

Notizie storiche sui concimi fosfatici*

L'elemento fosforo ($\gamma\omega\varsigma$ luce e $\gamma\acute{\epsilon}\rho\omicron$ porto) fu scoperto dal mercante Henning Brand nel 1669. Avendo questi appreso da un'opera alchimistica che nelle deiezioni liquide umane doveva trovarsi una sostanza capace di trasformare l'argento in oro, si dette a calcinare il residuo secco delle urine e una notte con suo grande stupore vide emanare dal collo della storta una luce strana e tetra, che chiamò « fuoco freddo ».

La presenza di fosforo nel regno minerale fu riscontrata nel 1786 nell'apatite da Werner (1750-1817) e nel 1787, da Martino Enrico Klaproth (1743-1817) e da Proust (1755-1826) nel « piombo verde » (Piromorfite).

E' a Carlo Guglielmo Scheele (1742-1786) che noi dobbiamo il metodo di estrazione del fosforo dalle ossa, nelle quali Gahn aveva già individuato il fosfato di calcio e il Margraff (1709-1782) nel 1746, l'anidride fosforica.

T. De Saussure in tutte le determinazioni analitiche effettuate sulle ceneri dei vegetali, aveva riscontrato che queste costantemente contenessero diversi elementi minerali, ma sulla loro funzione e sul loro contenuto nelle piante ebbe idee poco chiare.

Difatti, sottoponendo ad analisi alcune ceneri di abete, di cui parte proveniva dal Monte Breven, da terreno di origine granitica ed altre dal Monte La Salle, da terreno di origine calcarea, e avendo accertato nelle prime deficienza di potassio e relativa ricchezza di magnesio, mentre nelle seconde si aveva all'opposto una percentuale doppia di potassio e solo tracce di magnesio, concluse che: « i materiali che compongono le ceneri delle piante

(*) L'articolo del compianto Dr. Gaetano Jerna è stato gentilmente riveduto dal Prof. Valentino Morani, Direttore della Stazione chimico-agraria sperimentale di Roma.

non hanno durante la vita di queste, alcun ufficio e che per conseguenza la loro quantità e qualità è sempre in rapporto con la natura dei terreni e delle acque che in essi circolano ».

Successivamente nel 1804 il De Saussure, modificò la sua primitiva idea e assegnò al fosfato di calcio una funzione fondamentale: « le piante non possono vivere senza fosfato di calcio » ma non andò oltre.

E' merito dell'italiano Giuseppe Gautieri (1769-1833) di avere fin dal 1809 intuiva la funzione dell'anidride fosforica nella biologia della pianta « così ce lo dimostrano le analisi del frumento e di altri vegetabili, li quali contengono del fosfato o piuttosto fosfato di calce » e di avere per il primo consigliato poichè « la sua utilità pare dimostrata », la reintegrazione al terreno dell'anidride fosforica asportata con le colture, a mezzo di materie di origine organica (ossa) e minerale (apatiti).

Nel suo prospetto dei concimi egli comprende tra le « pietre » le apatiti amorfe o cristallizzate e tra i « concimi minerali misti » le ossa secche o bruciate, fresche, frante e macinate, che « potranno essere adoperate con verosimile profitto per la coltivazione dei vegetabili ».

L'impiego delle ossa macinate

Già fin dal 1780, pur non conoscendosi l'azione dell'anidride fosforica, le ossa degli animali, ridotte in polvere, venivano somministrate in Inghilterra come concime. Il primo impiego fu fatto nei dintorni di Sheffield, ove per la preparazione di impugnature di coltelli, si disponeva di notevoli quantità di trucioli e polvere d'ossa. Man mano l'uso si estese nelle contee di Lincoln, Nottingham e Clester.

Si deve a H. Davy, nel 1813, l'aver intuito che l'efficacia concimante delle ossa fosse in relazione al grado della loro finezza: « più esse sono divise, più potenti sono i loro effetti. La spesa di macinarle in un mulino, dovrebbe probabilmente compensarsi, accrescendosi la loro azione fertilizzante... La base delle ossa è costituita da sali terrosi, principalmente fosfato di calce, con un poco di carbonato di calcio e di fosfato di magnesio » (1).

