

Verslag eener in den zomer van 1908 gemaakte studiereis naar Duitschland

DOOR

Dr. D. J. HISSINK.

Donderdagochtend, 18 Juni 1908 vertrokken, arriveerde ik dien avond te Berlijn en bracht den 19den en 20sten Juni door op het Laboratorium für Bodenkunde der Königl.-Preuss. Geol. Landesanstalt, chef R. Gans.

Dit laboratorium dient voor het onderzoek van bodemmonsters, zoowel uit een landbouwkundig als uit een aardkundig oogpunt.

Het doel van het bezoek was tweeledig. In de eerste plaats wilde ik mij op de hoogte stellen van de wijze van werken aan dit laboratorium. Hoofdzakelijk hadden echter de volgende motieven tot dit bezoek geleid:

In den zomer van het jaar 1906 werden door mij talrijke proeven aangezet, ten einde den invloed van verschillende zoutoplossingen op het doorlatingsvermogen van den bodem na te gaan ¹⁾.

Hierbij deed zich een groot verschil voor tusschen calcium, (magnesium), ammonium, kalium en natriumzouten. Eene geheel bevredigende verklaring der waargenomen verschijnselen werd niet gevonden. Wel werd uiteengezet, dat deze niet alleen in physische richting moest worden gezocht, maar dat ook de veranderingen, welke het zeolitische materiaal in den bodem ondergaat, van groote beteekenis waren. Vooral de onderzoekingen

¹⁾ Eene voordracht over dit onderzoek werd gehouden in de vergadering van het Genootschap ter bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam, Sectie voor Natuurkunde, op Vrijdag 14 December 1906 (zie Werken van het Genootschap, Tweede Serie, Deel VI, Aflevering I, blz. 8). Ter verklaring van de proeven, geëxposeerd op de Landbouwtentoonstelling te 's-Gravenhage (September 1907) verscheen eene korte mededeeling over dit onderwerp.

van G a n s ²⁾ over de samenstelling der zeoliten konden in dezen worden benut.

Het komt mij voor, dat het verdere onderzoek op dit gebied in de eerste plaats dient te worden uitgevoerd met zeolitisches materiaal zelf. De vele pogingen om dit uit den bodem te isoleeren, hebben tot nu toe steeds gefaald. Door G a n s zijn echter kunstmatig verbindingen bereid, die in chemisch opzicht dezelfde eigenschappen vertoonen als de zeolitische bodemverbindingen en als de in de natuur voorkomende gekristalliseerde zeoliten. Ze bezitten verder het groote voordeel van korrelig en gemakkelijk doorlatend te zijn. Hoofddoel van mijn bezoek nu was, de bereiding dezer kunstmatige zeoliten te leeren kennen. Deze bereiding werd als volgt in het laboratorium van G a n s uitgevoerd: 1,8 gram kaolien ³⁾, 4,3 gram kaliveldspaat en 8,2 gram water-vrij natriumcarbonaat worden goed gemengd, met water bevochtigd om ontmenging te voorkomen, eerst op een Bunsenschen brander voorgewarmd en ten slotte verhit op de blaasvlam. Na beëindiging der koolzuurontwikkeling wordt de massa nog eenige minuten gesmolten gehouden. De smelt wordt snel afgekoeld, door den gastoevoer af te draaien, zoodat alleen de lucht onder langs de kroes blaast, totdat deze niet meer roodgloeiend is. Daarna wordt de kroes in koud water geplaatst ⁴⁾. De gestolten smelt wordt fijngestampt tot betrekkelijk kleine stukken en in water gedaan. Gedurende de hydratiseering, waarbij de oorspronkelijk doorzichtige massa ondoorzichtig wordt, gaan kali en natron in oplossing. Hetgeen ten slotte achterblijft bevat op 1 molecule Al_2O_3 , 1 molecule Na_2O en ongeveer 2,3 moleculen SiO_2 en bestaat voor ongeveer $\frac{1}{4}$ uit water. De procentische samenstelling is: SiO_2 —34,00 pCt.; Al_2O_3 —25,00 pCt.; Na_2O —14,75 pCt.; H_2O —25,40 pCt.

Volgens dit principe worden thans deze aluminaatsilikaten technisch bereid en in den handel gebracht door de firma J. D. R i e d e l, Akt. Ges., Berlijn, onder den naam van permutieten. De naam duidt reeds hun voornaamste eigenschap aan. Natrium-aluminaatsilikaat (natriumpermutiet) neemt uit eene oplossing calcium, magnesium, ammonium, kalium en andere basen op en staat natrium af. Heeft zich bijvoorbeeld calciumpermutiet gevormd, dan kan deze op zijn beurt weer uit eene oplossing van bijvoorbeeld ammoniumchloride het ammonium vastleggen, calcium afstaan en overgaan in een ammoniumpermutiet.

²⁾ Zeolithe und ähnliche Verbindungen, ihre Konstitution und Bedeutung für Technik und Landwirtschaft von Herrn R. G a n s in Berlin, Jahrbuch der Königl. Preuss. Geologischen Landesanstalt für 1905, Band XXVI; en Konstitution der Zeolithe, ihre Herstellung und technische Verwendung, id, Band XXVII.

³⁾ Het is niet onverschillig, welke kaolien men gebruikt. G a n s werkt met kaolien van de Amberger Kaolinwerke, G. M. H., Amberg (Bayern), Qualität A, kostende per 10000 kilogram 275 Mark, franco Berlijn.

⁴⁾ Bij langzame afkoeling der smelt ontstaat eene ondoorzichtige massa met andere eigenschappen. Een juist inzicht in de hier plaats grijpende processen ontbreekt tot heden.

Met den heer Grans werden nu de volgende proeven genomen, waaruit het groote nut van de door hem gedane vinding voor de techniek blijkt.

Hard water (kalkrijk) gefiltreerd door natriumpermutiet werd kalkvrij. Een kilogram permutiet ⁵⁾ met 14,75 pCt. Na_2O is in staat 500 liter water van 20 duitsche hardheidsgraden van kalk en magnesia te bevrijden, wanneer aangenomen wordt dat slechts $\frac{1}{4}$ van het aanwezige Na_2O tegen CaO wordt ingewisseld. Op weinig kostbare wijze is het nu mogelijk de lastige ketelsteen-vorming tegen te gaan. Bij de firma Riedel was ik in de gelegenheid eene permutietinstallatie in werking te zien ⁶⁾.

