

## Adatok az észak-afrikai (Hyper) és izraeli (Cyklon) foszfátok műtrágyahatásáról

### II. Az oldhatóság laboratóriumi vizsgálata

KRÁMER MIHÁLY

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete Trágyázási Osztály, Budapest

Az előző közleményemben [9] beszámoltam a hazai trágyázási gyakorlatban szereplő nyersfoszfátfeleségek fizikai tulajdonságainak vizsgálatáról. Főképpen a foszfátok fajlagos összes felületében mutatkoztak nagy különbségek. Míg a közvetlen felhasználásra számba jövő két nyersfoszfátfeleség (Hyper- és Cyklonfoszfát) fajlagos összes felülete viszonylag nagy ( $42-50\text{m}^2/\text{g}$ ), addig a szuperfoszfátgyártás alapanyagaként behozott kólafoszfát, még ha csak az elkülönített finom frakcióit vizsgáljuk is, egy nagyságrenddel kisebb ( $2-5\text{m}^2/\text{g}$ ) fajlagos összes felülettel rendelkezik.

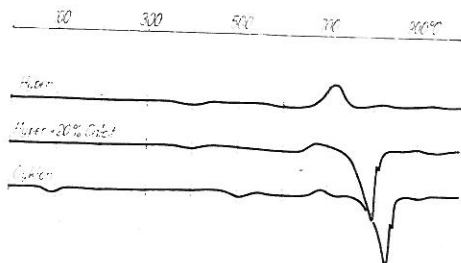
Mivel a foszfátműtrágyák laboratóriumi minősítésénél legáltalánosabban az oldhatóságot fogadják el mértékül, célszerűnek tartottam, hogy a fent említett nyersfoszfátfeleségeket így módon is megvizsgáljam.

A foszfátok oldószeres minősítésére többféle módszer használatos [6]. A műtrágyák hatóanyagtartalmának vizsgálatára előírt módszerek legtöbbje a vízben oldható foszforsav tartalmat állapítja meg, de emellett a citromsav-, illetve ammonitrát oldható foszforsavat is a növények számára felhasználhatónak tartják. A 20%-os citromsavat a kohászat melléktermékeként keletkező Thomas-salak vizsgálatára WAGNER [16] alkalmazta először. A nyersfoszfátok esetében is elsősorban ez az oldószér jött szóba. A nyersfoszfátok oldódását befolyásoló körülményeket többen is vizsgálták. 1933-ban megjelent részletes tanulmányukban D'ANS és munkatársai [2] foglalták össze ezeket a munkákat, az utóbbi évtizedben pedig GISIGER és PULVER [4], HOFMANN és MAGER [7], SCHEFFER és munkatársai [13], LASKE [10] és JENSEN [8] foglalkoztak részletesebben ezzel a kérdéssel. A sokirányú vizsgálat ellenére a kérdés még ma sincs lezárva és a nyersfoszfátok minősítésére nem rendelkezünk általánosan elfogadott módszerrel. Így a hazai gyakorlatban előforduló nyersfoszfátok laboratóriumi minősítését sem végezhettem el valamilyen szabvány módjára elismert előírás szerint. A számba jövő előírások körülményeit meg kellett vizsgálni és a vizsgálandó nyersfoszfátfeleségek adottságainak legmegfelelőbb eljárást kellett megválasztani.

#### Anyagok és módszerek

A vizsgált nyersfoszfátok közül GEIGER [3] nomenklaturáját követve az izraeli és a tuniszi foszfát karbonátfluorapatitot, a kólafoszfát fluorapatitot tartalmaz. Míg a tuniszi foszfátban a karbonát teljes egészében az apatitrácsba épült be, addig az izraeli foszfát az apatitrácsba épült karbonát ionokon kívül

járulékosan jelenlevő kalcit formájában is tartalmaz karbonát (és ezzel együtt kalcium) ionokat. Ezt mutatta ki MENCZEL [11] röntgenelemzéssel és ezt mutatja Stefanovits SILVERMAN és munkatársai nyomán [14] végzett DTA vizsgálat is. Az 1. ábrán látható görbék szerint a kalcitra jellemző hőfelvétel — amely az irodalommal jól egyezően 800—830 C° között jelentkezik, Hyperfoszfátnál nem volt tapasztalható, míg a Cyklonfoszfátnál igen határozottan látható. Ezek alapján a nyersfoszfátokban jelenlevő kalcium megoszlása az 1. táblázatban feltüntetettnek vehető.