A seguito di tale rilievo, una fabbrica per la macinatura delle ossa sorse a Hull, nella contea di York; i risultati conseguiti, im-

piegando ossa finamente macinate, furono così evidenti, soprattutto per la coltivazione dei cavoli, base dell'agricoltura di Norfolk, che ben presto non si reperirono più ossa sul mercato inglese, cosicchè si dovette ricorrere all'importazione dal continente.

In breve, altri stabilimenti si aggiunsero a quello di Hull e nel 1822 l'importazione inglese dall'Europa era di 300.000 quintali. Un giornale di Copenaghen del 1820, faceva ascendere il valore commerciale delle ossa dalla Danimarca dirette all'Inghilterra per tale anno, ad un milione di franchi.

La Germania, secondo Petermann, nel 1825 dal solo porto di Rostok inviò in Inghilterra ben 20.000 quintali di ossa.

Ma ben presto, per gli incettatori si presentarono serie difficoltà; l'offerta per la scarsità del prodotto si rarefaceva sempre più e allora alcuni di questi meno scrupolosi e più intraprendenti, passando sopra ai sentimentalismi, si dettero a raccogliere le ossa umane che numerosissime si trovavano nei campi di battaglia di Austerlitz, Lipsia, Waterloo, inoltrandole ad Hull e da qui alla Contea di York, ove venivano macinate e poi inviate per la vendita a Doncaster (2).

Gli incettatori spagnoli, non vollero essere di meno e si liberarono dalla enorme mole di ossa giacenti a *Corogne*, relitto della cavalleria inglese, ivi distrutta nel 1809.

Ben presto nacque in Inghilterra la *febbre per le ossa*; si rovistava da per tutto, si ipotecavano in anticipo quelle dei bovini viventi; accaparratori, società di raccolta e vendita si irradiavano e pullulavano in ogni luogo.

Fatta piazza pulita in Europa, si pensò all'America del Sud dove 5 milioni di bovini ogni anno si uccidevano per ricavarne solo le pelli. Velieri prima e piroscafi dopo, si dettero a questo nauseabondo trasporto.

Col progredire dell'industria superfosfatiera, non mancarono i capi ameni che giunsero financo a proporre di utilizzare le ossa dei cimiteri, sostenendo essere venuto il tempo di sfruttare una ricchezza che inoperosa rimaneva celata da quando il cristianesimo aveva soppresso le cremazioni.

Elie de Beaumont (1798-1874) fu appunto uno di questi; nel 1856 calcolò la quantità di fosfato tricalcico contenuto nei cimiteri e concluse che poteva ragguagliarsi ad uno strato di un Km² alto due metri (3).

L'inizio dell'impiego delle ossa macinate come concime negli altri paesi, almeno secondo le varie fonti che ne fanno menzione, è da ascrivere ai primi anni del 1800.

Per l'*Italia*, Filippo Re, fin dal 1810 accennava che nel Friuli si usassero le ossa per formare il letto caldo delle asparagiaie e consigliava di ridurle in minutissimi pezzi « o pestandole entro mortai, o forse con maggiore risparmio e celerità, ponendole a macinare sotto una mola » (4).

Per la *Germania* non si conosce l'epoca dell'inizio dell'uso delle ossa macinate; G. Friderich Ebner in un suo opuscolo del 1828 accenna che Friederich Kroop, capo minatore alle miniere di piombo di Solingen, nel 1802 impiegava già al posto del letame, la farina delle ossa disgrassate.

In *Francia* la prima applicazione risale al 1826 con la utilizzazione dei residui di lavorazione della fabbrica di oggetti d'osso di Thiery. Successivamente in Alsazia, sorse un'apposita industria per la macinatura delle ossa.

Secondo Dehérain (1830-1903) sembra che fin d'allora, con metodo empirico, si tentasse la mescolanza di 90 parti di ossa macinate con 10 parti di salnitro per provocarne la fermentazione.

L'impiego del nero animale

All'uso delle ossa macinate come concime, si unì ben presto quello del nero animale.

La produzione di questo prodotto, come è noto, è legata all'industria dello zucchero.

La coltura della canna da zucchero (chiamata allora canna di Persia o cannamela), fiorente dal IX secolo in Sicilia ed in Spagna nel XVI secolo, per la concorrenza della produzione delle colonie inglesi e francesi d'America, era andata gradatamente scomparendo, così da lasciare campo incontrastato di espansione in Europa alla produzione americana.