Mangaanhoudend water werd door een kalkpermutiet volkomen van mangaan bevrijd ⁷⁾.

Bariumpermutiet, behandeld met eene oplossing van ammoniumsulfaat, slorpt dit zout geheel op. Er vormt zich ammoniumpermutiet, terwijl het vrijkomende Ba met SO_4 het onoplosbare BaSO_4 vormt. Op dezelfde wijze ware bijvoorbeeld eene keukenzoutoplossing door een zilverpermutiet keukenzoutvrij te maken. Ten slotte zij hier nog aan toegevoegd, dat de permutieten in de suikerfabrikage een ruim veld van toepassing kunnen vinden ⁸⁾.

De suiker, in de melasse voorhanden, kan door de aanwezige kali- en natronzouten niet uitkristalliseeren. Reeds Rümpler stelde voor de uitwisselende kracht der zeoliten te benutten om kalium en natrium te vervangen door calcium. Tot eene practische toepassing kwam het niet, omdat het materiaal van Rümpler te moeilijk doorlatend was. Dit bezwaar bezitten de permutieten van Grans niet.

Ik hoop binnen niet al te langen tijd in de gelegenheid te zijn eene uitvoeriger verhandeling te publiceeren over de beteekenis der zeoliten in landbouw en techniek.

Den 22sten Juni vertrok ik naar Koningsbergen, waar ik bleef tot 12 Juli. Ik was hier hoofdzakelijk werkzaam aan het Landbouwkundig Instituut der Universiteit onder prof. Mitscherlich, ten einde eene studie te maken van de methode, welke aldaar met betrekking tot het scheikundig bodemonderzoek wordt gevolgd. De volgende motieven hadden tot dit bezoek geleid.

Het scheikundig bodemonderzoek kan in de eerste plaats ten doel hebben het karakter van eene grondsoort vast te stellen.

⁵⁾ De prijs is per kilogram, exclusief emballage en vracht, 2 Mark; bij 1000 kilogram 1,50 Mark per kilogram. Volgens eene mededeeling levert de firma Riedel echter permutiet alleen gelijktijdig met een filter af.

⁶⁾ Zie de voordracht van A. Feldhoff in het Centralblatt für die Zuckerindustrie, XV, n^o. 49.

⁷⁾ Chemiker Zeitung, 1907, n^o. 28, Reinigung des Trinkwassers von Mangan; Gesundheits-Ingenieur, n^o. 34 van 22 Augustus 1908.

⁸⁾ Ein neues Reinigungsverfahren für Zuckersäfte, Centralblatt für die Zuckerindustrie, XV, n^o. 21.

De vele en belangrijke bodemonderzoekingen door van Bemelen uitgevoerd en evenzoo de onderzoekingen van Gans⁹⁾ bewegen zich hoofdzakelijk in deze richting.

In de tweede plaats kan de vraag gesteld worden, welke de behoefte van den bodem is aan plantenvoedingsstoffen. Ten einde dit te bepalen ving men aan den bodem met sterke zuren uit te trekken, doch zag al weldra in, dat hierdoor veel meer in oplossing ging, dan gedurende een reeks van jaren voor de planten in aanmerking kon komen. Toch heeft ook dit onderzoek zijne waarde, wanneer men bedenkt, dat in het algemeen slechts daar vele voor de plant assimileerbare stoffen in den bodem aanwezig zullen zijn, waar zich vele moeilijk oplosbare stoffen bevinden.

Maar toegegeven moet worden, dat de extractie van den bodem met sterke zuren niet leert kennen die stoffen, welke direct voor de plant opneembaar zijn of althans gedurende eene vegetatieperiode daarvoor in aanmerking komen. En toch is de kennis van dit bedrag van groot belang voor de praktijk. Een inzicht in de hoeveelheid voor de plant direct beschikbare stoffen kan verkregen worden door eene vegetatie- of door eene bemestingsproef, zoo noodig gepaard gaande met eene analyse van de geoogste planten. Maar aangezien deze methode tijdrovend en omslachtig is en hare resultaten bovendien dikwerf twijfelachtige waarde bezitten, ziet men de laatste 25 jaar telkens weer pogingen aangewend om langs den weg van het scheikundig bodemonderzoek tot een bevredigend antwoord te geraken.

Het was in de eerste plaats Djer, die in 1894 door zijn voorstel om den bodem bij gewone temperatuur met eene één procentige oplossing van citroenzuur te extraheeren, de richting aangaf, waarin gezocht moest worden. Djer kwam tot dit idee, omdat het zuur, dat de wortel bevat, volgens een onderzoek, dat zich over 100 planten van 20 verschillende soorten uitstreckte, gemiddeld ongeveer van die sterkte bleek te zijn.

Het voorstel van Djer heeft in zooverre ingang gevonden, dat menig bodemonderzoeker na hem met verdunde zuren ging werken. Doch terwijl vroeger althans eensgezindheid op dit gebied heerschte en onderling vergelijkbare cijfers werden verkregen, had weldra ieder als het ware zijn eigen zuur. Men kan, om slechts de voornaamste te noemen, eene keuze doen uit de volgende collectie: 2 pCt. en 1 pCt. citroenzuur, $\frac{1}{6}$ normaal zoutzuur, 1 pCt. azijnzuur, 1 pCt. zoutzuur, koolzuurhoudend water, zeer verdund salpeterzuur, enz.

