

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

Vergelijkend onderzoek van eenige methoden ter bepaling van het gehalte aan phosphorzuur in den grond

DOOR

DR. D. J. HISSINK, met medewerking van M. DEKKER.

(Ingezonden 21 November 1924.)

Inleiding.

Het onderzoek is ingesteld met het doel, om na te gaan in hoeverre enkele van de meest gebruikte methoden ter bepaling van het phosphorzuurgehalte van den grond verschillende resultaten gaven, welke bezwaren aan elk der methoden waren verbonden en welke methode zich het best voor toepassing leende. Bij het onderzoek heeft dus niet de vraag voorgezet, om den invloed van verschillende factoren, als: de soort en de sterkte van het zuur, de tijd van behandeling, de temperatuur, het al of niet gloeien van den grond, enz. op het resultaat na te gaan. Zooals blijken zal, is het verkregen cijfermateriaal toch wel in staat op enkele van deze punten eenig meerder licht te verspreiden.

In het onderzoek zijn o. m. opgenomen een tweetal methoden, beschreven in de gecodificeerde Indische voorschriften voor grondonderzoek. Deze voorschriften zijn samengesteld door de commissie, benoemd door de eerste jaarvergadering der Indische proefstations, welke op initiatief van den Directeur van Landbouw, Nijverheid en Handel, Dr. J. H. LOVINK, in 1912 te Bandoeng heeft plaats gehad. Het boekje is gedrukt en uitgegeven in 1913 door het Indische Departement van Landbouw, Buitenzorg. Deze twee methoden zijn de methoden met koud zoutzuur en met citroenzuur. De Indische proefstations hechten nogal practische beteekenis aan de met deze methoden verkregen cijfers, vooral aan het onderling verband, dat er tusschen beide cijfers bestaat ¹⁾.

1) Ook LEMMERMAN meent, dat met behulp van de relatieve oplosbaarheid van de verschillende voedingsstoffen in den grond „ein besseres Urteil über den Wert der Bodennährstoffe zu gewinnen ist, als es der Fall ist, wenn man lediglich mit Hilfe eines bestimmten Lösungsmittels den Prozentgehalt an Nährstoffen feststellt“; zie Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Band 98 (1921), blz. 155—156 en volgende.

Het onderzoek heeft uitsluitend betrekking gehad op de verschillende methoden om het bodemphosphorzuur in oplossing te brengen. De phosphorzuurbepaling zelve in de op de een of andere wijze verkregen oplossing heeft steeds volgens de methode van LORENZ²⁾ plaats gehad. Bij alle methoden, waarbij tot een bepaald volume aangevuld wordt, is het volume van den gebruikten grond in rekening gebracht. Met vrij groote benadering kon het S.G. van de drie onderzochte gronden op 2,5 gesteld worden. Zoo wordt b.v. bij de methode sub W 12½ g. grond in een kolf van 250 cc. gekookt, terwijl nà aanvullen tot de streep 50 cc. voor de phosphorzuurbepaling wordt afgepipetteerd. Ter omrekening op 100 g. grond is het gevonden gewicht aan P₂O₅ niet met $(250 : 50) \times 8 = 40$, doch met $(245 : 50) \times 8 = 39,2$ vermenigvuldigd geworden. De medegedeelde cijfers zijn de gemiddelde van minstens twee goed kloppende cijfers. Wanneer zich moeilijkheden voordeden, wordt dit afzonderlijk vermeld.

Het onderzoek is uitgevoerd met een drietal gronden, in lucht-drogen toestand. Het eerste monster is een vrij zware, humusarme kleigrond; de beide andere monsters zijn kleigronden met meer of minder laagveenhumus vermengd. Tabel I bevat eenige verdere gegevens aangaande herkomst en samenstelling.

TABEL I.

Bijzonderheden van de onderzochte grondmonsters.

Nº. B van de collectie grondmonsters.	B 887.	B 906.	B 899.
Grondsoort	Kleigrond.	Kleigrond.	Humus-houdende kleigrond.
Diepte in c.M.	40 — 75	15 — 40	27 — 37
Gehalten in { organische stof*)	3,0	7,6	16,8
procenten op { koolzure kalk (CaCO ₃)	12,6	0	0
droge stof aan { uitwisselbare kalk (CaO)	0,378	0,587	0,179
Verzadigingstoestand (V)	45,7	42,2	6,5
pH van de waterige grondsuspensie (electrisch gemeten)	7,9	7,3	8,9
Gehalten op { zuuroplosbaar.	0,157	0,098	0,082
grond aan het { citroenzuroplosbaar.	0,079	0,007	0,009
phosphorzuur			
Relatieve oplosbaarheid van het phosphorzuur.	50,8	7,2	11,0

2) Zie de voorschriften voor het meststoffenonderzoek van het Rijkslandbouw proefstation Maastricht; mede Chemisch Weekblad 1909.