1. ábra  
Hyper- és Cyklonfoszfát DTA elemzése (Stefanovits P. szerint)

A nyersfoszfátok savban való oldásának vizsgálatánál általában elfogadott [1], hogy 250 ml oldószerrel, szobahőmérsékleten ( $20 \pm 2$  C°) 30'-ig Wagner-féle rázógépen rázatjuk a vizsgálandó anyagot. Komplexonos oldásnál mol/100-os Komplexon III. oldattal dolgoztunk. Az oldathoz a 10,0 pH eléréséhez 1 literre 20 ml n NaOH-t adtunk. A rázatást JENSEN [8] szerint 60 percig (körkörös rázógépen) végeztük. A kirázásnál jól beváltak a félliteres, gumitömítéssel ellátott ásványvizes palackok. A rázási idő elteltével a kivonatot MN 619 G 1/4

1. táblázat

A vizsgált nyersfoszfátok kalciumtartalma és ennek megoszlása  
(Röntgen, ill. DTA elemzés alapján)

(1) Származási hely	(2) Elnevezés	Ca%			Ca/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
		(3) Összes	(4) Apatit- rácsban	(5) Járulékos	(3) Összes	(4) Apatit- rácsban
a) Észak- Afrika . . . . .	Hyperfoszfát	35	35	—	1,20	1,20
b) Izrael . . . . .	Cyklonfoszfát	37	28,7	8,3	1,76	1,37
c) Szovjetunió . .	Kólafoszfát	37,5	37,5	—	0,93	0,93

redős szűrőn leszűrtük, foszfortartalmát MUNK [12] által módosított vanadát-molibdát módszerrel megvizsgáltuk. Vizsgálataink szerint ilyen körülmények között a kivonószerben levő citromsav, hangyasav (2 mg/ml színes oldat), illetve Komplexon III. (2 mg/ml színes oldat) nem zavarnak. Egyes esetekben a komplexonos kivonat kalciumtartalmát is meghatároztuk GRAHAM és munkatársai [5] nyomán, de indikátorként fluoreszcint használva.

### Kísérleti rész

A Hyper-, Cyklon- és kólafoszfátok oldódásának összehasonlításánál a következő kérdéseket kellett tisztázni:

#### 1. Az oldószer megválasztása.

Az irodalomban a 20%-os citromsavon kívül jó eredménnyel használták fel (7, 10) a 20%-os hangyasavat is. JENSEN [8] pedig m/100 Komplexon III. oldattal tenyészedénykísérletekkel (jól megegyezően) minősített különböző eredetű és összetételű nyersfoszfátokat.

#### 2. Az oldószer/anyag aránya.

Wagner a Thomas-foszfát minősítésénél 500 ml 20%-os citromsavban 5,0 g foszfátot rázatott. Mivel a nyersfoszfátok összetétele (hatóanyagtartalma, mésztartalma stb.) széles határok között ingadozik, több szerző (idézi [2]) hangsúlyozza, hogy összehasonlítható eredményeket csak akkor kaphatunk, ha a vizsgálatra bemért foszfátok ugyanolyan mennyiségű foszfort tartalmaznak. LASKE [10] például 250 ml 20%-os hangyasavhoz 0,25 g  $P_2O_5$  tartalmú nyersfoszfát bemérését ajánlja, SCHEFFER és munkatársai [13] arra is rámutatnak, hogy a kemény és lágy foszfátok oldódása között nagyobb bemérésnél a különbségek jobban megmutatkoznak.

#### 3. A kalcit tartalom és az oldhatóság összefüggése.

A kalcit híg savakban könnyebben oldódik, mint a nyersfoszfátok, az oldószer kalciumionaktivitása pedig jelentősen befolyásolja az oldódó nyersfoszfátok mennyiségét. Míg növény jelenlétében — főképp erősebben savanyú talajokon — a növény a nyersfoszfátok kalcium tartalmát jól hasznosítja, az oldószer és foszfát minősítésénél — főképp szűkebb oldószer: anyag aránynál — a kalcium számottevő mennyiségben az oldatba jutva a foszfátok oldódását gátolhatja (ULRICH [15]). A kérdések tisztázására beállított kísérletek adatait a 2. ábrán foglalom össze.

A 2. ábrán látható, hogy az egyes oldószerekben a bemért foszfátok hány %-a oldódott a különböző beméréseknél ( $P_2O_5$  hatóanyagban számolva). Az oldhatóság az oldószer minőségétől és az anyag (helyesebben  $P_2O_5$ ): oldószer arányától erősen függ. A kólafoszfát minden esetben élesen elkülönül a foszforit típusú nyersfoszfátoktól. Legtöbb esetben a foszfát tartalmának még 20%-a sem oldódik. A Hyper- és Cyklonfoszfát értéke kis beméréseknél (tág oldószer: anyag aránynál) közelállónak mutatkozik. Így 250 ml hangyasavra 250 mg  $P_2O_5$ -t tartalmazó nyersfoszfátot bemérve (ilyen arányt javasol LASKE [10]) a Cyklonfoszfátból is 90% oldódik, míg ugyanilyen oldási aránynál a citromsav csak 52%-ot old. Ha — egyes szerzők javaslatát követve — a 250 ml oldószere bemért foszfát mennyiségét növeljük, a fentiek szerint (aktív fajlagos felület, Röntgen és DTA elemzés alapján) lényegében csak a járulékos kalcit tartalomban különböző két Földközi-tenger melléki foszfát oldhatóságában még nagyobb különbségek észlelhetők. A viszonylag szűk oldószer: anyag aránnyal dolgozó eredeti Wagner-féle módszernél például a Cyklonfoszfát oldódása 20%-os citromsavban alig valamivel jobb, mint a kólafoszfáté (12%—8%). A komplexonos