Bij de moeilijkheid van de keuze van het zuur voegt zich nog deze, dat de methode van onderzoek tot op duizendste procenten nauwkeurig moet zijn, hetwelk uit de volgende redeneering kan

⁹⁾ Die Bedeutung der Nährstoffanalyse in agronomischer und geognostischer Hinsicht, von Herrn R. Gans in Berlin. Sonderabdruck aus dem Jahrbuch der Königl. Preuss. Geologischen Landesanstalt und Bergakademie für 1902, Band XXIII, Heft I.

blijken. Wanneer eene aarde in eene langdurige vegetatieperiode van eene voedingsstof veel verliest, dan is deze hoeveelheid toch zelden grooter dan 100 K.G. per H.A. De gezamenlijke aarde van zoo'n akker weegt tot eene diepte, waarop de wortel nog functioneert, ten minste 3 millioen K.G., dat is dus ongeveer 30.000 maal zooveel. Hieruit volgt dat eene bodemanalyse, die ten doel heeft zulke kleine hoeveelheden, die voor de plantenvoeding nog in aanmerking komen, aan te wijzen, in ieder geval tot op nog kleinere hoeveelheden dan duizendste procenten nauwkeurig moet zijn.

In den laatsten tijd heeft prof. Mitscherlich zich met dit vraagstuk bezig gehouden. Hij gaat daarbij uit van de meening, dat de plantenwortels de voedingsstoffen uit den bodem door diffusie opnemen en voor de opname derhalve alleen in aanmerking komen die verbindingen, welke in het koolzuurhoudend grondwater oplosbaar zijn. Wel is waar erkent Mitscherlich de mogelijkheid, dat de plantenwortels nog andere zuren uitscheiden, die oplossend kunnen werken, maar het hoofdproduct is toch koolzuur. En het onderscheid in oplossend vermogen tusschen de wortels van verschillende planten kan worden toegeschreven aan het verschil in koolzuurafscheiding, terwijl het verschil in wortelsysteem ongetwijfeld mede een rol speelt.

Mitscherlich meent derhalve, dat met koolzuurhoudend water moet worden geëxtraheerd.

In het bovenstaande is zoo beknopt mogelijk weergegeven de beteekenis van het scheikundig bodemonderzoek in het algemeen en in het bijzonder van de methode Mitscherlich. In eene volgende publicatie¹⁰⁾ zal dit onderwerp uitvoerig worden behandeld.

De methode Mitscherlich is gepubliceerd in de Landw. Jahrbücher van 1907. Het kwam mij voor, dat het zonder twijfel de moeite waard zou zijn deze methode in studie te nemen. In de bedoelde publicatie wijst Mitscherlich er echter op, dat de technische zijde der methode vele moeilijkheden biedt. Het was derhalve zeer wenschelijk om de methode onder leiding van Mitscherlich zelf te leeren toepassen. Uitgaande van deze overwegingen werd machtiging gevraagd en verkregen tot het maken eener studiereis naar Koningsbergen.

De methode Mitscherlich.

Mitscherlich bepaalt de in koolzuurhoudend water oplosbare bodembestanddeelen. Deze oplosbaarheid is eene functie van den tijd, van het koolzuurgehalte van het water, van de hoeveel-

¹⁰⁾ Zie deze Mededeelingen n^o. VI, blz. 17.

heid water en van de temperatuur, zoodat de invloed van deze vier factoren op hetgeen in oplossing gaat, diende te worden nagegaan. Nadat dit geschied was, werd de methode als volgt vastgesteld.

1. Bereiding van het bodemextract.

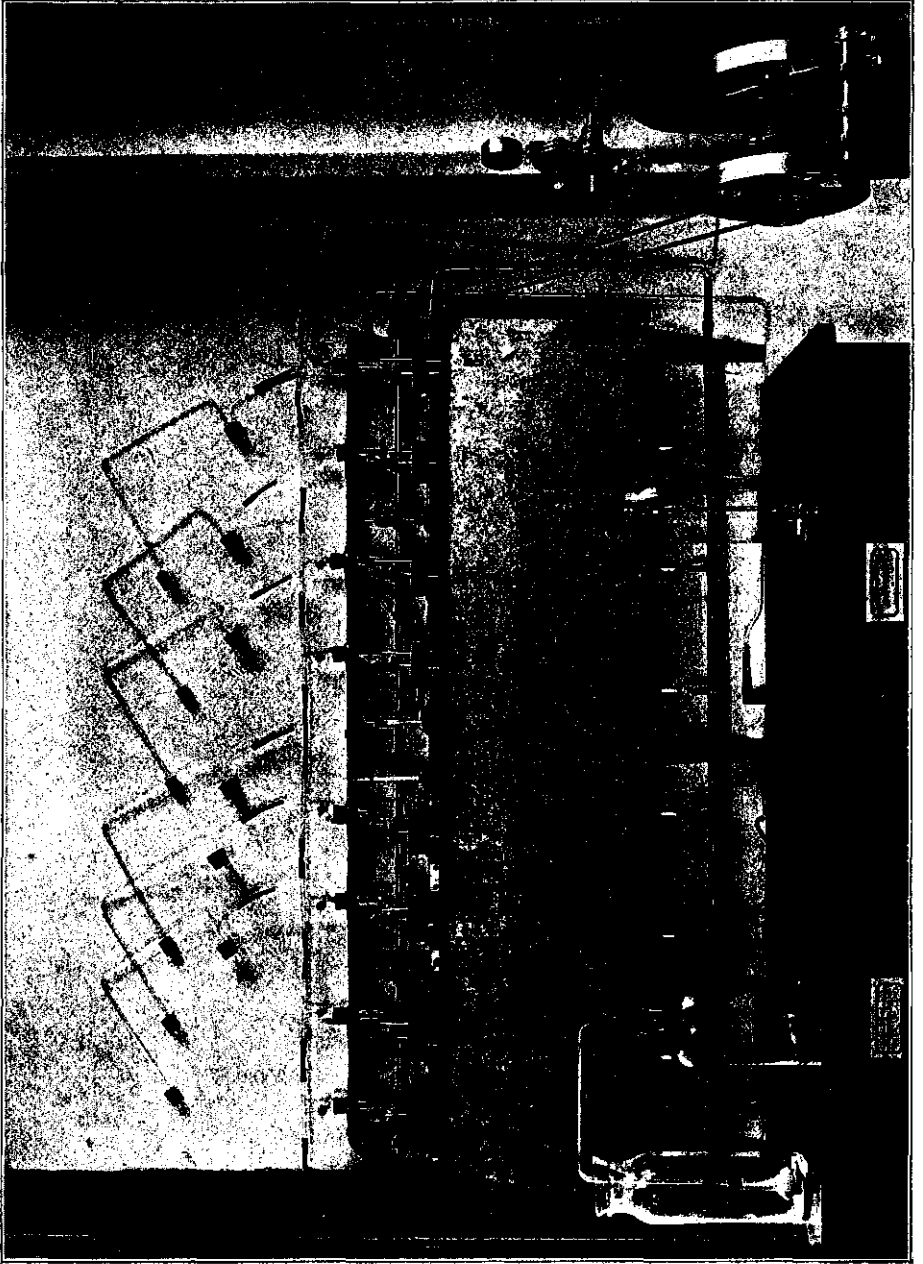
De bodem wordt behandeld met de 10-voudige en met de 25-voudige hoeveelheid met koolzuur verzadigd water, bij 30° C., gedurende 11½ uur, onder toevoeging van eenig chloroform om bacteriologische invloeden te vermijden.