Il 21 novembre del 1806 Napoleone, padrone di gran parte d'Europa, decretava da Berlino il blocco continentale, chiudendo così l'importazione dei prodotti coloniali inglesi. Nonostante gli eserciti di doganieri, il contrabbando dello zucchero si estese enor-

memente; navi inglesi dall'Avana lo trasportavano in Svezia e da qui, a mezzo di altri vascelli, in Russia e dalla Russia, per via terra, si irradiava in ogni dove, raggiungendo prezzi proibitivi.

Già il chimico tedesco Andrea Sigismondo Margraff ricercando piante zuccherine erbacee (5), aveva trovato che la bietolarapa già nota nell'antichità si prestava bene per il suo ciclo annuale a poter essere sfruttata industrialmente come sorgente di zucchero e nel 1747 ne dava comunicazione all'Accademia di Berlino. La cosa fu stimata molto curiosa, ma non fu presa in considerazione.

Successivamente per merito di un allievo di Margraff, Carlo Archard (1754-1821) di Berlino, che aveva reso più economici i processi di estrazione del suo maestro, fu impiantato nel 1802 a Cuneru nella Bassa Slesia, il primo zuccherificio. In breve, altri ne sorsero in Francia e Napoleone il 25 marzo 1811, a seguito di un rapporto indirizzatogli dal Ministro dell'Interno Montaliret, ordinava che venissero coltivati in Francia 3.200 ettari a bietola e costruite 6 fabbriche governative (6).

Tra le sostanze decoloranti ricercate per la chiarificazione del succo di bietole, fu trovato come il meglio rispondente allo scopo, il *nero animale*.

A. Payen nel 1822, segnalava che tale nero dopo essere stato sfruttato, per il suo potere decolorante nella chiarificazione degli zuccheri, poteva impiegarsi con conseguente incremento notevole della produzione, come *fertilizzante*.

Appena tali risultati furono noti, gli enormi cumuli di nero animale, che si erano costituiti attorno alle raffinerie, vennero celermente smaltiti.

Nantes divenne il centro commerciale più importante: da Marsiglia, Orleans, Bordeaux, Parigi, Le Havre, Londra, Stettino, Amburgo, Rotterdam, Amsterdam, Lisbona, New York, Venezia, Conisberga, Riga e Pietroburgo, si inviavano a Nantes quantità notevoli di nero animale, così da raggiungere nelle vendite annuali, una media di 170.000 quintali, che nel 1855, al prezzo di franchi 14 (2 franchi al quintale solo pochi anni prima) alimentavano un movimento commerciale all'incirca di 2.300.000 di franchi.

Prime scoperte di fosfati minerali

Nel 1818 Pierre Berthier (1782-1861) aveva accertato in Francia nella zona del Passo di Calais, presso Wissant e al Capo Hève presso Havre, dei *noduli* di fosfato di calcio disseminati e misti a ghiaia.

Nel 1822 il Dr. William Buckland (1784-1856) in numerosi detriti animali (escrementi fossili) denominati *coproliti*, trovati nel Yorkshire e costituenti dei giacimenti, constatò un rilevante contenuto di fosfato di calcio e nel 1829 a seguito di nuove indagini poté annunciare alla Società geologica di Londra la scoperta di altri depositi nel Dorsetshire.

Diciannove anni dopo Acton e Nesbit segnalavano giacimenti nel Kent, Sussex, Surrey e nell'Isola di Wight.

A queste scoperte se ne aggiungevano altre in Spagna, nell'Estremadura, e in Francia, nei dipartimenti dell'Est.

L'utilizzazione delle fosforiti del Nord Africa ebbe inizio dopo il 1860.

Il primo superfosfato

L'asserzione di De Saussure che le piante non possono vivere senza fosforo, aveva lasciato indifferente la scienza umista di allora, tanto che il Fawtier ancora nel 1830 sosteneva che il fosfato di calcio non esercitava alcuna azione, stante che era « indistruttibile, insolubile e perciò non poteva servire come concime anche se messo in terreno umido e nelle immediate vicinanze delle radici ». La dottrina dell'alimentazione minerale di Liebig venne a svelare il mistero sulla funzione del fosfato di calcio e a indicare come l'attacco dell'acido solforico ne determinasse la solubilità nell'acqua.

