

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE HOORN.

---

## Poeder voor Bordeauxsche pap. (Bourgondische pap).

DOOR

Dr. K. H. M. VAN DER ZANDE en G. H. G. LAGERS.

In den laatsten tijd wordt, blijkens het aantal aan dit Proefstation ter onderzoek ingezonden monsters, in toenemende mate gebruik gemaakt van poeder voor Bordeauxsche pap (pappoeder, sproeipoeder).

Bij het onderzoek van deze monsters werden herhaaldelijk onregelmatigheden door ons geconstateerd, zóó zelfs, dat vele dezer artikelen voor de bereiding van Bordeauxsche pap volkomen ongeschikt moesten worden verklaard.

Reeds vestigden wij de aandacht hierop in enkele vakbladen door een korte mededeeling, zie Ned. Landbouwweekblad van 14 Maart 1908, Veldbode van 20 Februari 1908, Friesch Weekblad en de Boer van Maart 1908, doch de ervaringen ook daarna opgedaan noopten ons de zaak wat uitvoeriger te onderzoeken en bekendheid aan de uitkomsten te geven; vandaar deze publicatie.

Toen deze gereed was, bleek ons bij eene correspondentie met het Instituut voor Phytopathologie, dat de pap bereid uit dit poeder in het buitenland genoemd wordt Bourgondische pap. Het voorstel om dezen naam ter onderscheiding ook hier te lande te gebruiken kwam ons zeer juist voor, en daarom is zulks in het vervolg ook geschied.

Goed poeder voor Bourgondische pap wordt verkregen door 70 gewichtsdeelen kopervitriool te mengen met 30 gewichtsdeelen watervrije of gecalcineerde soda. Wanneer deze twee stoffen goed fijn zijn verkrijgt men een mengsel, dat een mooi poeder blijft, ook na maanden bewaren. En de pap, die gemaakt wordt door 10 gram poeder aan te roeren met een halven liter water, is vol-vlokkig en het neerslag van kopercarbonaat blijft langen tijd zwevende. Wordt deze pap afgefiltreerd, dan blijkt het filtraat geen kopersulfaat of soda te bevatten.

Zien wij nu hoe verschillende ingezonden monsters van geleverde partijen aan dit ideaal beantwoordden.

Monster G.5 was een poeder, dat inplaats van gecalcineerde

soda, kalk bevatte. Zulk poeder is volkomen ongeschikt voor de bereiding van de pap; het poeder zelf gaat na een tijdje vastbakken tot eene korrelige of vrij vaste massa, wat in de praktijk natuurlijk zeer lastig is, maar bovendien vormt er zich met water in het geheel geene pap. Blijkbaar heeft reeds in het mengsel de omzetting plaats, die pas moet optreden, wanneer men het poeder met water vermengt en het resultaat is een produkt, dat in water als zand bezinkt.

Een ander monster G. 14 bleek een groot tekort te hebben in het sodagehalte. De pap van het poeder, kort na de inzending gemaakt, was vrij goed, maar later nogmaals gemaakt, was zij slechter. De oplossing verkregen door filtratie van de 2 pCt. pap bevatte 0,98 gram koper per liter.

Als G. 20 staat een monster genoteerd, dat waarschijnlijk met natriumbicarbonaat inplaats van met waterrijke soda bereid is, althans het natriumcarbonaat, berekend uit het koolzuurgehalte zou meer dan voldoende geweest zijn om al het koper neer te slaan, maar toch was het filtraat van de pap blauw en bevatte derhalve nog koper. De hoeveelheid hiervan was alles behalve gering, want om het neer te slaan moest per 100 gram poeder extra toegevoegd worden 9,5 gram gecalcineerde soda.