Het toestel, dat ik mij, volgens de voorschriften van Mitscherlich, heb laten inrichten ¹¹⁾ is afgebeeld in figuur I en stelt mij in staat acht bepalingen tegelijk ter hand te nemen.

Als thermostaat dient een zinken bak, 161 c.M. lang, 21 c.M. breed en 38 c.M. hoog. Door middel van een met alcohol gevulden thermoreguleator wordt de temperatuur op 30° C. gehouden; thermometer en reguleator bevinden zich tusschen de flesschen 4 en 5 (fig. 1). Gebruik wordt gemaakt van een tweetal roerwerkhuizen (resp. tusschen de flesschen 2—3 en 6—7, fig. 1). In den thermostaat zijn een achttal flesschen geplaatst voor het extraheren van den bodem. De flesschen worden gedragen in een houten lat, liggende op den zinken bak. De extractieflesch is hoog 33 c.M. en heeft een middellijn onder van 11 c.M. en boven van 9 c.M. (zie fig. 1, rechts op tafel en verder fig. 2 en 3) en kan ongeveer 2,5 liter water bevatten. In deze flesch wordt gebracht de bodem en 2 liter water, benevens 5 cc. chloroform, welke massa door een roerder (*aa*, fig. 2) gedurende de extractie in beweging wordt gebracht. De acht roeders der extractieflesschen, benevens de twee roeders voor den thermostaat worden bewogen door een ijzeren roe, die draaien kan in een paar stevig in den muur bevestigde houders. Een heete-luchtmotor van $\frac{1}{20}$ P.K. brengt de roe in beweging. Gedurende het roeren wordt koolzuur in een onafgebroken stroom in de extractieflesch geleid, zoodat het water steeds met koolzuur verzadigd is. Het koolzuur wordt geleverd door de bekende met koolzuur gevulde cilinders. Door middel van glazen buizen en drukslang staat de cilinder in verbinding met een achttal waschfleschjes (*b* fig. 2), die zich boven de extractieflesch bevinden en daarmede eveneens bij *d* door drukslang verbonden zijn. De extractieflesch is afgesloten door een kurken stop (*e*), waardoor roerder (*aa*) en buis voor het koolzuur (*ee*) gaan. Door middel van de kraan (*f*) wordt de koolzuurstroom geregeld.

¹¹⁾ De verschillende instrumenten werden geleverd door de firma Ch. Deckert te Koningsbergen.

Fig. 1.





2. Het filtreren van het bodemextract.

Na 11½ uur wordt het extract gefiltreerd. Dit dient te geschieden bij dezelfde temperatuur (30° C.), aangezien anders gevaar bestaat, dat opgeloste zouten gedeeltelijk neerslaan. De kraan (*f*) wordt gesloten, de verbinding (*d*) losgemaakt en de kurkenstop (*c*) met roerder en koolzuurbuis uitgenomen, waarna men zich er van overtuigt, dat boven de vloeistof koolzuur aanwezig is (een gloeiende spaan wordt uitgedoofd). Zooals in fig. 1 (links op de tafel) en in fig. 3 is afgebeeld, wordt de flesch vervolgens afge-

Fig. 2.

naar den
koolzuurcylinder

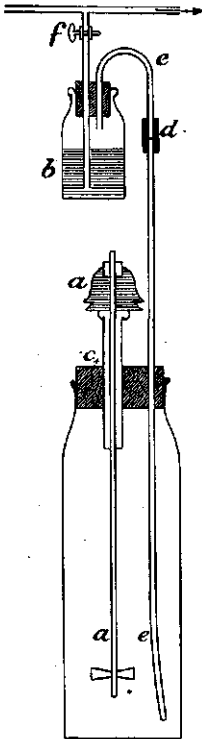
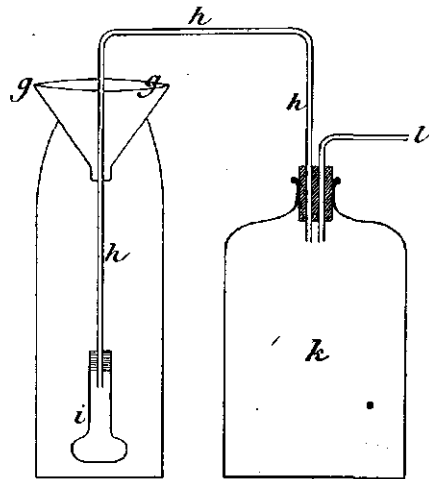


Fig. 3.



sloten door een glazen trechter zonder steel (*gg*), waardoor een glazen buis (*hhh*) gaat, die aan de eene zijde afgesloten is door een ballonfilter (*i*)¹²⁾ en aan de andere zijde in verbinding staat

¹²⁾ Een soort poreuse kaars, zoals bij de Chamberlandfilters gebezigd wordt.

met eene flesch van ongeveer 2 liter inhoud (*k*). Deze flesch wordt bij (*l*) met de luchtpomp verbonden, gezogen en zoodra de gefiltreerde vloeistof in de flesch drupt, met een kraan gesloten. Het filtreren gaat verder rustig zijn gang.