Liebig difatti nel 1840 (7) nella sua « *Chimica applicata alla agricoltura e alla fisiologia* », consigliò il procedimento da seguire per rendere solubile l'anidride fosforica contenuta nella polvere di ossa: « il miglior mezzo di procedere è indubbiamente quello di ridurre le ossa in polvere fina e di lasciarle attaccare per qualche tempo con la metà del loro peso d'acido solforico diluito in 3/4 di acqua e di mescolare in seguito la pasta così formata, con

100 parti di acqua e di irrorare la terra prima dei lavori, con questo liquido acido». Inizialmente Liebig intendeva che i fosfati solubili venissero portati giù nel terreno, dalle acque meteoriche.

A seguito dei suggerimenti di Liebig il medico inglese James Murray (1788-1871) (8), passava alla parte applicativa e nel 1841 pubblicava presso Longmann & C. di Londra, un opuscolo avente per titolo « *Advice to Farmers* ». In esso informava di aver prodotto delle combinazioni costituite « principalmente di bifosfato di calce solubile, facendo agire l'acido solforico con le ossa macinate ».

Nella primavera 1832 — il 20 aprile — Sir Murray ottenne in Scozia il brevetto detto « Carta don » (9) per la dissoluzione del « fossil bone earth », ovvero per le apatiti e coproliti e ne iniziò la fabbricazione. La vendita fu affidata a due Case di Londra, Giffords & Linden, alla Strand e alla Evans, Dame Street; il composto era ceduto a sette sterline la tonnellata (2.240 libbre).

Contemporaneamente Sir Murray si premuniva, brevettando il suo procedimento il 23 maggio 1842 (10).

Dal brevetto registrato in Inghilterra appare per la prima volta la denominazione « superfosfato di calcio » (11).

Nello stesso giorno, 23 maggio 1842, venivano presentate nove domande che furono segnate dal n. 9352 al 9360. Quella di Murray l'ultima iscritta, porta il n. 9360; un'altra, presentata da Sir John Bennett Lawes (1814-1900) fu segnata al n. 9353 e porta il semplice titolo « Manure ». A pag. 2, linea 5, questi avanza un'audace premessa: « Whereas bones, bone sah, bone dust and other phosphoric substances have been heretofore employed as manure, but always, to the best of my Knowledge, in a chemically undecoposed state... ». Pur essendo nota in Inghilterra fin dal 1840 la « *Chimica Agricola* » di Liebig, il brevetto fu concesso (23 novembre 1842). Nel febbraio 1848 Lawes spontaneamente o meno, in un « *Disclaimer and Memorandum of Alteration* » alla pagina 4 e 5, linee 6-11, ammise: « I have discovered that the part of the Invention as described in the... Specification was not new... ». Nel novembre 1851 in un nuovo « *Disclaimer* », egli rinuncia alle tre domande di brevetto (12) precedenti e presenta una nuova formula di richiesta.

Le prime prove di Lawes con concime derivato dal trattamento delle ossa con l'acido solforico sono del 13 maggio 1842 ed

il suo primo annuncio per la vendita è del 1° luglio 1843. Occorre rilevare inoltre — come osserva M. Speter — che nella domanda di brevetto di Lawes non è fatto alcun cenno alla denominazione « superphosphate of lime », nè del metodo di preparazione, che fu reso noto nel 1844-1845 da un rapporto pubblicato nel *Journal of the Royal Agricultural Society of England* da John Hanam (13).

Sembra che il Lawes si sia accordato con il Murray e abbia acquistato il brevetto di questi.

Nel 1848, secondo Packard (14), per frenare il moltiplicarsi di altre fabbriche, Lawes intentò un famoso processo contro Purser, Batchetol ed altri ancora, sostenendo che la estensione del suo brevetto era riferibile non solo alle ossa, ceneri di ossa, polvere di ossa, ma anche alle altre sostanze come apatiti e fosfati in genere.

Ma in giudizio non la ebbe vinta!

La prima fabbrica di Lawes sorse a Barking, su umili principi e su mezzi modesti di fortuna; la produzione da 2 tonn. giornalieri del 1844 era passata a 100 nel 1861-1862; l'acido solforico, dapprima acquistato da terzi, fu successivamente prodotto da una fabbrica che in pochi anni contava un'attrezzatura di 20 camere di piombo.

Nel 1870 la produzione annuale delle fabbriche di Lawes era di 40.000 tonn. di superfosfato e quella di Barking, che occupava con gli annessi ben 40 ettari di superficie, era dotata di 43 camere di piombo, producenti 20.000 tonn. di acido solforico per anno.