Eene zeer afwijkende samenstelling had het monster G. 23. Het gehalte aan koper was 6,3 pCt.; voor deze ongeveer 25 pCt. kopervitriool zou noodig en voldoende geweest zijn 10,4 pCt. waterrijke soda. Het monster bleek te bevatten 73,7 pCt. waterrijke soda, derhalve bleef 60 pCt. als soda in oplossing, zoodat bij de gewone bereiding van de pap (10 gr. per 500 c.c. water) 6 gram soda per 500 c.c. water aanwezig was: men krijgt dus eene besproeiing met slappe pap en tevens met eene sodaoplossing, die meer dan 1 pCt. soda bevat.

Een soortgelijk poeder werd onderzocht als monster G. 26. Het kopergehalte van 11,6 pCt. zou geëischt hebben 19,4 pCt. gecalcineerde soda om omgezet te worden, maar dit gehalte was 49,3 pCt. zoodat vrij in oplossing bleven 30 pCt., wat beteekent, dat de besproeiing tevens op de planten zou brengen eene sodaoplossing van ruim een half procent.

Papsoorten als deze, die opgelost kopervitriool of opgeloste soda bevatten, *kunnen* ongetwijfeld een nadeeligen invloed op de planten hebben en het schijnt ons niet onmogelijk, dat de schadelijke gevolgen van het gebruik van Bordeauxsche pap, waarvan men in den laatsten tijd heeft gehoord, althans gedeeltelijk hierin hunne verklaring vinden.

Wij hebben eenige onderzoekingen ingesteld om te zien, welke afwijkingen bij de gebruikte materialen invloed konden hebben op den aard en de geschiktheid van het pappoeder. Daartoe hebben wij proeven genomen met poeders bereid uit gemalen grove kristallen kopervitriool en met een tegenwoordig in den handel zijnd fijngekristalliseerd kopervitriool, dat blijkbaar door plotselinge of gestoorde kristallisatie bereid is (op de manier van

Bein's zout bijv.). Wij mengden beide aan met soda met verschillende onzuiverheden en wel met slechts gedeeltelijk van water bevrijde soda (mengsels van gecalcineerde soda en kristal-soda), met „sodex” van verschillende kwaliteit, met soda, die vermengd was met keukenzout enz.

Ziehier eenige resultaten:

a. Worden van de 30 gewichtsdeelen gecalcineerde soda 9 vervangen door de aequivalente hoeveelheid kristalsoda, dat is 24 gewichtsdeelen (kristalsoda bevat 10 moleculen kristalwater), dan blijkt, dat beide soorten kopervitriool best bruikbare poeders geven, als gezorgd wordt voor constante kamertemperatuur. Is de omgeving nu en dan wat warmer, dan gedragen zij zich niet gelijk, want het poeder, waarbij fijngemalen grove kristallen kopervitriool zijn gebruikt, gaat na vrij lang bewaren over in eene vaste massa en bij menging met water is geen sprake meer van papvorming, er ontstaat alleen een zanderig bezinksel; het poeder-mengsel, dat bereid is met fijngekristalliseerd kopervitriool bakt bij lang bewaren slechts zeer weinig samen en op de pap hiervan valt niet veel aan te merken; eerst na lang staan trekt zij wat samen.

b. Het poeder is in verschen toestand ook nog redelijk te gebruiken, als 12 gewichtsdeelen gecalcineerde soda vervangen zijn door de aequivalente hoeveelheid kristalsoda (32 gewichtsdeelen), mits de temperatuur der omgeving niet noemenswaard boven gewone kamertemperatuur stijgt. Komen hierin echter geringe schommelingen voor, dan gaat het mengsel, bereid met grof gekristalliseerd kopervitriool, reeds na een 14 dagen over in een harden koek en is dan geheel onbruikbaar; de pap van poeder, bereid met fijngekristalliseerd kopervitriool is echter ook reeds minder goed, want zij bezinkt duidelijk vlugger dan die van geval a; en na een tijdje bewaren vormt zich met water nog wel pap, maar deze bezinkt direct.

c. Wanneer in de poeders, vermeld onder b, tevens voorkomen 3 gewichtsdeelen droog keukenzout, dan doen geringe stijgingen van de temperatuur der omgeving deze binnen 14 dagen overgaan in een harden koek en de pap is in beide gevallen slecht.