3. Het scheikundig onderzoek van het filtraat.

Het scheikundig onderzoek heeft alleen betrekking op de bepaling van stikstof, phosphorzuur, kali en kalk (magnesia). Het filtraat wordt daartoe in drie deelen verdeeld: 800 cc. dienen voor de stikstofbepaling, 500 voor de kalibepaling en 600 voor de phosphorzuur- en kalk-(magnesia)-bepaling.

a. De stikstofbepaling.

De aanwezige stikstof (organische, ammoniak- en nitraatstikstof) wordt overgevoerd in den ammoniakvorm. De wijze, waarop dit thans geschiedt, wijkt af van de in 1907 gepubliceerde. Hier zij verwezen naar eene binnenkort te verschijnen publicatie van Mitscherlich. De ammoniakstikstof wordt op de bekende wijze overgedestilleerd. Aangezien hierbij uit glas steeds alkali kan worden opgelost, geschiedt de laatste destillatie door buizen van kwarts. De normaliteit van loog en zuur is 0,02; als indikator wordt kongerood (1 op 1000 alcohol van 50 pCt.) gebruikt.

b. De phosphorzuur en kalk(magnesia)-bepaling.

De 600 cc. worden ingedampt, verascht en door behandeling met salpeterzuur het kiezelzuur afgescheiden. Het filtraat van het kiezelzuur wordt tot 110 cc. aangevuld; 75 cc. dienen voor de phosphorzuurbepaling en 25 cc. voor de kalk-(magnesia)-bepaling.

Het phosphorzuur wordt neergeslagen met eene oplossing van molybdeenzure ammoniak, in Neubauer kroesjes van platina gefiltreerd en onder inachtneming van bijzondere voorzorgen door verhitting overgevoerd in de bekende zwart-blauwe verbinding $24 \text{ MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ met 3,946 pCt. P_2O_5 .

De kalk wordt bepaald na afscheiding van ijzer, enz. als oxaalzure kalk.

c. De kalibepaling.

Aangezien de methode der kalibepaling eenigszins door Mitscherlich wordt omgewerkt, welk onderzoek in den zomer van 1908 nog loopende was, en waarvan de resultaten eerlang zullen worden gepubliceerd, kan hierover geen verslag worden uitgebracht.

Het eerste werk, wat Mitscherlich thans wachtte, was het bepalen van de fouten zijner methode. Welk een graad van nauwkeurigheid daarbij door hem bereikt werd, zal nader blijken uit de door mij verrichte onderzoekingen. Voorloopig zij medegedeeld, dat de waarschijnlijke fout bedroeg bij de stikstofbepalingen 4—6 pCt. der bepaalde hoeveelheid, bij de kalibepalingen 3—5 pCt., bij de phosphorzuurbepalingen 0,7—1,8 pCt. en bij de kalkbepalingen 0,6—2,1 pCt. der bepaalde hoeveelheid.

Waar het mij te doen was om de methode van Mitscherlich practisch te leeren toepassen, werden de volgende onderzoekingen verricht:

1 Bepaling van het gehalte aan phosphorzuur (P_2O_5) eener oplossing, bevattende 0,5 gram P_2O_5 per liter. In bewerking werd genomen 5 cc., derhalve 2,5 mgr. P_2O_5 .

Vier bepalingen leverden milligrammen phosphorzuurmolybdeentrioxjde: 63,0—63,4—63,5—63,8 gemiddeld 63,425, wijzende op $63,425 \times 0,03946 = 2,503$ mgr. P_2O_5 .

De waarschijnlijke fout van elke bepaling bedraagt 0,009 mgr. P_2O_5 , dat is slechts 0,35 pCt. der gewogen hoeveelheid; de waarschijnlijke fout van het gemiddelde slechts 0,16 pCt.

2. Bepaling van den invloed van het kiezelzuur. Bij 5 cc. der oplossing sub 1 werden respectievelijk ongeveer 2,5 gram en 12,5 gram kiezelzuur gevoegd (in oplossing als natriumsilikaat) en na afscheiding van het kiezelzuur het phosphorzuur bepaald. Als gemiddelde van eenige bepalingen werd gevonden respectievelijk 2,548 en 2,584 mgr. P_2O_5 . Waar het hier gold de bepaling van eene kleine hoeveelheid phosphorzuur, voorkomende bij wijze van verontreiniging in eene groote hoeveelheid kiezelzuur (respectievelijk 1 phosphorzuur op 1000 en 5000 kiezelzuur), kon blijkbaar met éénmalige precipitatie van het kiezelzuur niet worden volstaan.

3. Bepaling van het gehalte aan ammoniakstikstof eener ammoniumnitraatoplossing bevattende ongeveer 0,25 gram totaal stikstof per liter. In bewerking werd genomen 10 cc. derhalve ongeveer 1,25 mgr. ammoniakstikstof. Het verbruikte aantal cc. zwavelzuur 0,02 normaal was respectievelijk bij 6 bepalingen: 5,07—4,92—4,98—4,81—5,00—5,00, gemiddeld 4,96. Na aftrek van de 0,24 cc. der blinde bepaling bleek per 10 cc. aanwezig te zijn $4,72 \times 0,28$ mgr. = 1,322 mgr. ammoniakstikstof. De waarschijnlijke fout van elke bepaling bedraagt 1,2 pCt. van deze hoeveelheid; de waarschijnlijke fout van het gemiddelde slechts 0,5 pCt.

4. Bepaling van het gehalte aan totaal stikstof derzelfde oplossing. In bewerking werd genomen 5 cc., derhalve ongeveer 1,25 mgr. totaal stikstof. Het verbruikte aantal cc. zwavelzuur 0,02 normaal was respectievelijk bij 5 bepalingen: 5,10—5,25—5,05—5,10—5,03, gemiddeld 5,11, waaruit na aftrek der blinde bepaling (0,74 cc.) een gehalte volgt van $4,37 \times 0,28$ mgr. = 1,224 mgr.

totaal stikstof. De waarschijnlijke fout van elke bepaling bedraagt 1,1 pCt. van deze hoeveelheid; de waarschijnlijke fout van het gemiddelde slechts 0,5 pCt.