Nel 1872 Lawes abbandonava l'attività industriale e vendeva le due fabbriche ad una Società per 15 milioni di lire (valore 1938).

Il beneficio netto delle due fabbriche si valutava a lire italiane 1.500.000 annue.

Il nome di Lawes divenne famoso oltre per la sua capacità di industriale, per le polemiche che sostenne con Liebig e per la Stazione che egli creò nelle sue terre di Rothamsted, presso Harpenden (vicino alla modesta tomba di Bacone da Verulamio) e destinata ad esperienze e ricerche sulle concimazioni, alle quali si dedicò egli stesso con molta passione e competenza. In seguito, per sua generosità, la Stazione fu donata allo Stato inglese unitamente ad un capitale di Lit. 2.500.000.

L'impiego dei superfosfati, in seguito ad altre scoperte di fosfati, avvenute nel 1854 nel Cambridgeshire, si era notevolmente accresciuto ed altre fabbriche erano sorte, così da raggiungere nel 1861 il numero di 581 e nel 1871 di ben 1210. Nel 1864 la produzione inglese di superfosfati di ossa e minerali si valutava a 300 mila tonnellate.

Il secondo paese a produrre superfosfato fu l'*Austria*, per opera della Ditta Stark, che nel 1845 a Kasnau e nel 1848 a Davidsthal, fondò due fabbriche le quali però nel 1868 dovettero smettere la lavorazione, per la concorrenza del « super » (15) inglese.

In *Germania* nel 1860, si contavano già undici fabbriche; nel 1878 il super prodotto ascendeva a 15.850 tonnellate.

Per la *Francia* la data d'inizio di fabbricazione del perfosfato è controversa: secondo C. H. Pluvinage (16) risalirebbe al 1850 per merito di Rohart.

L'asserzione del Pluvinage è in grande contrasto con quanto F. Rohart stesso (17) scriveva nel 1858: « en Angleterre, on a imaginé un procédé dont personne assurément ne voudra revendiquer l'invention. On attaque les nodules pluvrisés par l'acide sulfurique, et on obtient ainsi un phosphate acide, soluble dans l'eau en toutes proportions, et que l'on a affublé du nom ridicule de superphosphate de chaux. Il n'y a eu d'inventé là qu'un grand mot, absolument inutile, et un procédé qui n'a pas le sens commun. Prouvons-le. Dépenser 100 Kg. d'acide sulfurique à 66 Bè, soit une valeur de 20 francs, pour obtenir en réalité 157 Kil. 400 de plâtre qui valent 80 centimes, c'est une singulière manière d'entendre et de pratiquer l'économie industrielle, et d'arriver à produire le phosphate de chaux a bas prix. Qui payera cette dépense inutile? ».

S. N. Gray (18) invece fissa il 1855-56 forse attribuibile alla data del brevetto Tardy (19); noi abbiamo dubbi anche su questa data, in considerazione del testo qui riportato e redatto nel 1864 da una commissione di inchiesta, nominata da Napoleone III: « La commissione sa che l'uso del superfosfato in Inghilterra si è talmente generalizzato che la sua fabbricazione ha dato origine a officine speciali, munite di camere di piombo, il cui acido è esclusivamente impiegato a tale lavoro.

Infine in *Italia* la produzione industriale del perfosfato ha avuto inizio con relativo ritardo.

A. Funaro (20) fissa al 1870 l'installazione delle prime due fabbriche di super, presumibilmente in Lombardia. Nel 1894 se ne contavano 23 in attività, con una produzione complessiva di tonn. 77.050 per un valore di L. 3.348.000.

L'industria italiana del perfosfato prese sviluppo ancor maggiore negli ultimi anni del secolo, non riuscendo tuttavia a soddisfare la domanda, onde le importazioni di fosfati dall'estero non scemavano. Nel 1898 in 50 fabbriche la produzione salì a tonn. 180.000 per un valore di circa 15 milioni di lire, mentre quella mondiale era aumentata a 4.240.000 tonnellate e in Italia s'importavano (nel 1899) 18.000 tonnellate accanto a circa 50.000 tonn. di scorie, in prevalenze provenienti dalla Germania e che solo in modeste quantità erano prodotte in Italia.