*) Bepaald is het gloeiverlies. Het cijfer is dus, tengevolge van het vastgebonden water in de kleisubstantie, iets te hoog.

2. Beschrijving van de gevolgde methoden.

Voor het onderzoek werd uitgegaan van den luchtdrogen grond, als gebruikelijk door een zeef van 2 m.M. gezeefd. Eene hoeveelheid, voldoende voor het geheele onderzoek, werd in een mortier voorzichtig verder fijngewreven en zorgvuldig gemengd. Vooral voor gemengde gronden zooals B 899 (mengsel van klei en laagveenhumus) is deze nauwkeurige menging noodzakelijk³⁾. Dit bleek ons bij herhaling van het onderzoek bij B 899 met eene hoeveelheid uit de groote voorraadsflesch (zie voor de gevonden afwijkingen blz. 154).

I. Koken van den grond met salpeterzuur van 12½ %.

a. 20 g. gegloeide grond gedurende een half uur koken met 100 cc. HNO_3 van 12½ %. 20 g. grond worden in een ruime platinaschaal gedurende 5 uur onder af en toe omroeren zachtjes gegloeid. De gloeirest wordt gedurende ½ uur met 100 cc. HNO_3 van 12½ % in een kolf van 250 cc. op een vlam gekookt. Nà het koken wordt tot ongeveer 200 cc. aangevuld, afgekoeld, 5 cc. geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd, snel afgekoeld en tot de streep aangevuld. Na omschudden wordt onmiddellijk gefiltreerd en in 50 cc. van het filtraat het phosphorzuur volgens LORENZ neergeslagen. Aangezien de vloeistof reeds salpeterzuur en zwavelzuur bevat, behoeft de 40 cc. zwavelzuurhoudend salpeterzuur niet meer te worden toegevoegd, doch kan direct op de voorgeschreven wijze het phosphorzuur met sulfaat-molybdeenoplossing worden neergeslagen. Het neerslag blijft één nacht overstaan, wordt dan door een Neubauer-kroes gefiltreerd, eerst met ammoniumnitraathoudend water en vervolgens met aceton uitgewasschen en in een vacuum van 100 à 200 mm. kwikdruk gedurende ½ uur gedroogd.

b. Als a, doch met deze wijziging, dat nà het koken met HNO_3 geen 5 cc. geconcentreerd H_2SO_4 worden toegevoegd bij het aanvullen van de kolf tot 250 cc.; 100 cc. van het filtraat worden in een bekersglas op het waterbad tot ongeveer 15 cc. ingedampt, 35 cc. zwavelzuurhoudend salpeterzuur toegevoegd en daarna het phosphorzuur neergeslagen en bepaald als sub a.

c. 12½ g. niet-gegloeide grond gedurende een half uur koken met 100 cc. HNO_3 van 12½ %. Geheel als methode sub a, doch met den niet gegloeiden grond. Het koken van de niet-gegloeide gronden moet, vooral in het begin, met het oog op het schuimen zeer voorzichtig geschieden.

Opmerking. De niet-gegloeide, humushoudende gronden geven nà behandeling met zuren filtraten, die door opgeloste humusstoffen meer of minder bruin getint zijn.

d. 12½ gram niet-gegloeide grond gedurende één uur koken met 150 + 50 = 200 cc. HNO_3 van 12½ %. 12½ g. niet-gegloeide

³⁾ Reeds vroeger is gewezen op de afwijkingen, die bij de ontmenging van humuszandgronden verkregen kunnen worden; zie deze Verslagen, n^o. 24 (1920), blz. 212—213.

grond worden gedurende één uur in een kolf van 250 cc. met 150 cc. HNO_3 van 12½ % gekookt. Nà ongeveer drie kwartier is zooveel vloeistof verkookt, dat nog 50 cc. HNO_3 moeten worden toegevoegd. Nà het koken verder geheel als sub *a*.