oldásnál az oldószer : anyag arány megválasztásánál mindenekelőtt azt kell meggondolni, hogy a vizsgálatnál felhasznált Komplexon mennyiség mennyi  $\text{Ca}^{++}$ -t képes megkötni. Ez 250 ml mol/100 Komplexon III-ról lévén szó 100 mg  $\text{Ca}^{++}$ -t jelent. A Laske által javasolt bemérésnél (250 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /250 mg oldószer) Cyklonfoszfátnál 450 mg  $\text{Ca}^{++}$ , Hyperfoszfátnál 216 mg  $\text{Ca}^{++}$ , kólafoszfátnál 168 mg  $\text{Ca}^{++}$  van jelen. Ezért a komplexonos foszfátrágya minősítésnél a Laske-szerintinél tágabb oldószer : anyag arányokat alkalmaztam és összehasonlítás-képpen a  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oldhatóságát is megállapítottuk. Amint a 2. ábrán látható, a nyersfoszfátok közötti különbségek itt is jól megmutatkoztak, a bemérés csökkentésével a  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  egyre jobban oldódik és 62,5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /250 ml hatóanyagot tartalmazó adag már teljesen oldatba megy. Ugyanennyi  $\text{P}_2\text{O}_5$ -t tartalmazó Hyperfoszfátból ekkor 54%, Cyklonfoszfátból 37%, kólafoszfátból 29% oldódik. A 2. ábrából az is kitűnik, hogy a bemérés változtatásával a komplexonos oldásnál nem jár együtt a Hyper- és Cyklonfoszfátok oldódása egymáshoz viszonyított arányának olyan éles eltolódása, mint a savanyú oldószerek esetében.

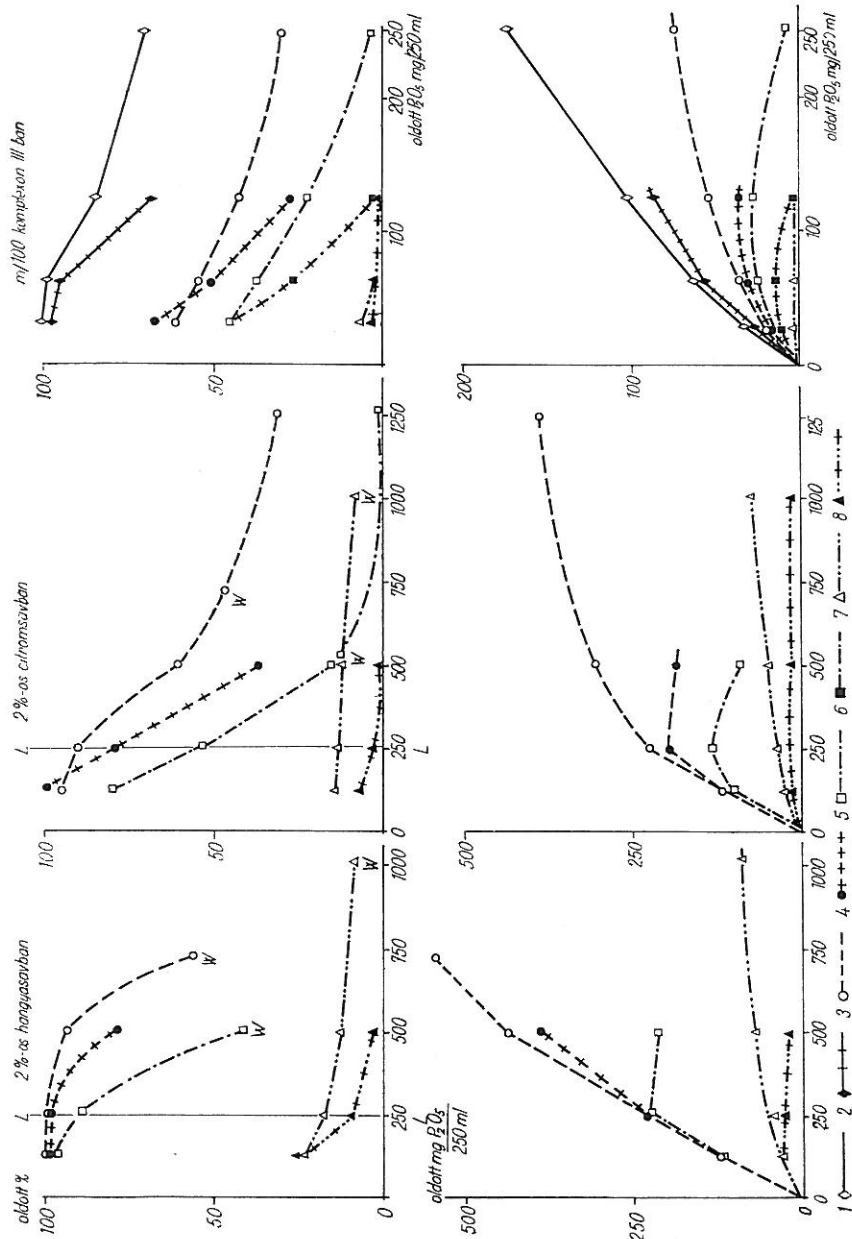
Mivel feltehető volt, hogy a Földközi-tenger melléki foszfátok oldódásában mutatkozó különbségek lényegében  $\text{CaCO}_3$  tartalmuk különbségére vezethetők vissza, olyan oldási kísérleteket is végeztem, amelyeknél a foszfátok mellett precipitált  $\text{CaCO}_3$ -t is mértünk be. Ennek mennyiségét úgy állapítottuk meg, hogy a foszfátok karbonáttartalma elérje a Cyklonfoszfát szintjét. A komplexonos oldásnál a Hyper- és Cyklonfoszfát közötti karbonát meghatározás alapján számított  $\text{CaCO}_3$  különbözetet adagoltam az egyes  $\text{P}_2\text{O}_5$  szinteknek megfelelően. Az ábrákon látható, hogy az irodalommal megegyezően a  $\text{CaCO}_3$  jelenléte a nyersfoszfátok oldhatóságát valóban csökkenti, és pedig ez a csökkenés annál nagyobb, minél enyhébb oldószerral dolgoztunk, illetve minél szűkebb oldószer : anyag arányt alkalmaztunk. Az ábrákból az is határozottan megállapítható, hogy a vizsgált nyersfoszfátok oldhatósága különböző marad akkor is, ha mésztartalmukat  $\text{CaCO}_3$  hozzáadásával az oldás előtt kiegyenlítettük.