5. Bepaling van het gehalte van een bodemextract aan totaal stikstof. Voor 200 cc. extract werden gebruikt gemiddeld na aftrek der blinde bepaling 13,82 cc. zwavelzuur 0,02 normaal, zoodat per liter aanwezig was $5 \times 13,82 \times 0,02 \times 14 = 19,35$ mgr. totaal stikstof.

Hierna kon worden overgegaan tot het bepalen van het stikstof- en phosphorzuur gehalte van een bodemmonster.

Vooraf werd bepaald het gehalte aan droge stof volgens Mitscherlich¹³⁾ en telkens zooveel water minder dan 2 liter toegevoegd, als vocht in de aangewende hoeveelheid bodem gebonden was.

Aangewend werd de 5-voudige hoeveelheid water (400 gram bodem + 2 liter water); de 10-voudige (200 gram + 2 liter); de 25-voudige (80 gram + 2 liter) en de 40-voudige (50 gram + 2 liter), alles in duplo.

De stikstofbepaling.

In 800 cc. van het extract werd na reductie de ammoniakstikstof overgedestilleerd en verbruikt respectievelijk aan c.M³. zwavelzuur 0,02 normaal:

<i>B: W</i> (¹⁴).	800 cc van het extract vertegenwoordigen aan bodem.	cc zwavelzuur 0,02 normaal.
1:5	160 gram	32,75
1:10	80 „	15,15
1:25	32 „	7,55
1:40	20 „	4,90

Per 100 gram bodem is derhalve opgelost:

$$B: W = 1:5 \quad 32,75 \times \frac{100}{160} \times 0,02 \times 14 = 5,73 \text{ mgr. stikstof.}$$

$$B: W = 1:10 \quad 15,15 \times \frac{100}{80} \times 0,02 \times 14 = 5,30 \text{ „ „}$$

$$B: W = 1:25 \quad 7,55 \times \frac{100}{32} \times 0,02 \times 14 = 6,61 \text{ „ „}$$

$$B: W = 1:40 \quad 4,90 \times \frac{100}{20} \times 0,02 \times 14 = 6,86 \text{ „ „}$$

Uit de door Mitscherlich verkregen resultaten volgt, dat

¹³⁾ Mitscherlich, Bodenkunde für Land- und Forstwirte, 1905, 16.

¹⁴⁾ Verhouding grammen bodem tot grammen water.

de door mij sub 1:10 gevonden uitkomsten te laag zijn. Gevonden moest worden 6,2—6,4 mgr. stikstof per 100 gram grond. Het meest waarschijnlijke is, dat hier abusievelijk te weinig chloroform werd toegevoegd, zoodat tengevolge van bacteriologische invloeden ongeveer 1 mgr. stikstof is verloren gegaan per 100 gram grond.

De phosphorzuurbepaling.

Aangezien de tijd ontbrak om kalk (en magnesia) te bepalen, werd alleen phosphorzuur bepaald en daarvoor genomen 500 cc. van het extract. Deze worden eerst in bekersglazen van Jena'sch glas en ten slotte op het waterbad in platinaschalen tot droog toe ingedampt. Na afscheiding van het kiezelzuur werd het phosphorzuur neergeslagen en gewogen als phosphorzuur-molybdeen-trioxyde.

Per 100 gram bleek te zijn opgelost:

$B:W = 1:5$	5,91 mgr. P_2O_5
$B:W = 1:10$	9,99 " "
$B:W = 1:25$	21,60 " "
$B:W = 1:40$	32,19 " "

Opmerkelijk is het grootte verschil in de wijze, waarop de stikstof en het phosphorzuur zich gedragen ten opzichte van toenemende hoeveelheden water. Terwijl in de 40-voudige hoeveelheid water aan stikstof slechts ongeveer 20 pCt. meer oplost dan in de 5-voudige hoeveelheid (respectievelijk 5,73 en 6,86 mgr. stikstof), bedraagt dit bij het phosphorzuur nagenoeg 550 pCt. (respectievelijk 32,19 en 5,91 mgr. P_2O_5). Dit gedrag heeft Mitscherlich er toe geleid, datgene wat in oplossing gaat nog weer in tweeën te splitsen: een gedeelte, dat reeds in weinig water oplost en derhalve al „zeer gemakkelijk” oplosbaar is en een gedeelte wat nagenoeg evenredig aan de gebruikte hoeveelheid water in oplossing gaat, en in vergelijking met het eerste gedeelte „moeilijk oplosbaar” zou kunnen worden genoemd.

Het bovengenoemde opmerkelijke verschil is dan als volgt te karakteriseeren: de stikstof is zoo goed als geheel aanwezig in den „gemakkelijk oplosbaren” vorm, het phosphorzuur zoo goed als geheel in den „moeilijk oplosbaren vorm”.

Mitscherlich is de meening toegedaan, dat de meststoffen-analyse op dezelfde basis als de bodem-analyse moet rusten en derhalve bij de meststoffen ook de in koolzuur-houdend water oplosbare verbindingen moeten worden bepaald. Een begin tot dezen reform der meststoffen-analyse vormt de arbeid van Kunze¹⁵⁾, te Koningsbergen in 1907 verricht. Het onderzoek

¹⁵⁾ Beiträge zur Wertbestimmung der Phosphorsäure der Thomasmehle, Inaugural-Dissertation von Richard Kunze, 1907.

is door mij herhaald met het aldaar vermelde monster thomasmeel A. Bepaald werd hoeveel phosphorzuur in oplossing ging met de 1000, 3000, 6000 en 10000-voudige hoeveelheid met koolzuur verzadigd water, alles in duplo. Gevonden werd respectievelijk (8,12)—11,58—12,71 en 13,20 pCt. P_2O_5 . Volgens Kunze moet het eerste cijfer zijn ongeveer 10 pCt. De door mij gemaakte fout wordt als volgt verklaard. De filtraten van 1:1000 werden nog onder het filtereren troebel ¹⁶⁾ en in de meening, dat het filter slecht werkte, werd nogmaals gefiltreerd. Toen laten ook in de andere filtraten zich een wit neerslag vormde, werd dit onderzocht. Het bleek phosphorzure kalk te zijn.