e. Als d, doch destructie van de in het salpeterzuur opgeloste organische stof en afscheiding kiezelzuur. 12½ g. niet-gegloeide grond worden geheel als sub *d* gekookt met 150 + 50 = 200 cc. HNO_3 . Nà het koken wordt geen sterk zwavelzuur toegevoegd, doch de kolf met water aangevuld. In 50 cc. van het filtraat wordt de organische stof gedestruëerd met koningswater en een lepeltje kaliumchloraat (in een porceleinen schaal op het waterbad), waarna — nà afdampen van het salpeterzuur — het kiezelzuur wordt afgescheiden. Het filtraat van de kiezelzuurafscheiding wordt in een bekeerglas op het waterbad tot ongeveer 15 cc. ingedampt, 35 cc. zwavelzuurhoudend salpeterzuur toegevoegd en het phosphorzuur verder als sub *a* neergeslagen en bepaald.

f. Als d, doch met gegloeiden grond. 12½ g. gegloeide grond worden als sub *d* met 150 cc. HNO_3 gekookt. Nà drie kwartier behoeft thans geen 50 cc. HNO_3 te worden toegevoegd. Overigens geheel als sub *d*.

g. Als e, doch met gegloeiden grond. 12½ g. gegloeide grond worden als sub *d* met 150 cc. HNO_3 gedurende één uur gekookt. Nà drie kwartier behoeft geen 50 cc. HNO_3 te worden toegevoegd. De behandeling met koningswater en kaliumchloraat ter destructie van de organische stof kan thans achterwege blijven, zoodat direct het kiezelzuur wordt afgescheiden. Verder als sub *e*.

II. Koken van den grond met zoutzuur van 12 %.

h. 20 gram niet-gegloeide grond gedurende 2 uur koken met 200 + 150 = 350 cc. HCl van 12 %. 20 g. niet-gegloeide grond worden gedurende twee uur met 200 cc. HCl van 12 % in een kolf van 500 cc. gekookt. Er verkookt zóóveel vloeistof, dat tijdens het koken driemaal 50 cc. HCl bijgevoegd moet worden. Nà het koken wordt afgekoeld, tot de streep aangevuld en gefiltreerd. 100 cc. van het filtraat worden met een weinig salpeterzuur gekookt om de organische stof gedeeltelijk te destrueeren en daarna op het waterbad tot ongeveer 15 cc. ingedampt, waarna het phosphorzuur, nà toevoegen van 35 cc. zwavelzuurhoudend salpeterzuur, bepaald wordt als sub *a*.

i. Als h, doch destructie van de in het zoutzuur opgeloste organische stof en afscheiding van het kiezelzuur. Koken geheel als sub *h*. In 100 cc. van het filtraat wordt de organische stof gedestruëerd en het kiezelzuur afgescheiden (zie sub *e*). Het filtraat wordt tot 15 cc. ingedampt; verder als sub *h*.

k. Als h, doch met gegloeiden grond. Het opkoken met salpeterzuur ter destructie van organische stof kan thans achterwege blijven.

l. Als i, doch met gegloeiden grond. In 100 cc. van het filtraat behoeft thans niet eerst de organische stof gedestruëerd te

worden, doch kan direct tot kiezelzuurafscheiding worden overgegaan.

Opmerking. Bij de bepaling sub *h* (koken met zoutzuur van den niet-gegloeiden grond en geen destructie) worden zeer slecht kloppende cijfers verkregen, vermoedelijk doordat de vloeistof, waarin het phosphorzuur neergeslagen moet worden, te veel zoutzuur bevat, ten gevolg waarvan het neerslag te fijn blijft en gedeeltelijk door het filter heenloopt. Bij de herhalingen werd daarom bij het indampen tot 15 cc. wat verder ingedampt, onder toevoegen af en toe van eenig water. De volgende gewichten aan geel neerslag in milligrammen werden verkregen:

B	Duplobepalingen.	Duplobepalingen bij de herhalingen.
887	167,4—177,4	188,4—190,0
899	85,4— 68,8	84,4— 86,0
906	108,4—110,8	111,4—110,4

Bij de bepalingen sub *i*, *k* en *l* stuit men niet op deze moeilijkheden; men vindt hier steeds goed kloppende cijfers in de duplobepalingen.

III. *Koken met sterk zoutzuur van 25 % aan terugvloekoeler.*

Het koken geschiedt geheel overeenkomstig de voorschriften, gegeven in de *Intern. Mitteilungen für Bodenkunde*, Band V, blz. 1—24, dus met 250 cc. sterk zoutzuur van 25 %, eerst gedurende ongeveer 10 minuten op een middelmatige vlam en daarna gedurende twee uur aan een terugvloekoeler op volle vlam. Na 10 minuten koken zonder koeler is de maximale, constante kooktemperatuur van 110° Celsius bereikt, waarbij het zuur een sterkte bezit van 20 gewichtsprocenten.