A 2. ábrán a használt oldószereknél a bemért műtrágya foszfát mennyisége és a nyert oldat foszfáttartalma közötti összefüggést is ábrázoltam. A savas oldásnál akár természetes mésztartalmú, akár hozzáadott mész jelenlétében vizsgált nyersfoszfátoknál az oldat töménysége a Laske-szerinti oldószer : anyag arány határáig a bemérés növelésével emelkedik, ezen túl — főképp a Cyklonfoszfátnál — csökken. A komplexonos oldásnál 2000-es oldószer  $\text{P}_2\text{O}_5$  arányig (azaz 250 ml oldószere 125 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  tartalmú műtrágyát bemérve) nem okoz a vizsgált műtrágyák kalciumtartalma csökkenést a telített oldat foszfáttartalmában. Ha nincs a kalciumfoszfátokon kívül más könnyebben oldható kalciumvegyület jelen, úgy még viszonylag szűk oldószer : anyag aránynál sem érjük el egyik oldószernél sem a telített oldat állapotát.

### Az eredmények megbeszélése

A természetes foszfátok és a lényegében kémiailag egységes vegyületekből álló foszfor műtrágyák között a következő különbségek tehetők:

1. A természetes termékek különböző szemcseméretű és fajlagos aktív-felületű részecskék halmaza, a műtrágyák anyagi összetétele többnyire homogén.
2. A természetes termékek több különböző oldhatóságú vegyület elegyei, a műtrágyák anyagi összetétele megszabott.
3. A természetes foszfátok mellett az oldhatóságot többé-kevésbé befolyásoló egyéb anyagok is vannak a nyersfoszfát termékekben.



2. ábra  
 Különböző nyersfoszfátok oldódása 250 ml oldószerben rázatva. 1:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ , 3: Hyperfoszfát +  $\text{CaCO}_3$ , 4: Hyperfoszfát +  $\text{CaCO}_3$ , 5: Cyklonfoszfát, 6: Cyklonfoszfát +  $\text{CaCO}_3$ , 7: Kólafoszfát, 8: Kólafoszfát +  $\text{CaCO}_3$ .  
 L = Laske-szerinti  $\text{P}_2\text{O}_5$  per oldószer arány

Mindez magyarázza, hogy a nyersfoszfátok laboratóriumi oldószeres minősítése nehézségekbe ütközik. Nem elegendő általában azt megállapítani, hogy az egyik anyag citromsav oldhatósága jobb a másikénál, mert így csak durva különbségek tehetők. A vizsgálatainkban határozottan elkülöníthetők a Földközi-tengeri üledékes eredetű foszfátok a Kóla-félszigeti magmatikus eredetű foszfátoktól. A szénsavas mésztartalomban különböző két Földközi-tenger melléki foszfát értékre nézve az oldószeres minősítés nem ad egyértelmű választ. Míg a hangyasavas oldásnál elég tág, pl. a Laske-féle oldószer: anyag arányánál, a két foszfát azonos értékűnek bizonyult, addig citromsavas és a komplexonos oldásnál a  $\text{CaCO}_3$  tartalmú Cyklonfoszfát határozottan elmaradt a Hyperfoszfát mellett.