d. De aanwezigheid van 3 gram droog natriumsulfaat inplaats van droog keukenzout, zooals onder c vermeld is, heeft denzelfden nadeeligen invloed; alleen is de ongewenschte verandering in dit geval eenige dagen later door het poeder geheel door-gewerkt.

e. Gebruikt men bij de bereiding van het pappoeder inplaats van gecalcineerde soda „sodex”, zooals deze bijv. in het klein verkocht wordt in gesloten pakjes, dan krijgt men bij beide soorten kopervitriool een poeder, dat goed is en bij het bewaren na ruim een maand in goed gesloten fleschjes ook goed blijft en op de er mee bereide pappen valt ook niets aan te merken,

f. Vervangt men de 30 gewichtsdeelen gecalcineerde soda door de aequivalente hoeveelheid kristalsoda, dat is 81 gewichtsdeelen, dan wordt het poeder tijdens of kort na het maken eene natte gas-uitstootende brij en daarna is het eene grof-korrelige groene massa, die bij langer bewaren samenbakt. De pap is slecht.

g. Ditzelfde geldt bij het gebruik van eene „sodex“-soort, die niet in pakjes, doch los verkocht werd.

h. Zekerheidshalve werd ook nagegaan of de gecalcineerde soda te vervangen is door aequivalente hoeveelheden ongebluschte of gebluschte kalk. Werd hierbij gebruik gemaakt van kalk, zooals de handel zou aanwenden, dan bakte het poeder reeds bij het mengen onder sterke warmteontwikkeling groen en korrelig samen en de pap is volkomen onbruikbaar, ook van versch poeder.

Opvallend bij de proeven was, dat poeder bereid met fijngekristalliseerd kopervitriool beter bestand was tegen de ongewenschte omzettingen, dan dat met grofgekristalliseerd en voor de proeven fijngemalen kopervitriool. Hieruit scheen te mogen worden afgeleid, dat de vlakjes van de gebroken en versplinterde kristallen deze meer voor inwerking vatbaar maken dan de gave vlakjes van de fijne kristallen. Bij onderzoek bleek echter verder, dat in het grofgekristalliseerd kopervitriool aanmerkelijk meer ijzer aanwezig was dan in het fijngekristalliseerde. Om daarom na te gaan of ijzer de omzettingen in de hand werkte, werd fijngekristalliseerd kopervitriool opgelost, ferrosulfaat toegevoegd en door snelle afkoeling en beweging fijne kristallisatie verkregen. Na zorgvuldige droging werd er een poedermengsel mee gemaakt volgens geval b, waarbij met een lepel voorzichtig gemengd werd ter vermindering van schending van kristalvlakjes. Niettegenstaande de temperatuur der omgeving vrij sterke schommelingen onderging, bleef dit poeder prachtig gedurende de eerste 6 weken en de er mee bereide pap was ook zeer goed. Maar omdat in de gewone praktijk zulk een uiterst voorzichtige behandeling nooit zal kunnen voorkomen en omdat in een zak met dit poeder de onderste lagen veel vaster in elkaar gedrukt worden dan bij deze proef het geval was, werd nog nagegaan wat er gebeurde als met een kurk het poeder wat meer in elkaar werd gedrukt. Nu begon binnen 3 weken plotseling de massa samen te bakken en in minder dan 12 uren was een vaste koek ontstaan onder hevige gasvorming en ook warmteontwikkeling. Hiermede kon geen pap meer gemaakt worden.