m. 10 g. niet-gegloeide grond gedurende twee uur koken met 250 cc. sterk zoutzuur van 25 %. In een droge en gewogen erlenmeijerkolf worden 250 cc. sterk zoutzuur gebracht en het geheel gewogen. Daarna worden 10 g. niet-gegloeide grond toegevoegd en als boven aangegeven gekookt. Na afkoelen wordt het gewicht weer aangevuld op het gewicht van erlenmeijer, zoutzuur en grond, verminderd met het gewicht van het uitgedreven koolzuur. Van het filtraat wordt 100 cc. in een bekersglas tot ongeveer 15 cc. ingedampt en behandeld als sub *b*.

n. Als *m*, doch destructie van de opgeloste organische stof en afscheiding van kiezelzuur. Koken als sub *m*. In 100 cc. van het filtraat wordt de organische stof gedeutereerd en het kiezelzuur afgescheiden als sub *e*. Het filtraat wordt tot ongeveer 15 cc. ingedampt en behandeld als sub *b*.

o. 10 g. gegloeide grond gedurende twee uur koken met 250 cc. sterk zoutzuur. Geheel als sub *m*, doch thans met gegloeiden grond.

p. Als *o*, doch afscheiding van kiezelzuur, of als *n*, doch met gegloeiden grond, zoodat de destructie van de organische stof in 100 cc. van het filtraat achterwege kan blijven en direct tot de kiezelzuurafscheiding kan worden overgegaan.

Opmerking. Ook hier geeft de methode, waarbij de niet-gegloeide grond gekookt en waarbij later niet gedestruueerd wordt enz., dus methode *m*, aanleiding tot moeilijkheden, doordat de gele phosphorzuurneerslagen zeer fijn gekristalliseerd zijn en door het filter heenloopen. Bij B 887 is dit zelfs in zóó sterke mate het geval, dat het onmogelijk is, zelfs na eenige malen opnieuw filtreeren, al het neerslag op het filter te krijgen. Het gehalte aan phosphorzuur is dus in dit monster op deze wijze niet te bepalen (n. t. b.). Bij B 899 en 906 kan door opnieuw filtreeren een helder filtraat verkregen worden. De duplobepalingen leveren dan goed kloppende cijfers (bij B 899 in de duplobepalingen 87,8 en 87,9 milligram en bij B 906 resp. 109,6 en 109,0 milligram). Bij de bepalingen sub *n*, *o* en *p* stuit men niet op deze moeilijkheid; de duplobepalingen kloppen hier goed. Hoewel dus de phosphorzuurbepaling in de monsters B 906 en B 899 volgens deze methode wel uitvoerbaar is, zijn de verkregen cijfers toch minder juist, omdat het aanvullen tot het oorspronkelijk gewicht niet het oorspronkelijk volume teruggeeft.

IV. *Koken van den niet-gegloeiden grond met zoutzuur en salpeterzuur.*

Het zuur is van de samenstelling als gebruikt wordt bij de bepaling van het in mineraalzuur oplosbare phosphorzuur in meststoffen⁴⁾, dus 150 cc. H₂O, 40 cc. HNO₃ (S.G. = 1,2) en 10 cc. HCl (25 %).

q. 25 g. niet-gegloeide grond met 250 cc. zuurmengsel gedurende één uur op open vlam. 25 g. van den niet-gegloeiden grond worden gedurende één uur met 250 cc. zuurmengsel in een kolf van 500 cc. op open vlam gekookt. Na koken afkoelen, aanvullen tot treep en filtreeren. Van het filtraat worden 100 cc. in een bekersglas met een weinig salpeterzuur opgekookt ter destructie van een deel der organische stof, daarna tot ongeveer 15 cc. ingedampt en vervolgens op de bekende wijze behandeld (zie sub *b*).

r. Als *q*, doch destructie van de opgeloste organische stof en kiezelzuurafscheiding. Het koken geschiedt als sub *q*. In 100 cc. van het filtraat wordt de organische stof gedestruueerd en het kiezelzuur afgescheiden. Het filtraat tot ongeveer 15 cc. ingedampt en verder behandeld als sub *b*.

s. Als *q*, doch koken op waterbad, onder herhaald omschudden.

t. Als *r*, doch koken op waterbad, onder herhaald omschudden.

4) Methoden voor het meststoffenonderzoek van het Rijkslandbouwproefstation Maastricht.