Már D'ANS és társai [2] összefoglalójában találhatunk utalásokat arra, hogy a  $\text{CaCO}_3$  jelenléte milyen nagymértékben befolyásolhatja a nyersfoszfátok oldódását. Ennek oka egyrészt az oldószer savanyúságának tompítása, másrészt — és ez a döntőbb — az oldatba kerülő Ca ionok oldódást fékező hatása. Így például az idézett szerzők 2,5 g Floridafoszfátot ( $\text{P}_2\text{O}_5$  tartalma 38,80%), ill. 2,5 g dikalciumfoszfátot ( $\text{P}_2\text{O}_5$  tartalma 42,70%) ráztak 250 ml 20%-os citromsavban. Ekkor az előbbi  $\text{P}_2\text{O}_5$  tartalmával 17, ill. 99%-a oldódott, míg 2,5 g  $\text{CaCO}_3$  jelenlétében csak 0,5, ill. 13%-a, ez azonban nem csupán a mész savközömbösítő hatásának tulajdonítható — mert, amint a szerzők rámutatnak a 2,5 g  $\text{CaCO}_3$ -al egyenértékű 3,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  jelenlétében már 1,6, illetve 46,70%-a oldódott a nyers-, illetve a dikalciumfoszfát P tartalmának. Ugyanígy vizsgálataink körülményei között is nem legfeljebb az oldószer savanyúságát 15—20%-ban csökkentő savközömbösítésnek, hanem az oldat  $\text{Ca} \cdot \cdot$  tartalma megkétszerezésének következménye a nyersfoszfátok oldhatóságának a csökkenése. A híg savak a nyersfoszfát mellett levő kalcitot teljesen feloldják, tehát az oldószeranyag: anyag arányt szűkítve — azaz nagyobb bemérésnél — egyre több  $\text{Ca} \cdot \cdot$  és egyre kevesebb kalciumfoszfát oldódhat. Erre mutatnak rá pl. SCHEFFER és munkatársai [13], ill. GISIGER és PULVER [4], amikor kiemelik, hogy kalciumsók oldatai pl. a kalciumlaktát oldatok csak igen tág oldószer: anyag arányánál alkalmasak a nyersfoszfátok oldószeres minősítésére. A citromsav és általában a meszet elsősorban oldatba vivő híg savak — mint Robertson már 1914-ben megállapította — „sablonosan alkalmazva inkább a meszet, mint a foszfátokat minősíti”. Éppen az oldatba jutott — nem kalciumfoszfátokból származó — kalcium zavaró hatásának kiküszöbölésére javasolják d'Ans és munkatársai „mindazoknak a járulékos anyagoknak az eltávolítását, amelyek a foszforsav »valódi mozgékonyságával« megállapítását az oldószer oldóképességének változtatásával zavarják.” SCHEFFER és munkatársai [13] anion és kationcserélőt tartalmazó vízzel rázták össze a minősítendő foszfátokat, a kationcserélő szerepe itt az oldatba kerülő kalciumionok megkötése.

A komplexonos oldás lényege is az oldatba került kalciumionok megkötése. Így tehát a nyersfoszfátok mellett levő kalciumvegyületek — hacsak a Komplexon nincs nagy feleslegben — szintén gátolják a kalciumfoszfát oldódását. Az egyes foszfátok  $\text{Ca}/\text{P}_2\text{O}_5$  arányát a komplexonos kivonatukban talált  $\text{Ca}/\text{P}_2\text{O}_5$  aránnyal összehasonlítva kiszámíthatjuk, hogy mennyivel több nem foszfátból származó  $\text{Ca} \cdot \cdot$  oldódik egy adott oldószer: anyag arányánál, mint kalciumfoszfát (lásd 2. táblázat).

A 2. táblázatból látható, hogy a jól oldódó foszfátoknál, illetve tág oldószer: anyag arányoknál a járulékos Ca vegyületek és a Ca-foszfátok közel azonos mértékben oldódnak, míg szűkebb arányoknál a foszfátot nem tartalmazó Ca-vegyületek oldódása kerül túlsúlyba. A viszonylag nehezen oldható Cyklonfoszfátnál ezek a vizsgált esetekben az elemzés pontosságának ( $\pm 10\%$ ) határán belül a fosz-

fát oldódásától függetlenül teljesen, míg a Hyperfoszfáthoz adott  $\text{CaCO}_3$ -nak csak 65–88%-a oldódott. Ugyanezt tapasztalta nyersfoszfátok komplexonos oldásánál JENSEN [8] is. Az ő vizsgálatai szerint 250 ml mol/100 Komplexonra jutó foszfát hatóanyag mennyiségét 67 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ -ről 268 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ -re emelve az oldatban a  $\text{Ca}/\text{P}_2\text{O}_5$  arány Hyperfoszfátnál 1,4-ről 1,6-ra nőtt, míg a 28%-os összes  $\text{P}_2\text{O}_5$  mellett 23,20%-os  $\text{CaCO}_3$ -t tartalmazó Kaala Djerda foszfátnál 1,6-ről 3-ra. Minél több járulékos Ca vegyület került a Komplexonnal érintkezésbe, annál inkább visszaszorult a viszonylag nehezen oldható kalciumfoszfátok oldódása.