Zoals uit het bovenstaande blijkt, is men met behulp van de methode Mitscherlich in staat kleine hoeveelheden stikstof, phosphorzuur, kali en kalk, opgelost in met koolzuur verzadigd water, met groote nauwkeurigheid te bepalen. Ongeveer 5 mgr. phosphorzuur (P_2O_5) werden met eene nauwkeurigheid van ongeveer 0,1 mgr. P_2O_5 bepaald in 100 gram bodem; dat is berekend op de aangewende hoeveelheid bodem met eene nauwkeurigheid van 1:1.000.000. De op blz. 4 geëischte graad van nauwkeurigheid wordt derhalve niet alleen bereikt, maar zelfs verre overschreden.

Een paar kleine opmerkingen wenschte ik te maken over het analytische gedeelte der methode.

1. De stikstofbepaling.

Zoals uit de sub 3 en 4 op blz. 9 medegedeelde cijfers blijkt, werd in dezelfde oplossing ammoniumnitraat per liter gevonden 0,1322 gram ammoniakstikstof en 0,2447 gram totaal stikstof; derhalve slechts 0,1125 gram nitraatstikstof. Aangezien uitgegaan is van zuiver ammoniumnitraat, is 0,1322 gram nitraatstikstof aanwezig. Ik heb derhalve 0,0197 gram te weinig gevonden.

Het heeft mij te Koningsbergen aan tijd ontbroken, na te gaan, waardoor het verlies veroorzaakt wordt. Het is niet toe te schrijven aan tengevolge van onvolledige reductie achterblijvende nitraatstikstof. Voor de hand ligt aan te nemen, dat een gedeelte der nitraatstikstof niet tot ammoniak wordt gereduceerd, maar in den een of anderen vluchtigen vorm ontwijkt. Proeven met een krachtiger reductiemiddel zijn na mijn vertrek te Koningsbergen aangezet. De hoeveelheid verdwenen nitraatstikstof bedraagt ongeveer 15 pCt. van de totale hoeveelheid nitraatstikstof. Bedenkende hoe weinig nitraatstikstof in den bodem aanwezig is, zal deze fout weinig invloed op het resultaat oefenen. (Zie naschrift).

2. De bepaling van het phosphorzuur geschiedt ten slotte door

¹⁶⁾ De hoeveelheid P_2O_5 , die per 100 gram thomasmeel in oplossing gaat, is bij 1:1000 wel het kleinste, maar de totale hoeveelheid per liter is toch het grootst.

verhitting van het gele neerslag totdat het blauw-zwart geworden is. In verband met de onderzoekingen van Christensen ¹⁷⁾, rijst de vraag in hoeverre de blauw-zwarte massa constante samenstelling bezit. Aanbeveling verdient het in ieder geval na te gaan of de methode van von Lorenz ¹⁸⁾ hier kan worden aangewend.

Kritiek op de methode Mitscherlich, wat hare waarde voor den landbouw betreft, is naar mijne meening voorloopig nog niet op hare plaats.

Dankbaar voor de schrede, door Mitscherlich in de goede richting gedaan, dienen thans de resultaten der te Koningsbergen dezen zomer genomen vegetatieproeven te worden afgewacht. Deze omvatten:

1. Bemestingsproeven in potten met de verschillende phosphor-zuurhoudende meststoffen (14 soorten) in zandcultures en
2. Bemestingsproeven in potten met verschillende grondsoorten, beide ten doel hebbende na te gaan, in hoeverre de analyseresultaten, volgens de methode Mitscherlich in het laboratorium verkregen, een inzicht geven in de waardebepaling van de gebruikte meststoffen en in de behoefte van den bodem, aan voedende bestanddeelen.

Ten slotte was ik nog in de gelegenheid van eenige grondmonsters het vochtgehalte en de hygroschopiteit te bepalen volgens Mitscherlich (Bodenkunde 56) en de vegetatieproeven te bezichtigen, welke ten doel hadden na te gaan, welk verband er bestaat tusschen plantengroei en hygroschopiteit van den bodem (respectievelijk bodemvolume).

Op 4 Juli nam ik, voldoende aan eene uitnoodiging van Prof. Stutzer en Prof. Mitscherlich met een gezelschap studenten deel aan eene excursie naar het Majoraatsgoed Bledau, toebehoorende aan Adolf von Batocki, den tegenwoordigen voorzitter der Landwirtschaftskammer voor de provincie Oost-Pruisen.

Het geheele Majoraat is ongeveer 5000 H.A. groot. De meeste goederen zijn verpacht. In eigenbeheer bevinden zich alleen Bledau en Darienen, welke beide bezichtigd werden. Ze zijn gelegen iets ten zuiden van de badplaats Cranz, in de nabijheid van het Kurische Haf. Bledau is 544, Darienen 828 H.A. groot. Het land is grootendeels weiland. Tengevolge van den slechten aanleg der sluizen in vroegere jaren laat de afwatering te wenschen over. In een en ander wordt echter binnenkort voorzien.

¹⁷⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, Jaarg. 47 (1908), blz. 529.

¹⁸⁾ Versuchsstationen, Band 55, blz. 133.

Het veebedrijf is zeer groot. Het vee is van het Oost-Pruisische ras en maakt een zeer goeden indruk. Het bouwland ontvangt hoofdzakelijk stalmest, zoodat met uitzondering van eenige zandige plekken, nog weinig of niet met kunstmeststoffen wordt gemest. De wintergewassen stonden zeer goed, de zomergewassen hadden van de droogte zeer veel geleden. Echter niet zooveel als meer van de zee afgelegen streken; de atmosfeer toch is hier steeds eenigszins vochtig, wat den plantengroei ten goede komt.

De Versuchswirtschaft Waldgarten werd bezocht op 7 Juli.

Het landgoed Waldgarten, groot 140 H.A., werd in 1901 door de Landwirtschaftskammer voor de provincie Oost-Pruisen en door de Koningsberger Universiteit aangekocht.