V. *u. Digereeren van den niet-gegloeiden grond met sterk zoutzuur van 22,9 % bij kamertemperatuur gedurende 24 uur, volgens de gecodificeerde Indische voorschriften voor grondonderzoek (1913).*

220 g. niet-gegloeide grond worden gedurende 24 uur in een gesloten kolf onder herhaald omschudden behandeld met 500 cc. zoutzuur van 22,9 %. Bij aanwezigheid van koolzure kalk wordt eene aequivalente hoeveelheid zoutzuur extra toegevoegd en wel op de volgende wijze. In plaats van 500 cc. HCl van 22,9 % worden aangewend 375 cc. HCl van een S.G. = 1,15; verder is per procent CaCO_3 op 220 gram grond noodig 4,7 cc. HCl van een S.G. 1,15, terwijl ten slotte met water tot totaal 500 cc. wordt aangevuld. Gedurende de eerste $1\frac{1}{2}$ uur wordt de flesch niet afgesloten om het vrij wordende koolzuur te laten ontsnappen.

Van het filtraat worden 50 cc. (bij CaCO_3 -rijke gronden minder) in een porceleinen schaal op het waterbad drooggedampt, onder toevoeging van salpeterzuur en kaliumchloraat ter destructie van de organische stof. Na afscheiding van het kiezelzuur wordt het filtraat tot ongeveer 15 cc. ingedampt en verder behandeld als sub b.

Opmerking. Het is niet mogelijk het phosphorzuur direct in de sterk zoutzuurhoudende vloeistof neer te slaan. Het neerslag loopt gedeeltelijk door het filter heen en het filtraat blijft ook bij herhaald filtreren troebel. Van gronden, die rijk aan koolzure kalk zijn, moet minder dan 50 cc. van het filtraat in bewerking genomen worden, daar anders de kalkzouten uitkristalliseeren. Nog zij opgemerkt, dat ook bij herhaling met koud zoutzuur een gedeelte van de organische stoffen in oplossing gaat.

VI. *Digereeren met koud citroenzuur.*

v. Digereeren van den niet-gegloeiden grond met koud 2 % citroenzuur bij kamertemperatuur gedurende 48 uur, volgens de gecodificeerde Indische voorschriften voor grondonderzoek 1913. 55 g. niet-gegloeide grond worden onder herhaald omschudden gedurende 48 uur bij gewone temperatuur gedigereerd met 500 cc. citroenzuur van 2 %. Bij aanwezigheid van koolzure kalk wordt eene aequivalente hoeveelheid citroenzuur extra toegevoegd en wel op de volgende wijze. 200 cc. citroenzuur van 5 % komen overeen met 500 cc. citroenzuur van 2 %. Per 1 % CaCO_3 = 0,55 g. wordt extra toegevoegd 15,4 cc. citroenzuur van 5 %, waarna met water tot 500 cc. wordt aangevuld. Gedurende de eerste uren wordt de flesch niet gesloten, om het vrijkomende koolzuur gelegenheid te geven te ontsnappen. Van het filtraat worden 200 cc. (bij CaCO_3 -rijke gronden 100 cc.) in een porceleinen schaal ingedampt en het stroopachtige residu met salpeterzuur gedestruerd. Bij B 899 was het citroenzuur $\text{n}\grave{\text{a}} 3 \times 10$ cc. HNO_3 te hebben toegevoegd reeds verdwenen; bij B 887 en B 906 was, na 6 à 7 maal 10 cc. HNO_3 te hebben toegevoegd, nog eenig citroenzuur aanwezig.

Toevoeging van kaliumchloraat geeft geen betere destructie van het citroenzuur. Bij de phosphorzuurbepaling werkt eene kleine hoeveelheid citroenzuur niet storend ⁵⁾. Het residu wordt in 10 cc. HNO₃ van 10 % en kokend water opgelost en gefiltreerd. Op het filter blijft een witte massa achter, het meest bij monster B 887, dat veel koolzure kalk bevat (calciumcitraat). Het filtraat wordt tot ongeveer 15 cc. ingedampt en verder als sub *b* behandeld.

VII. *Koken van den gegloeiden grond met salpeterzuur*
(Methode van het Rijkslandbouwproefstation Groningen, afdeling voor grondonderzoek).

