Pfeiffer, Th., Simmermacher, W. og Spangenberg, M.*: (1916) Die Löslichkeit verschiedener Phosphate und deren Ausnutzung durch Hafer und Buchweizen. Landwirtsch. Versuchs-Stationen, Bd. 88, S. 445.
- Phalen, W. C.*: (1916) The conservation of phosphate rock in the United States. Bull. Am. Inst. Mining Engineers (Her efter P. Geijer, l. c., S. 57).
- Reitmar, O.*: (1920) Previous experiments on fertilization with raw phosphates. Nachr. Deutsch. Landw. Gesellschaft Oesterreich. u. Ser. 4. Nr. 38 og Nr. 40. Refereret i Exp. St. Record, Vol. 45, S. 425.
- Remy, Th.*: (1916) Versuche mit einem neuen kalihaltigen Phosphorsäuredünger, den zu seiner Herstellung benutzten kalihaltigen Doppelsilikaten und verschiedenen anderen Vergleichsdüngern. Landw. Jahrb. S. 685.
- Remy, Th. og Weiske, F.*: (1921) Versuche mit Rhenianaphosphat. Landw. Jahrb. Bd. LVI.
- Rindell, A.*: (1910) Ueber Löslichkeitbestimmungen in der Agrikulturchemie. Akademische Einladungsschrift. Helsingfors.
- (1914) Berättelse öfver verksamheten vid afdelningen för agrikulturkemi och mosskultur under året 1912. Agrikultur-Ekonomiska Försöksanstaltens Årsbok 1911—12. Helsingfors.
- (1917) Verksamheten vid afdelningen för agrikulturkemi och mosskultur under åren 1913 och 1914. Agrikultur-Ekonomiska försöksanstalten, årsbok 1913—14. Helsingfors.
- (1921) Olika gödselämnens inflytande på de svärlösliga fosfatens gödselverkan. Nordisk Jordbrugsforskning, 1921, S. 1.
- Robertson, G. S.*: (1921) A comparison of the effect of various types of Open Hearth Basic Slags on grassland. Faraday, Soc. Trans. 16.
- Sillars, D.*: (1921) Formation of basic slag in the manufacture of steel. Faraday, Soc. Trans. 16.
- Stead, J. E., Bainbridge, F. og Jackson, E. W.*: (1921) Solubility of basic slags. Part I — The reason why fluorspar in Basic Slags reduces the solubility (Af F. Bainbridge). Part II — On the solubility of Basic Slags

- in citric acid and water solutions of carbonic acid (Af J. E. Stead og E. W. Jackson).
- Steel, T.:* (1922) The phosphates of Nauru and Ocean Islands. Journ. Soc. Chim. Indus. 40 (194). Refereret i Exp. Station Record, Vol. 45, S. 729.
- Williams, C. B. m. fl.:* (1920) Relative value of acid phosphate and rock phosphate on North Carolina soils. Bul. N. C. Dept. Agr. 41.
- Wrangel, M.:* (1920) Ein estländisches Rohphosphat. Die landw. Versuchs-Stationen, Bd. 96, S. 1.
- (1920 a) Phosphorsäureaufnahme und Bodenreaktion. Die landw. Versuchs-Stationen, Bd. 96, S. 209.

Summary.

Investigations on the Solubility of Various Phosphates.

The introduction to the report of the investigations, made at the Danish State Laboratory for Plant Culture, on the composition and solubility of various phosphates contains first a review of the appearance and spread of raw phosphates and an account of the manufacture of the difficultly soluble fertiliser phosphates: Thomas, Rhenania, Vesta, Supra and others. Then follows a report of various investigations and experiments in the solubility and fertiliser-value of these phosphates.

The investigations made at our laboratory include 61 phosphates, of which 32 are raw phosphates. The following determinations were made: 1) The absolute phosphoric acid content, 2) Phosphoric acid in combinations soluble in a citric acid solution (after a $\frac{1}{2}$, 2 and 24 hour treatment with a 2% citric acid solution), 3) Combinations soluble in ammonium citrate (Petermann), 4) Determination of the saturation concentration of P_2O_5 in carbonic acid saturate water. Besides these solubility investigations, others were made to show the content of carbonate of lime, chlorine and fluorine combinations as well as the content of phosphoric acid in the carbonic acid extracts. As a biological supplement to these chemical investigations, an attempt was made to express the solubility of some of the phosphates. By using a phosphoric acid free mannite solution to which a soil very poor in phosphoric acid was added, and by inoculating with raw azotobacter cultures, the power of the phosphates to supply an azotobacter vegetation with the necessary phosphoric acid nourishment was investigated.

The results of the ordinary chemical investigations appear in Table 2, p. 542.

The absolute content of phosphoric acid in raw phosphates varies between 42% (Kragereø apatite) and 15% (Obolen-phosphate) and the solubility in citric acid of these phosphates, after stirring for $\frac{1}{2}$ hour, between 8.7% (Kragereø apatite) and 44.8% of the total phos-

phoric acid content. Among the raw phosphates the apatites possess a specially small solubility. The citrate solubility of the raw phosphates is small at all events, varying from 0 (the two Tebessa phosphates) to 8.5% (Nauru phosphate) of the total phosphoric acid. The content of P_2O_5 in carbonic acid extract varies between 0 and 43.2 mg. per l. and the content of CaO between 22 and 535 mg. per l. A low phosphoric acid content in the carbonic acid extract most generally coincides with a high lime content, (Table 3), without there being any closer connection between the content of these two substances. Nauru phosphate b. forms a very striking exception to this rule. It has both a large content of phosphoric acid and a large content of lime in the carbonic acid extract. This seems to suggest that part of the phosphoric acid of this phosphate appears in combinations more easily soluble than is usual in phosphoric acid combinations present in raw phosphates. No close relationship exists between the solubility of raw phosphates in citric acid-, citrate- and the carbonic acid-solution, nor can any connection be shown between the solubility of raw phosphates in these liquids and their content of fluorine and chlorine combinations.