2. táblázat

**$\text{Ca}/\text{P}_2\text{O}_5$  arány alakulása foszfátok mol/100 komplexonos oldatában**

Anyag	<sup>(1)</sup> 250 ml-re bémért		$\text{Ca}/\text{P}_2\text{O}_5$		<sup>(2)</sup> Oldódott mg	
	mg		<sup>(3)</sup> Foszfátban	<sup>(4)</sup> Oldatban	$\text{P}_2\text{O}_5$	<sup>(5)</sup> Nem foszfáthoz kötött Ca · ·
	$\text{P}_2\text{O}_5$	Ca (mint $\text{CaCO}_3$ )				
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	31	—	0,6	0,7	31	—
	62	—		0,6	62	—
	125	—		0,6	100	—
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ ..	31	12	1,3	0,7	31	3
	62	24		1,0	59	24
	125	48		1,0	86	48
Hyperfoszfát .....	31	—	1,3	1,0	20	—
	62	—		1,2	34	—
	125	—		1,3	49	—
Hyperfoszfát + $\text{CaCO}_3$ .....	31	12	1,3*	1,7	20	8
	62	24		1,9	32	19
	125	48		2,6	34	44
Cyklonfoszfát .....	31	12*	1,3*	2,3	13	13
	62	24*		2,5	23	28
	125	48*		3,3	27	54

\* A röntgenelemzés alapján számított járulékos Ca tartalom; ezt a  $\text{Ca}/\text{P}_2\text{O}_5$  arány számításánál levontam.

Az oldószeres minősítés tehát szemben a műtrágyákkal sem szerves savak, sem Komplexon oldat használatakor egy receptszerűen előírt oldószer anyag arányt alkalmazva nem megfelelő a kémiai összetételben és aktív felületben közel álló, mérszantalomban nagymértékben különböző nyersfoszfátok értékének megbízható elbírálására. A jelenlevő — nem foszfát — vegyületekből felszabaduló  $\text{Ca} \cdot \cdot$  ionok miatt az oldószer anyag aránytól erősen függ a Cyklonfoszfát oldhatósága. Az kétségtelen, hogy rövid időszakot — például egynyári növény tenyészidejét — véve figyelembe, a viszonylag több könnyebben oldható (szűk oldószer: anyag aránynál és kevésbé erélyes oldószerrel is oldható) foszfátot tartalmazó Hyperfoszfáttól várható hatás, de tartamhatást tekintve, főképpen erősebben savanyú talajokon és kalciumigényes növényeknél esetleg a Cyklonfoszfát is megfelelő foszfátrágya lehet. A vizsgálatok — amelyet a továbbiakban közlendő tenyészedenyékísérletek is megerősítenek — szerint a Laske által javasolt műtrá-



gya  $P_2O_5$  mg: 20%-os hangyasav ml = 1 : 1000 előírás szerint végzett oldás mellett (ez legkedvezőbb feltételek mellett várható tartamhatást jelzi) gyors és mérsékeltén savanyú talajokon várható hatást inkább a Jensen által alkalmazott műtrágya  $P_2O_5$  : mol/100 Komplexon III. = 1 : 2000 előírás szerint végzett oldással állapíthatjuk meg.

### Összefoglalás

Hyper-, Cyklon és kóla nyersfoszfátok oldhatóságát vizsgáltam különböző hatóanyag és oldószer arányok mellett 20%-os hangya, ill. citromsavban és n/100 Komplexon III.-ban. Az oldószeres minősítésnél a lágy és kemény foszfátok jól elkülönültek, a kalciumtartalomban nagymértékben különböző lágy foszfátok oldhatósága — éppen az oldatba kerülő kalciumionok zavaró hatása miatt erősen függött az oldószer : anyag aránytól. A Laske szerint végzett minősítés (vagyis 0,25 g  $P_2O_5$  tartalmú foszfát 250 ml 20%-os hangyasavban 30'-ig rázatva) mellett célszerű Jensen szerint is (0,125 g  $P_2O_5$  tartalmú foszfát 250 ml n/100 [NaOH-ra 0,02 n] Komplexon III.-al 1 órát rázatva) a közvetlen foszfát-trágyaként alkalmazandó nyersfoszfátok laboratóriumi vizsgálatát elvégezni. Míg Laske szerinti előírásnál a Hyper- és a Cyklonfoszfát tartalmának egyaránt több, mint 600%-a oldódott, Jensen szerint a Cyklonfoszfát-P oldhatósága fele volt a Hyperfoszfáténak. Ez a továbbiakban közlendő tenyészedénykísérletekkel összhangban arra mutat, hogy tartamhatásban a két Földközi-tenger melléki foszfát értéke közelálló, de gyors hatásban csak a Hyperfoszfáttól várható, hogy a feltárt foszfátokkal a versenyt felvegye.