De volgende methode is ten slotte door de afdeling voor grondonderzoek van het Rijkslandbouwproefstation Groningen aangenomen.

w. 12½ g. van den gezeefden en verder goed gemengden, luchtdrogen grond worden gedurende 5 uur voorzichtig op kleine vlam zacht gegloeid, waarbij de grond af en toe met een platinaspatel omgeroerd wordt, daarna in een kolf van 250 cc. en gebracht en met 150 cc. HNO₃ van 12½ % gedurende vijf kwartier in een glycerinebad met een kookpunt van ongeveer 105° C. gekookt. Op deze wijze verkrijgt men, dat de vloeistof in de kolf regelmatig, zonder stooten, doorkookt. Stijgt de temperatuur van het glycerinebad soms iets te hoog, dan begint de inhoud van de kolf te stooten. Dit wordt voorkomen, door af en toe eenig water bij het glycerinebad te voegen. Na het koken wordt direct door toevoeging van eenig water afgekoeld en daarna verder afgekoeld. Vervolgens wordt 5 cc. geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd, vlug afgekoeld en tot de streep aangevuld, geschud en gefiltreerd. In 50 cc. van het filtraat wordt het phosphorzuur onmiddellijk met 50 cc. sulfaatmolybdeenoplossing neergeslagen en op de bekende wijze bepaald (zie sub *a*).

De resultaten van het onderzoek zijn in tabel II (zie blz. 150) opgenomen in procenten P₂O₅ op luchtdrogen grond. De toevoeging „geen” bij de methoden *d*, *f*, *h*, *k*, *m*, *o*, *q* en *s* beteekent, dat het zure filtraat niet ingedampt is op het waterbad ter destructie van de organische stof en ter afscheiding van het kiezelzuur. Door de toevoeging „wel” bij de methoden *e*, *g*, *i*, *l*, *n*, *p*, *r* en *t* wordt aangegeven, dat het zure filtraat wel op het waterbad is ingedampt. Bij de niet-gegloeide gronden vindt dan en destructie van de organische stof en kiezelzuur-afscheiding plaats, bij de gegloeide gronden alleen kiezelzuur-afscheiding.

3. De invloed van de verschillende bewerkingen.

Hoewel het niet de bedoeling geweest is, een systematisch onderzoek naar den invloed van de verschillende bewerkingen op het verkregen percentage phosphorzuur in te stellen, leveren de

⁵⁾ Reeds door von LORENZ vastgesteld; zie Die landwirtsch. Versuchs-Stationen, 1901.

verkregen resultaten toch voldoende materiaal tot eenige conclusies op verschillende punten. De methode (sub VI), welke het in citroenzuur oplosbare phosphorzuur bepaalt, valt natuurlijk buiten deze bespreking.

1. *Invloed van kiezelzuurafscheiding.* Bij het indampen van de zure filtraten in porceleinen schalen op het waterbad (zie methode e, enz. met het bijvoegsel „wel” in tabel II), moeten twee gevallen onderscheiden worden, te weten waarbij de ge-

TABEL II.

Gehalten aan phosphorzuur (P_2O_5) in procenten op luchtdrogen grond.

Korte beschrijving van de methode.		B 887.	B 906.	B 899.	
I	a	20 g. gegloeiide grond, { direct neerslaan . . . 1/2 uur koken { indampen tot 15 cc. . . 12 1/2 g. niet-gegloeiide grond, verder als a . . . 12 1/2 g. grond, 1 { niet gegloeid { geen : uur koken { vooraf gegloeid { wel . . .	0,148	0,085	0,068
	b		0,148	0,090	0,072
	c		0,148	0,087	0,041
	d		0,147	0,077	0,048
	e		0,150	0,088	0,064
	f		0,154	0,097	0,079
	g		0,152	0,097	0,078
II	h	20 g. grond gedurende 2 uur { niet gegloeid { geen . koken met zoutzuur van { wel . . 12 % { vooraf gegloeid { geen . { wel . .	0,153	0,090	0,069
	i		0,154	0,092	0,074
	k		0,155	0,098	0,088
	l		0,154	0,097	0,088
III	m	10 g. grond gedurende 2 uur { niet gegloeid { geen . koken met zoutzuur van { wel . . 25 % aan koeler { vooraf gegloeid { geen . { wel . .	n. t. b.	0,090	0,072
	n		0,152	0,094	0,077
	o		0,159	0,101	0,084
	p		0,155	0,100	0,080
IV	q	25 g. niet-gegloeiide grond { op open vlam { geen . gedurende 1 uur koken { wel . . met zuurmengsel proef- { op waterbad { geen . stations { wel . .	0,146	0,077	0,052
	r		0,147	0,084	0,062
	s		0,148	0,074	0,049
	t		0,148	0,078	0,055
V	u	220 g. niet-gegloeiide grond gedurende 24 uur bij kamer-temperatuur digereeren met 500 cc zoutzuur van 22,9 % (of meer)	0,140	0,065	0,067
VI	v	55 g. niet-gegloeiide grond gedurende 48 uur bij kamer-temperatuur digereeren met 500 cc citroenzuur van 2 % (of meer)	0,079	0,007	0,009
VII	w	12 1/2 g. gegloeiide grond gedurende 5 kwartier koken in een glycerinebad met 150 cc salpeterzuur van 12 1/2 %.	0,157	0,098	0,082
Gehalte aan organische stof in procenten		2,97	7,60	16,77	