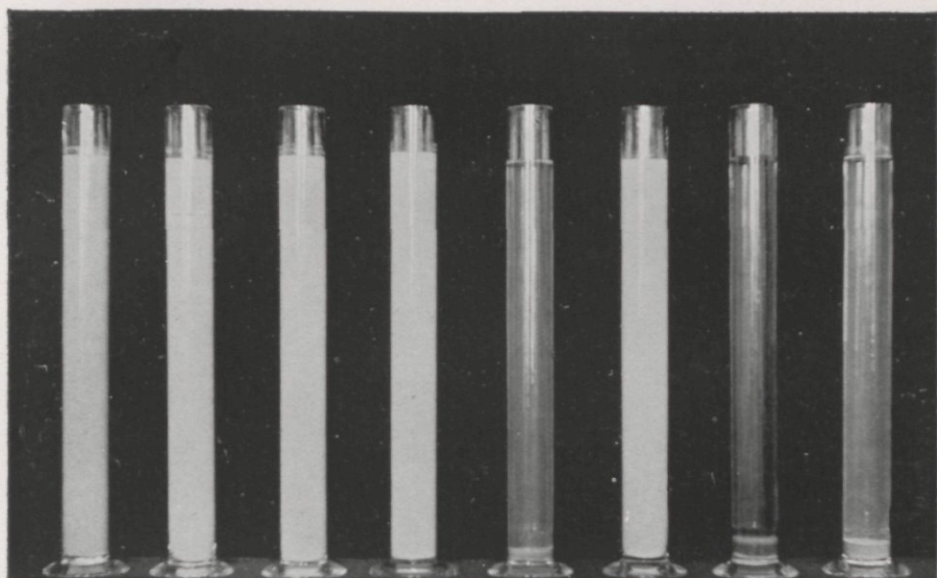
Ook werd het fijngekristalliseerde kopervitriool opgelost en door voorzichtige afkoeling grof gekristalliseerd. Deze kristallen werden fijngemalen en dienden voor de bereiding van een poedermengsel volgens geval b. Het poeder was weer de eerste 6 weken uitstekend en de er mee bereide pap eveneens best. Daarna vertoonde het eene blauw-groene doorgroeiing, die in enkele dagen een vasten koek vormde en hiermede was weer in het geheel geen pap te maken.

Zoowel de aanwezigheid van wat ijzerzout als de maling van de grove kristallen en de daarbij plaatshebbende versplintering veroorzaken dus eene wat snellere omzetting.

Een der inzenders van poedermonsters meldde, dat het bij aankomst er uitstekend uitzag. Het stond een tijdje ongebruikt op eene zonnige plaats en nu begon langzaam aan eene samenbakking door het poeder te groeien, waarna het absoluut onbruikbaar voor papbereiding bleek te zijn. Deze mededeeling was voor ons aanleiding, poedermengsels, die zich uitstekend hielden in de zorgvuldig gesloten fleschjes bij de gewone kamertemperatuur, eenigen tijd (varieerende tusschen enkele uren en 4 dagen) in een thermostaat (temperatuur  $38^{\circ}$ — $39^{\circ}$  C.) te plaatsen en tegelijkertijd werd op die poeders druk uitgeoefend. Onmogelijk toch is het niet, dat deeltjes droge stof dichter tegen elkaar gedrukt en bij wat hooger warmtegraad wel inwerking kunnen vertoonen, waar zij dit anders niet doen. En in de praktijk zullen wel eens zakken op elkaar gestapeld worden en de zon kan ze verwarmen of bij vervoer per stoomboot kunnen ze op eene warme plaats komen te liggen.