*Érkezett: 1963. március 1.*

### Irodalom

- [1] BALLENEGGER, R. & DI GLÉRIA, J.: Talaj és trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1962.
- [2] D'ANS, J., POHLE, F. & SCHUPPE, W.: Über die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphate. Z. Pflernähr. Düng. **33**. 70—84. 1933.
- [3] GEIGER, TH.: Kennzeichnung einer Reihe technisch verwendeter Rohphosphate und deren Verhalten bei thermischer Behandlung. Schweiz. Min. u. Petrogr. Mitt. **30**. 201—218. 1950.
- [4] GISIGER, L. & PULVER, H.: Von Eigenschaften der Rohphosphate und ihrer Wirkung als Dünger. Agrochimica **3**. 165—189. 1959.
- [5] GRAHAM, H. G., McRIGHT, T. C. & FREDERICK, E. D.: Determination of calcium in phosphate materials by titration with EDTA in the presence of calcein indicator. J. Agr. Food Chem. **10**. 447—450. 1962.
- [6] JACOB, K. D. & HILL, W. L.: Laboratory evaluation of phosphate fertilizers. In PIERRE, W. H. & NORMAN, A. G.: Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. 299—346. Acad. Press. New York 1953.
- [7] HOFMANN, E. & MAGER, D.: Über die Löslichkeit der Phosphorsäure in Rohphosphaten. Z. Pflernähr. Düng. **62**. 262—264. 1953.
- [8] JENSEN, J.: Essais en pot avec différents engrais phosphates. Acta Agric. Scand. **10**. 1—16. 1960.
- [9] KRÁMER, M.: Adatok az észak-afrikai (Hyper) és izraeli (Cyklon) foszfátok műtrágyahatásáról. I. Szemcsefinomság és fajlagos felület vizsgálata. Agrochimica és Talajtan. **11**. 345—354. 1962.
- [10] LASKE, P.: Die Kennzeichnung der für Düngerzwecke brauchbaren Rohphosphate durch ihre relative Löslichkeit in Ameisen- und Weinsäure. Landw. Forsch. **10**. 114—117. 1957.
- [11] MENCZEL, G.: Röntgenographische Analyse von Rohphosphaten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **27**. 475—480. 1961.



- [12] MUNK, H.: Die Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Ammonicitratanzug nach Petermann. Landw. Forsch. **14**. Sh. 1—2. 1960.
- [13] SCHEFFER, F., KLOKE, A. & WITTKOPF, G.: Untersuchungen zur Bestimmung der wirksamen Phosphorsäure in Rohphosphaten unter Verwendung von Ionenaustauschern. Z. PflErnähr. Düng. **79**. 232—246. 1957.
- [14] SILVERMAN, S. R., FUYAT, R. K. & WEISER, J. D.: Quantitative determination of calcite associated with carbonatebearing apatites. Amer. Mineral. **37**. 211—222. 1952.
- [15] ULRICH, B.: Theoretische Betrachtungen zur Frage der Rohphosphatwirkung. Landw. Forsch. **12**. 30—36. 1959.
- [16] WAGNER, P.: Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. P. Parey, Berlin. 1903.

## Североафриканские (Гипер) и израильские (Циклон) фосфаты как фосфорные удобрения

### II Исследование растворимости в лабораторных условиях

М. КРАМЕР

Отдел удобрения Научно-исследовательского ин-та агрохимии и почвоведения А. Н. Венгрии, Будапешт

#### Резюме

Автор исследовал растворимость Гипер-, Циклон- и кола фосфатов в различных растворителях- в 2% муравьиной кислоте, лимонной кислоте и в п./100 концентрации комплексона III. Твердые и мягкие фосфаты хорошо отделялись, растворимость мягких фосфатов, различающихся между собой по содержанию кальцита, вследствие мешающего действия ионов кальция переходящего в раствор, зависла в большой степени от соотношения растворитель: растворяемое вещество. При оценке возможностей применения сырых фосфоритов в качестве фосфорных удобрений, кроме анализа по методу Ласке (фосфорит содержащий 0,25 гр.  $P_2O_5$  встряхивался в 250 п. в 2% муравьиной кислоте в течение 30 мин.), целесообразно применять так же и метод Дженсена (фосфорит содержащий 0,125 гр.  $P_2O_5$  встряхивался в 250 мл. комплексона III). При обработке по методу Ласке Гипер и Циклонфосфаты более чем на 60% растворялись, в то же время растворимость циклонфосфата по Дженсену была в половину меньше, чем у гиперфосфата. Эти данные хорошо согласуются с результатами вегетационных опытов, которые будут описаны в отдельной статье. Из вышеизложенного ясно, что продолжительный эффект этих двух средиземноморских фосфоритов почти одинаков, но быстрое действие, подобное действию переработанных фосфатов, ожидается только у гиперфосфатов.