gloeide en niet-gegloeide grond in behandeling is. In het laatste geval dient het indampen mede ter destructie van de organische stof; in het eerste geval wordt alleen het kiezelzuur afgescheiden. Voor het onderzoek naar den invloed van de afscheiding van het kiezelzuur blijven dus ter vergelijking over de methoden *f* en *g*, *k* en *l*, *o* en *p*. Nu heeft de kiezelzuurafscheiding evenwel mede ten gevolge, dat het phosphorzuur ten slotte, na affiltratie van het kiezelzuurneerslag, bij de methoden *g*, *l* en *p* in een minder zuur bevattende vloeistof neergeslagen wordt, dan bij methoden *f*, *k* en *o*. De methoden sub *f* en *g*, sub *k* en *l* leveren nagenoeg dezelfde resultaten. De verschillen tusschen *o* en *p* bedragen bij B 906 slechts 0,001 % en bij B 887 en B 899 0,004 %. Het is nog de vraag, of dit overigens zeer geringe verschil wel een gevolg van de kiezelzuurafscheiding is. De methode sub III verdient, zooals reeds werd opgemerkt, minder vertrouwen, omdat bij deze methode het gewicht door toevoegen van water op het oorspronkelijk bedrag teruggebracht wordt. Aan deze oorzaak schrijven wij telkens de verschillen tusschen *l* en *p* bij B 899 toe. Anders is niet in te zien, waarom sub *p* minder phosphorzuur gevonden wordt dan sub *l* (0,080 tegen 0,083); bij *p* is met sterker zoutzuur gekookt dan bij *l*, terwijl overigens de methoden volkomen gelijk zijn. Bovendien gaat bij koken met sterk zoutzuur minder kiezelzuur in oplossing dan bij koken met minder sterk zoutzuur. Alles en alles bijeengenomen meenen wij de conclusie te kunnen trekken, dat de kiezelzuurafscheiding geen invloed op het resultaat uitoefent.

2. *Invloed van de destructie van de opgeloste organische stof bij de niet-gegloeide gronden.* Bij de behandeling van de niet-gegloeide gronden worden zure filtraten verkregen, die door opgeloste humusstoffen meer of minder donker gekleurd zijn. De behandeling nu van deze filtraten met koningswater heeft hier dus mede ten doel de organische stoffen te destrueeren en aanzien de kiezelzuurafscheiding geen invloed op het resultaat heeft, zijn de verschillen hier alleen aan de destructie van de organische stoffen toe te schrijven.

In tabel III zijn de resultaten bij de niet-gegloeide gronden *zonder en met destructie* van de organische stoffen genomen (in duizendste procenten P_2O_5 op luchtdrogen grond).

De invloed van de destructie van de organische stof springt onmiddellijk in het oog. Bij B 887, dat zoo goed als geen humus bevat, zijn de verschillen zeer gering. B 906 vertoont reeds minder kleine verschillen en bij het zeer humusrijke monster B 899 treden vrij groote verschillen op, het grootst bij *d* en *e*, waar het gehalte aan phosphorzuur stijgt van 0,048 % tot 0,064 %. Blijkbaar gaan de opgeloste organische phosphorverbindingen door de destructie in een vorm over, waarin ze wel met molybdeen neergeslagen worden. Ook bij het koken met zuren moet deze overgang reeds gedeeltelijk plaats vinden. Zoo geeft *m*, waarbij geen organische stoffen

TABEL III.

Invloed van de destructie van de opgeloste organische stoffen bij niet-gegloeide gronden.

Omschrijving der Methode. (geen beteekent geen destructie, wel beteekent wel destructie.)		Gehalte in duizendste procenten P_2O_5 op luchtdrogen grond.		
		B 887	B 906	B 899
I	<i>d</i> geen	147	77	48
	<i>e</i> wel	150	88	64
II	<i>h</i> geen	153	90	69
	<i>i</i> wel	154	92	74
III	<i>m</i> geen	n.t.b.	90	72
	<i>n</i> wel	152	94	77
IV	<i>q</i> geen	146	77	52
	<i>r</i> wel	147	84	62
V	<i>s</i> geen	143	74	49
	<i>t</i> wel	143	78	55

gedestruëerd worden, toch reeds hooge gehalten, die weinig van die bij *n* en zelfs die van *o* en *p* verschillen. Degenen, die aan het niet-gloeien van den grond de voorkeur geven, dienen dus wel te bedenken, dat het al of niet destrueeren van de opgeloste organische phosphorverbindingen van grooten invloed op het resultaat is.