Ons vermoeden werd bewaarheid: meerdere poedermengsels, waarin een deel van de gecalcineerde soda door aequivalente hoeveelheden kristalsoda was vervangen en verder al of niet droog keukenzout of droog natriumsulfaat aanwezig was en die maandenlang bij kamertemperatuur en zonder druk bewaard uitstekend bleven en met water aangemengd prima pap leverden, waren na korteren of langeren tijd geheel samengebakken en voor de bereiding van de pap ten eenenmale ongeschikt geworden. Ter overtuiging hiervan verwijzen wij naar de twee photo's. De eerste vertoont pappen van eenige poeders, die minder dan 14 dagen oud zijn en die niet aan noemenswaardige schommelingen in temperatuur zijn blootgesteld; de samenstelling der poedermengsels staat er onder vermeld. Behalve N<sup>o</sup>. 1 links, het werkelijk theoretisch goede poeder (zie het begin dezer mededeeling) vinden wij er achtereenvolgens de pappen van de poeders, vermeld onder *b*, *c*, *d*, *e*, *f* en *h*. De tweede photo vertoont de pappen van dezelfde poeders, nadat deze (ook weer binnen 14 dagen na de bereiding) 2 uren in den thermostaat bij  $38^{\circ}$ — $39^{\circ}$  C. en onder druk zijn geplaatst. Opvallend zeker is het verschil bij de gevallen *b*, *c* en *d*. Terwijl op de eerste photo deze pappen niet te onderscheiden zijn van de pap van het theoretisch goede poeder (glas aan den linkerkant), staan zij op de tweede photo op ééne lijn met de met kalk bereide, slechte poeders (de twee rechtsche glazen): in die glazen ziet men geen pap, maar onderin een neerslag.

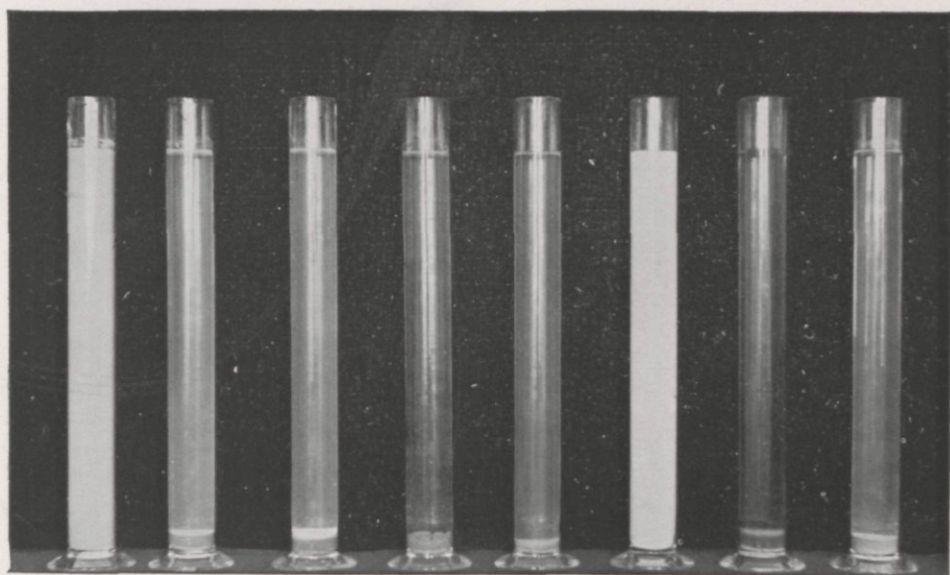
Zooals wij boven vermeldden bleek droog natriumsulfaat gevaarlijk te zijn, daar het de samenbakking van het poeder in de hand werkt (geval *d*). Vooral deze kwestie achtten wij nog al van belang; immers de gewone kristalsoda is vaak verontreinigd door glauberzout, zoodat gedeeltelijke vervanging van gecalc-



70 deelen koper vitr. 30 deelen gecalc. soda	70 deelen koper vitr. 18 deelen gecalc. soda 32 deelen kristal soda.	70 deelen koper vitr. 18 deelen gecalc. soda 32 deelen kristal soda 3 deelen dr. keukenzout	70 deelen koper vitr. 18 deelen gecalc. soda 32 deelen kristal soda 3 deelen dr. natr. sulf.	70 deelen koper vitr. 81 deelen kristal soda	70 deelen koper vitr. 30 deelen sodex.	70 deelen koper vitr. 23 deelen ongebi. kalk.	70 deelen koper vitr. 30 deelen gebi. kalk.
---	---	--	---	---	---	--	--

I. — Pap gemaakt ongeveer 14 dagen na de bereiding van het poeder; het poeder is bij gewone temperatuur zonder drukking bewaard.