Табл. 1. Содержание растворимого Са в изученных сырых фосфоритах и его распределение (на основании рентгеновских исследований и ДТА). (1) Место происхождения: а) Северная Африка, в) Израиль, с) СССР. (2) Наименование. (3) Общее. (4) В решетке апатита. (5) Побочное.

Табл. 2. Образование соотношения Са:  $P_2O_5$  в растворе комплексона III с концентрацией п./100. (1) Количество вещества в мг/250 мл. (2) растворитель в мг. (3) В фосфате (4) В растворе. (5) Кальций связанный не фосфатами. \* = побочное содержание кальция, вычисленное на основе данных рентгеновского анализа. При вычислении соотношения Са/ $P_2O_5$  фосфата эта величина вычиталась.

Рис. 1. ДТА гипер- и циклонфосфатов (по данным Штефановича).

Рис. 2. Растворимость различных сырых фосфоритов при встряхивании в 250 мл. растворителя. А) При растворении в 2% муравьиной кислоте, В) при растворении в 2% лимонной кислоте, С) при растворении в комплексоне III с концентрацией м/100. 1:  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O \cdot 2: CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaCO_3$ . 3: Гиперфосфат. 4: Гиперфосфат +  $CaCO_3$ . 5: Циклонфосфат. 6: Циклонфосфат +  $CaCO_3$ . 7: Кола фосфат. 8: Кола фосфат +  $CaCO_3$ . L = соотношение  $P_2O_5$ /растворитель по методу Леске. W = соотношение  $P_2O_5$ /растворитель по методу Вагнер.

## Données sur l'effet d'engrais des phosphates nordafricains (Hyper) et israéliens (Cyklon).

### II. Examen de la solubilité au laboratoire

M. KRÁMER

Institut des Recherches Pédologiques et Agrochimiques de l'Académie des Sciences Hongroise, Budapest

#### Résumé

Nous avons examiné la solubilité des phosphates bruts Hyper-, Cyklon- et Kola dans l'acide formique et, respectivement, dans l'acide citrique à 20% et dans du Komplexon III m/100, les phosphates moux et durs se sont bien différenciés sous l'effet des solvants, la solubilité des phosphates moux dont la teneur en calcite est fort variable dépend en haut degré du rapport solvant: engrais à cause de l'effet perturbateur des ions calcium entrant dans la solution.

En plus de la qualification selon Laske (phosphate contenant 0,25 g de  $P_2O_5$  dans 250 mg d'acide formique à 20%, agité pendant 30 minutes) il est utile, dans le cas des phosphates bruts destinés à être employés immédiatement, d'exécuter aussi l'essai selon Jensen (phosphate contenant 0,125 g de  $P_2O_5$  agité pendant une heure dans 250 ml d'une solution de Komplexon III m/100, 0,02 n envers NaOH). Tandis que, en procédant selon Laske, il s'est dissous également plus de 60% du phosphore des phosphates Hyper et Cyklon avec le procédé Jensen la solubilité du Cyklon-phosphate n'a été que la moitié de celle de l'Hyperphosphate. Cela montre en conformité avec les essais en vases, publiés ultérieurement, que quant à la durée de leur efficacité la valeur des deux engrais méditerranéens est proche, mais quant à un effet prompt l'on ne peut s'attendre qu'avec l'Hyperphosphate qu'il puisse entrer en concurrence avec les phosphates solubilisés.

*Tableau 1.* La teneur en calcium et sa répartition des phosphates bruts examinés (rayons X et analyse thermique différentielle). (1) Provenance. a) Afrique du Nord. b) Israel. c) URSS. (2) Dénomination. (3) Total. (4) En maille apatitique. (5) Accessoire.

*Tableau 2.* Configuration du rapport  $Ca/P_2O_5$  dans une solution de Komplexon à mol/100. (1) Quantité de phosphate en mg pour 250 ml de solution. (2) Quantité dissoute en meg. (3) Dans le phosphate. (4) En solution. (5) Ca non lié au phosphate  $x$  = teneur en Ca accessoire calculé d'après l'analyse aux rayons X, cette quantité a été déduite lors du calcul du rapport  $Ca/P_2O_5$  du phosphate.

*Figure 1.* Analyse thermique différentielle de l'Hyperphosphate et du Cyklonphosphate (selon P. Stefanovits).

*Figure 2.* Solubilité des différents phosphates bruts dans 250 ml de solvant, agité A) Acide formique à 20%. B) Acide citrique à 20%. C) En 100 ml de Komplexon III. 1.  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ; 2.  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaCO_3$ ; 3. Hyperphosphate; 4. Hyperphosphate +  $CaCO_3$ ; 5. Cyklonphosphate; 6. Cyklonphosphate +  $CaCO_3$ ; 7. Kolaphosphate; 8. Kolaphosphate +  $CaCO_3$ . L — rapport  $P_2O_5$ /solvant selon Laske. W — rapport  $P_2O_5$ /solvant selon Wagner.