Aan de Universiteit behooren 50 H.A., aan de Kammer 90 H.A. Het bezoek ging uit van de Kammer en betrof enkel het aan dat lichaam toebehoorende deel.

Waldgarten is gelegen bij Juditten, ongeveer 7 K.M. van Koningsbergen verwijderd. Het is noch per spoor, noch per tram bereikbaar, wat een groot ongerief is.

Het doel waarmede de Kammer in 1901 de 90 H.A. aankocht was om een proefboerderij te verkrijgen, waar die vraagstukken konden worden opgelost, welke de landbouwpraktijk in het algemeen en in het bijzonder die van Oost-Pruisen stelde. Tegelijkertijd zou zij dienen tot wetenschappelijk onderzoek, in zooverre dit in nauw verband staat met de praktijk. De leiding der proefboerderij was van 1901—1907 opgedragen aan Prof. Klien, den directeur van het proefstation te Koningsbergen. De toenemende werkzaamheden van het proefstation lieten Prof. Klien ten slotte geen tijd om zich met de noodige kracht aan de proefboerderij te wijden. Met 1 Januari 1907 kwam daarom eene reorganisatie tot stand, waarbij het volgende werd vastgesteld. Het plan voor de proefnemingen zal worden opgemaakt door eene gemengde commissie, waarin zitting hebben vertegenwoordigers van de Kammer en van de landbouwverenigingen, de directeuren van de proefstations te Koningsbergen en te Insterburg en de chef van het agrikultuur-chemische Instituut der Koningsbergische Universiteit. De zelfstandige uitvoering der proeven en het opmaken van het verslag werd opgedragen aan den administrateur der boerderij, Dr. W e n c k.

De boerderij houdt zich hoofdzakelijk bezig met het nemen van variëteitsproeven, bemestingsproeven, voederproeven en proefnemingen op het gebied van plantenziekten. Daarnaast zal ook aan bijzondere takken, als zuivelbereiding, groenten- en vruchtencultuur, bijenteelt, veenontginning, enz. de noodige aandacht worden geschonken.

Sedert 1 Januari 1907 bestaat bovendien eene school voor veeoppassers, die oudere lieden tot veeoppassers en voederknechten opleidt. De leerlingen worden met alle in den koestal en in den

varkenstal te verrichten werkzaamheden vertrouwd gemaakt. Zij ontvangen theoretisch onderwijs in de leer van het verzorgen van het vee in den stal en in de leer van het fokken, in de voedingsleer en in de verloskunde. Zij oefenen zich in het bijhouden der verschillende staten, leeren melkmonsters nemen en vetbepalingen doen.

De verschillende gebouwen, stallen en schuren op het goed werden in oogenschouw genomen.

Tengevolge van de zeer ongelijkmatige samenstelling van den bodem leent Waldgarten zich slecht voor het nemen van bemestingsproeven. Gebleken is, dat de bodem behoefte heeft aan kalk en phosphorzuur, waarmede bij de bemesting thans rekening wordt gehouden.

De volgende bemestingsproeven werden bezichtigd:

1. Proeven met verschillende soorten kalk.
2. Proeven ter vergelijking van de werking van kalksalpeter en kalkstikstof ten opzichte van chilisalpeter en zwavelzure ammoniak.

Hoofdzaak zijn de variëteitsproeven, waarvan die met winter-tarwe, rogge en gerst bezichtigd werden. Deze proeven werden genomen op groote velden. Geheel willekeurig wordt aangenomen, dat de invloed van de ongelijke samenstelling van den bodem door het aanleggen van zeer groote proefvelden wordt opgeheven. Beter ware het meerdere en kleinere velden aan te leggen.

Ten slotte zij vermeld, dat het bezoek aanving met de bezichtiging van de inrichting voor pluimveeteelt, welke geheel afzonderlijk wordt beheerd. Er worden hier verschillende rassen nuttoenders, eenden, ganzen en kalkoensche hanen gehouden; ook wordt er onderricht gegeven in de pluimveeteelt.

Een kort bezoek werd gebracht aan de volgende inrichtingen:
 het Agrikultur-chemisches Institut van Prof. Stutzer;
 het Landwirtschaftliches Institut, Abteilung für Betriebslehre, Tierzucht und Milchwirtschaft, van Prof. Albert;
 het Mineralogisch-Geologisch Institut van Prof. Rigne;
 het Geologisch-Paläontologisch Institut en de Bernstein Sammlung, van Prof. Tornquist.

Verder bracht ik een bezoek aan het Versuchsstation und Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer voor de provincie Oost-Pruisen, directeur Prof. Klien.

Den 12den Juli vertrok ik uit Koningsbergen en bracht op 13 Juli een bezoek aan het Agrikultur-chemische Versuchsstation te Berlijn, Directeur Prof. Lemmerman.

Dien dag vertrok ik naar Halle a/S., waar ik bleef tot Donderdag 16 Juli. Te Halle werden bezocht het Agrikultur-chemische Versuchsstation en de Versuchswirtschaft Lauchstädt, Directeur Prof. Schneidewind en het Agrikultur-chemische Kontroll-

station, Directeur Prof. Müller, alle inrichtingen van de Landwirtschaftskammer voor de provincie Saksen.

Op 16 Juli vertrok ik naar Munster, waar het Landwirtschaftliche Versuchsstation van de Landwirtschaftskammer voor de provincie Westphalen, directeur Prof. König, werd bezocht.

Den 18den Juli werd de terugreis aanvaard.

Aan het slot van dit verslag betuig ik mijn dank aan de Regeering, welke mij in staat stelde deze studiereis te maken.

NASCHRIFT. Sinds het schrijven van dit verslag (dit stuk en de beide volgende publicaties werden in November 1908 ingediend) zijn door Mitscherlich eenige wijzigingen aangebracht in zijne methode¹⁹⁾, hoofdzakelijk hierop neerkomende dat de reductie der nitraatstikstof geschiedt met Devarda's legering in plaats van met zink-ijzerpoeder.

¹⁹⁾ Zie Landw. Jahrbücher, Band 38 (1909), blz. 270; zie ook mijne publicatie in het Chemisch Weekblad 1909, n^o. 14.