70 deelen koper vitr. 30 deelen gecalc. soda	70 deelen koper vitr. 18 deelen gecalc. soda 32 deelen kristal soda.	70 deelen koper vitr. 18 deelen gecalc. soda 32 deelen kristal soda 3 deelen dr. keukenzout	70 deelen koper vitr. 18 deelen gecalc. soda 32 deelen kristal soda 3 deelen dr. natr. sulf.	70 deelen koper vitr. 81 deelen kristal soda	70 deelen koper vitr. 30 deelen sodex.	70 deelen koper vitr. 23 deelen ongebt. kalk.	70 deelen koper vitr. 30 deelen gebt. kalk.
---	---	--	---	---	---	--	--

II. — Pap gemaakt ongeveer 14 dagen na de bereiding van het poeder; het poeder heeft twee uren bij ongeveer 38° C. onder druk gestaan.

neerde soda door de aequivalente hoeveelheid kristalsoda bij de fabriekmatige bereiding slechte resultaten kan geven.

Men vergeete ook niet, dat onze proeven genomen werden met „zuivere” stoffen en dat de toegevoegde verontreinigingen, zooals natriumchloride en natriumsulfaat droog waren. Daardoor zijn de resultaten van onze proeven waarschijnlijk gunstiger dan bij fabriekmatige bereiding, wat betreft het goed zijn en blijven van poeder en van pap.

In de praktijk zal men wel nooit bij de bereiding van poeder voor Bourgondische pap gebruik maken van zuivere gecalcineerde soda, maar stoffen gebruiken, die haar zooveel mogelijk nabij komen in samenstelling en daarbij belangrijk goedkooper zijn. Zulk eene stof wordt o.a. in den handel gebracht onder den naam van „sodex” en daarom hebben wij ook de bruikbaarheid hiervan nagegaan. Zij bleek soms zeer vochtig te zijn, wat toegeschreven kan worden aan het vrij lang bewaren door den verkoper op een vochtige plaats. Daarom werden de monsters „sodex” voor het gebruik scherp gedroogd.

De poeders werden gemaakt door van de twee soorten koper-vitriool (fijn- en grof-gekrystalliseerd) 70 gewichtsdeelen te mengen met 30 deelen „sodex”. Zooals vroeger onder geval e is behandeld bleven deze poeders goed voor zoover ze bij kamertemperatuur en zonder druk werden bewaard. Werden de poeders evenwel in den thermostaat bij 38°—39° C. en onder druk geplaatst, dan bleken zij zich de eerste dagen goed te houden, maar der derden dag waren zij steeds geheel vastgebakken. Omdat de gebruikte soorten „sodex” geen zwavelzuur, maar wel chloor bleek te bevatten en wel ongeveer 0,37 pCt. werd nagegaan of deze geringe hoeveelheid chloor innig gemengd met zuivere gecalcineerde soda ook deze ongewenschte inwerking had op de poedermengsels. Zuiver natriumcarbonaat werd opgelost, de berekende hoeveelheid keukenzout toegevoegd en na indamping en scherpe droging werden weer poeders gemaakt. Ook thans vertoonde zich bij plaatsing in den thermostaat bij 38°—39° C. en onder druk den derden dag samenbakking.

Voegen wij hieraan toe, dat de gebruikte gecalcineerde soda steeds scherp gedroogd werd voordat poedermengsels er mee bereiden werden.

Het zal hieruit duidelijk zijn, dat aan de gecalcineerde soda uit den handel, zooals o.a. „sodex”, zéér lage grenzen voor vocht- en chloorgehalte moeten worden gesteld, indien men ze zal willen gebruiken voor de bereiding van poeder voor Bourgondische pap. Al kan het er mede bereide pappoeder in de koude wel belangrijke hoeveelheden water en chloor verdragen, de kans op den invloed van warmte tijdens het vervoer (per stoomboot bijv.) of bij het liggen in de zon maakt voorzichtigheid wenschelijk; al zijn onze proeven wel niet geheel vergelijkbaar met de toestanden der praktijk, zoo wijzen ze toch duidelijk in die richting.