Gaetano Jerna

NOTE

(1) DAVY H., *Elementi di Chimica Agraria*, trad. A. Targioni Tozzetti, Firenze, G. Piatti 1815.

(2) FAWTIER L., C. 1830.

(3) Ecco il calcolo seguito: le ossa che costituiscono il 53% del peso di un adulto, contengono Kg. 2,44 all'incirca di fosfato tribasico; a questo si devono aggiungere Kg. 0,86 che trovasi nei tessuti cornei: un totale così di Kg. 3,30. Per i ragazzi mediamente ammise Kg. 2 di fosfato. Poichè la popolazione vissuta dall'era cristiana fino al 18° secolo la considerava di 1 miliardo, ne veniva fuori quel Km.² alto due metri di fosfati.

(4) L'Autore per agevolare l'ulteriore affinamento, credeva vantaggiosa la mescolanza con « calcina viva ». RE F., *Saggio de' letami e delle altre sostanze adoperate in Italia per migliorare i terreni e come profittarne*, Mira, Tip. Letteraria, 1810.

(5) Si estraeva già lo zucchero da piante arboree, come l'acero.

(6) Anche in Italia non erano mancate le ricerche per una produzione di zucchero indigeno.

BUCCI di Torino nel 1791 e il Marchese GIACOMO SARDINI di Lucca nel 1792, estraevano già dall'uva un giulebbe che sostituiva lo zucchero in svariati usi. Nel 1794 il Sardini ne perfezionò l'estrazione ed in una comunicazione fatta il 2 aprile ai Georgofili, dichiarava di aver ottenuto, neutralizzando l'acidità del mosto e liberando questo dalle sostanze alluminoidi, prima della concentrazione, mediante una purificazione a base di argilla, di acqua di calce e chiaro d'uovo, « la formazione di concrezioni zuccherine le quali non erano se non un vero zucchero ».

Sempre nello stesso anno, 1794, il prof. GIUSTINI di Firenze riusciva a preparare zucchero di uva in pani, che presentò al Gran Duca Leopoldo. (Da BORGHINO G. C., *Cenni storico-critici sulle origini dell'industria dello zucchero in Italia*, Zanichelli, Bologna, 1910).

(7) Secondo recenti ricerche, risulta che nel 1835 il tedesco GOTTHOLD ESCHER, direttore della scuola evangelica di Brünn e anche membro corrispondente della Società di Mineralogia di Jena, in una sua lettera datata del 15 maggio 1835, pubblicata nelle « *Comunicazioni della Società Agricola di Brünn* », raccomandava

la dissoluzione chimica della polvere d'ossa con l'aiuto di acidi « a buon costo » e non troppo concentrati. Sembra però assodato che LIEBIG ignorasse del tutto la scoperta dell'Escher e che l'idea di quest'ultimo sia rimasta senza alcun seguito.

Occorre tener presente che la dissoluzione delle ossa con acido solforico per cavarne acido fosforico per fini scientifici, tecnici e medicinali era già nota. Sembra che nel 1733 sia stato lo ZIMMERMANN a trattare per primo le ossa con l'acido solforico.

(8) MURRAY I., nacque a Londonderry (Irlanda) nel 1788 e studiò medicina all'Università di Edimburgo e a Dublino conseguendo la laurea nel 1807.

Dal 1822 si dedicò anche allo studio della chimica (allora non esisteva quella agraria), convinto che le piante essendo esseri vitali e quindi sottomesse alle leggi della biologia (movimento della linfa, respirazione, alimentazione), potessero dalle dottrine della medicina trarre vantaggio.

In tale periodo Murray intraprese alcune prove sperimentali di concimazione, preparando una combinazione di vari silicati di carbonato di magnesio e usto, di bicarbonato di potassio e di sodio ed altri ingredienti ai quali aggiungeva acido fosforico di recupero dalla produzione di fosfato di sodio.

Nel 1841 iniziò la preparazione di fosfato bicalcico facendo digerire l'acido solforico con ceneri di ossa. Nell'estate di tale anno, il governatore WRIGLEY ammirato dai risultati conseguiti, volle che si iniziassero presso lo stabilimento orticolo della casa Richmond a Dublino, alcune prove in vaso; furono impiegate fra l'altra una libbra di fosfato bicalcico in dieci galloni d'acqua (prova n. 8); una libbra di fosfato di potassio (prova n. 9) ed una libbra di fosfato di sodio (prova n. 10).