In the solubility of the prepared raw phosphates a sharp line is drawn between Bernard- and Tetra-phosphate on the one side and Rhenania-, Vesta- and Supra-phosphate on the other. The two former act as raw phosphates, while the latter are comparatively easily soluble in the weak solvents used. In the case of the carbonic acid extracts, the latter phosphate group shows both a large lime and a large phosphoric acid content.

Thomas phosphates proper are also far more readily soluble in the above-named solvents than the raw phosphates. Citric acid solubility is in every instance considerable and varies comparatively little. After $\frac{1}{2}$ hour 68—78% of the »total phosphoric acid« is dissolved. Citrate solubility varies considerably more, — between 22 and 46% of the total phosphoric acid. The content of phosphoric acid in the carbonic acid extracts also varies somewhat. The Thomas phosphates too, contain much lime in the carbonic acid extracts, and here, just as in the case of Rhenania-, Vesta- and Supra-phosphates, there is no indication that an increase in lime content is accompanied by a decrease in phosphoric acid content.

The samples of »open hearth basic slags« sent by Mr. *G. Scott Robertson* of Chelmsford, England, and tested here, show a varying solubility in the solvents used. The citric acid solubility expressed in percentage of the total phosphoric acid varies between 10 and 93, the citrate solubility between 7 and 47% of the total phosphoric acid, and the content of P_2O_5 in the carbonic acid extract between 0.8 and 141 mg. A quite clear connection seems to exist between the phosphoric acid content and lime content of these extracts, — a high lime content, as in the case of the raw phosphates, follows a low phosphoric acid

content. In some of the phosphates a fluorine determination was made. Contrary to expectations based on information in regard to the origin of the slags, this substance was not found. Bone-meal samples were found to be comparatively readily soluble in all the solvents, least so in citrate solutions. Both practical experience and experimental results show that the figures expressing the citric-acid-solubility of both bone-meal and raw phosphates seem to be far greater than the relative fertilising value of these phosphates would lead to expect. Therefore we may not conclude that a weight unit of citric-acid-soluble phosphoric acid has the same value in all phosphates. In investigations on the adulteration of Thomas and other phosphates with raw phosphates, Petermanns citrate method is a far better guide than the citric acid method.

In testing the solubility of phosphates in so weak a solvent as water containing carbonic acid, the relation between the amounts of phosphate and the solvent (Table 5) will have a conclusive influence on the result, and, in order that this may be sufficiently instructive, the test should be made with phosphates freed from their accompanying substances, (as a rule carbonate of lime) i. e. the real phosphates. The use of repeated extractions with carbonic acid saturate water gives a possibility for reaching the real phosphates. Table 6, Fig. 1 shows the results of an investigation of a series of phosphates which are extracted 5 successive times with carbonic acid saturate water. The percentage of ›total phosphoric acid‹ which has passed into the carbonic acid extracts during this treatment, varies in raw phosphates between 1.3 and 34 % of the ›total phosphoric acid‹. The succession in solubility is quite another from the one shown in Table 2 and referring to a test in which a single carbonic acid extraction is used. The apatites were found to have peculiarly small solubility. Of the raw phosphates, extract no. 2 contains a greater amount of phosphoric acid than extract no. 1, and this increasing content of phosphoric acid is most often accompanied by a decreasing content of lime. The results from several of the raw phosphates, more particularly too, from the apatites, show, moreover, that these may contain phosphoric acid combinations of varying solubility. Tetra-phosphate was shown by these solubility tests to resemble the raw phosphates. In the remaining fertiliser phosphates tested (Bone-meal, Thomas- and Vesta-phosphates) from 55 to 75 % of the total amount of the phosphoric acid has passed into the carbonic acid extracts, and, as Table 6 shows the first extract contains a far larger amount of both phosphoric acid and lime than the following extracts.

The biological solubility determination, using azotobacter vegetation (Table 7) shows that all the raw phosphates tested, with the exception of no. 48, (Nauru phosphate) — which, even when the greatest quantity (corresponding to 20 mg. P_2O_5 per retort) was used, caused

only a slight azotobacter development — were unable to cause any azotobacter development, whereas, of the prepared raw phosphates. Rhehania-, Vesta- and Supra-phosphates caused the development of a strong azotobacter vegetation, even when the smallest quantities (corresponding to 5 mg. P_2O_5 per retort) were used. Tetra-phosphate, which must also be considered as a prepared raw phosphate, shows the same relation as the raw phosphates. Two of the Thomas phosphates tested, even when the smallest quantities were used, caused a strong azotobacter development, whereas greater quantities have to some extent hindered the development of azotobacter vegetation.

In spite of great solubility in chemical solvents, the bone-meal samples have not been able to cause azotobacter development, even when the largest quantities were used. The results of this qualitative test seem then to agree better with the experiments and the knowledge gained as to the relative fertilising-value of bone-meal phosphoric acid, than the results of the chemical solubility determinations. A similar condition is found in the pure lime-phosphates, bi-basic, tri-basic phosphate of lime, in which the azotobacter test in the form used, also seems to give a more positive expression of the fertilising-value, than the chemical tests. Taken all in all, the use of the azotobacter test seems to have no small practical importance in this connection. In comparative investigations of phosphates to show their agricultural value it should be used in the future.