Verder blijkt uit het bovenstaande dat het raadzaam is warmte



en drukking bij het verzenden en bewaren van pappoeder steeds zooveel mogelijk te vermijden, en dat het in het algemeen niet is aan te bevelen het lang voor het gebruik in voorraad te maken.

Ten slotte zij medegeedeeld, dat poedermengsels bestaande uit 60 gewichtsdeelen kopervitriool en 40 gewichtsdeelen gecalcineerde soda of 40 gewichtsdeelen „sodex” en ook bestaande uit 65 gewichtsdeelen kopervitriool en 35 gewichtsdeelen gecalcineerde soda of 35 gewichtsdeelen „sodex” zich zoowel bij kamertemperatuur als in de warmere omgeving in den thermostaat en onder druk niet van beteekenis onderscheiden van de gewone mengsels (70 en 30 gewichtsdeelen).

Deze opmerking wordt hier gemaakt, omdat naar het schijnt mengsels van  $60 \times 40$ , die natuurlijk goedkooper uitkomen dan die van  $70 \times 30$ , in de praktijk nog al eens gevraagd worden.

In hoeverre zulks raadzaam is wordt dit jaar door een vergelijkende proef in Friesland nagegaan.

---

**Pulver zur Bereitung von Bordeauxmischung. (Burgundische Mischung). (Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).**

Dieses Pulver soll bestehen aus 70 Prozent Kupfervitriol und 30 Prozent wasserfreies Natriumcarbonat, und soll so beschaffen sein, dass es beim Mischen mit der genügenden Kwantität Wasser (gewöhnlich 2 Teile auf 100 Teile Wasser) nach kurzem Umrühren eine Brühe giebt, die zum Gebrauch geeignet ist und sich längere Zeit schwebend erhält.

Es hat sich gezeigt dass öfters Pulver vorkommen die zur Bereitung von Burgundischer Mischung durchaus untauglich sind, weil sie mit Wasser statt eines schwebenden, flockigen Niederschlages von Kupferkarbonat einen schweren sandigen, gleich zu Boden sinkenden geben.

Die oben genannten Untersuchungen haben ergeben dass Verunreinigungen des Kupfervitriols und des Natriumcarbonates, auch Feuchtigkeit in letzterem, Veranlassung geben können zu einer vorzeitigen Umsetzung des Pulvers, und zwar besonders, wenn die Temperatur erhöht, und zugleich Druck auf das Pulver ausgeübt wird (was z. B. in der Praxis geschehen kann wenn einige Säcke aufgestapelt liegen in der Nähe eines Dampfkessels).

Die Umsetzung, einmal angefangen, verbreitet sich durch die ganze Masse; ist das Pulver derart verändert so ist es gänzlich unbrauchbar.

Ein reines feinkristallisiertes Kupfervitriol zeigte sich dem gewöhnlichen, durch mahlen grosser Kristalle erhaltenen, überlegen.

Es ist also den Interessenten dringend zu empfehlen: möglichst

reines Material zur Bereitung zu verwenden, das Pulver nicht im Voraus zu bereiten, und beim Transport höhere Temperaturen und Druck zu vermeiden.

Es kommen auch Pulver von unrichtiger Zusammensetzung vor, die eine stark alkalische oder gelöstes Kupfersalz enthaltende Brühe liefern; weiter Pulver zusammengestellt aus Kupfervitriol und Kalk, das sich gleich umsetzt und keine Brühe mehr giebt.

Eine Mischung von 60 Prozent Kupfervitriol und 40 Prozent Soda wird bisweilen gemeint eine mehr wirksame Brühe zu geben als eine solche von 70 und 30 Prozent.

Es werden darüber noch Versuche angestellt.

---