Nella primavera del 1842, il MURRAY trattò le coproliti in luogo della polvere d'ossa, con l'acido solforico.

Allo scopo di garantire ai coltivatori la purezza del prodotto e per evitare la comparsa di prodotti simili inutili e dannosi, MURRAY in data 23 maggio 1842 chiedeva il brevetto che gli fu accordato il 18 novembre dello stesso anno per un prodotto da lui denominato *superfosfato di calcio*.

Da un rapporto del « *Leinster Express* » del 22 ottobre 1842, si apprende che la produzione del MURRAY in tale anno si era quadruplicata in confronto a quella dell'anno precedente.

Sir J. MURRAY fu membro attivo della Reale Società Agricola d'Inghilterra e d'Irlanda e seguì costantemente i problemi tecnici dell'agricoltura; morì all'età di 84 anni nel 1871.

(9) I brevetti vennero iscritti nel « *Registrum Magni Sigilli Commissiones Carta Adjud.* », nel Libro XXXII, foglio 252, N. 292.

(10) Ecco il testo della patente N. 9360, A.D. 1842 richiesta il 23 maggio e rilasciata dall'Ufficio Brevetti d'Inghilterra il 18 novembre 1842.

Sir JAMES MURRAY, Dublin, Knight and Doctor of medicine:

« Compound, or Compost, or Combination, prepared by an improved Method of Combining various Materials in a Manner not hitherto in Use for the Purpose of Manure ». A pag. 2 linea 34:

« First I mix any suitable quantity of the mineral called *apatite*, or asparagus stone, or native phosphate or phosphorite of lime, or fossil bone earth with an equal weight of common or cheapest sulphuric acid, or any other acids. This paste or mixture is well agitated in an earthen vessel during two, or three days, and is then intimately incorporated with one, two, or more of the absolent substances above enumerated, in sufficient quantity to convert this acidulous phosphoric mixture into a compost, which I call phosphoric compound or powder. In this process, although I specify the phosphoric acid and the *superphosphate of lime* thus produced from the mineral of phosphate of lime or *apatite*, which phosphoric acid and phosphate are well adapted for my compound, and are now first applied by me to such purpose, yet I do not restrict the process to the use of this mineral phosphate, in as much as any phosphoric acid and superphosphate of lime, however obtained, will equally answer the purpose ».

Per « absolent substances » si intendono le ceneri, la terra o altro materiale assorbente di liquidi. (Riportata da MAX SPETER, *Superphosphate*, pag. 81, N. 4, 1932).

(11) Il nome «superphosphate» compare in uno scritto del medico inglese PEARSON nel 1797: «It Was... Scheel who discovered, that the urine of healthy persons contains *superphosphate* or *acidulous phosphate* or *acidulous phosphate of Lime*». Da PHILOS, *Transact*, Parte I, pag. 17, 1798.

(12) La prima, riguardante la dissoluzione di fosfati in acido solforico, la seconda inerente la combinazione del prodotto con alcali ecc., la terza riguardante la combinazione con acido silicico (procedimenti già compresi nel brevetto Murray).

(13) Calcined bones are to be reduced by grinding to a very fine powder, and placed in an iron pan with an equal weight of water (a cast iron trough, such are sold for holding water for cattle, will do); a man with a spade must mix the bone with water until every portion is wet: while the man is stirring, an assistant empties at once into the pan sulphuric acid, 60 parts by weight to every 100 parts of bone; the acid is poured at once, and not in a thin stream, as commonly recommended; the stirring is continued for about three minutes, and the material is then thrown out. With four common farm-labourers and two pans, I have mixed 2 Tons in one day...».

(14) PACKARD W.G.T., «*Superphosphate*», 1937.

(15) Abbreviativo di superfosfato.

(16) PLUVINAGE C.H., *Industrie et commerce des engrais*, Paris, J. B. Baillière et fils, 1937, pag. 94.

(17) ROHART F., *Guide de la Fabrication Economique des Engrais ecc.*, Librairie scientifique-industrielle de Lacroix et Baudry, Paris, 1858, pagg. 425.

(18) GRAY A.N., *Phosphates and superphosphates*, Aldwych House, Aldwyog, W.C. 2, London, 1930.

(19) ROHART F., op. cit.

(20) FUNARO A., *I Concimi*, Hoepli, Milano, 1894.