3. *De invloed van het gloeien van den grond.* De invloed van het vooraf gloeien van den grond kan uit tabel IV blijken. Afzonderlijk worden behandeld de methoden, waarbij de organische stoffen in de zure filtraten *niet* en waarbij deze *wel* gedestruëerd zijn. De gehalten zijn uitgedrukt in duizendste procenten P_2O_5 op luchtdrogen grond.

Op slechts één uitzondering na (bij B 887 geven *i* en *l* beide 154) geven alle methoden bij gegloeide gronden hogere cijfers dan de overeenkomstige methoden bij de niet-gegloeide gronden. Uit den aard der zaak treden de grootste verschillen op bij den humusrijksten grond (B 899) en bij de methoden, waarbij de organische stoffen niet gedestruëerd worden. Verder blijken de verschillen bij behandeling met zoutzuur (methoden II en III) kleiner te zijn, dan bij behandeling met salpeterzuur (I). Aangezien bij de methoden sub II en III twee uur gekookt is tegen $\frac{1}{2}$ uur en 1. uur bij de methoden sub I, zou ook de duur van het koken hier mede

van invloed kunnen zijn. De grootste verschillen treffen wij aan tusschen de methoden *c* en *a* en *d* en *f*; de verschillen tusschen *n* en *p*, dus koken met sterk zoutzuur en destructie van de organische stoffen, zijn bij alle drie monsters gering.

TABEL IV.

Invloed van het vooraf gloeien van den grond.

Niet-gegloeid tegen gegloeid.	Gehalte in duizendste procenten P ₂ O ₆ op luchtdrogen grond.		
	B 887 2,97% humus.	B 906 7,60% humus.	B 899 16,77% humus.
I <i>c-a</i> } I <i>d-f</i> } II <i>h-k</i> } III <i>m-o</i> } geen } destructie }	148—148 147—154 153—155 n.t.b.—159	67—85 77—97 90—98 90—101	41—68 48—79 69—83 72—84
I <i>e-g</i> } II <i>i-l</i> } III <i>n-p</i> } wel } destructie }	150—152 154—154 152—155	88—97 92—97 94—100	64—78 74—83 77—80

Dat de organische phosphorverbindingen door het gloeien van den grond in een in zuren beter oplosbaren vorm overgaan, blijkt het best door vergelijking van die methoden, waarbij de opgeloste organische stoffen gedestruerd worden, dus bij vergelijking van de methoden *e* en *g*, *i* met *l* en *n* met *p*. Er treden vooral bij den humusrijken grond en bij korten kookduur, niet onbelangrijke verschillen op bijv. (0,064 % in den niet-gegloeiden grond B 899 tegen 0,078 % in den gegloeiden grond). Aangaande de vraag of bij dit gloeien ook phosphorverbindingen vervluchtigen, kan het onderzoek geen uitsluitsel geven. Van verschillende zijde wordt, juist met het oog op het gevaar voor een verlies van een gedeelte van de organische phosphorverbindingen, bezwaar tegen het gloeien gemaakt. Ook al ware bewezen, dat een gedeelte van de phosphorverbindingen bij het gloeien verloren gaan, dan vragen wij ons nog af, of dit feit op zich zelf wel een argument tegen het gloeien van den grond kan opleveren. Bij het vooraf gloeien van den grond zou dan een kleine hoeveelheid phosphorverbindingen vervluchtigen en dus bij koken niet in de zure oplossing terecht komen; bij niet-gloeien blijven deze verbindingen in een zuuronoplosbaren vorm en komen bij het koken evenmin in de zure oplossing terecht. Een geheel andere vraag is het evenwel, welke van de methoden ons het beste aangaande den bemestingstoestand van den grond inlicht. Deze vraag is door enkel laboratorium-

onderzoek niet te beantwoorden; daarvoor dienen bemestingsproeven, enz. genomen te worden.

Door sommige onderzoekers wordt voorgeschreven den grond bij het gloeien met soda te vermengen. Indien toevoegen van soda het resultaat beïnvloedt, dan moet dit wel in hooge mate het geval zijn bij het monster B 899, dat niet alleen vrij veel humus bevat (ongeveer 16,8 %), maar dat bovendien vrij is van koolzure kalk en slechts een gering gehalte kalk in den humus bezit. De waterige suspensie reageert dan ook sterk zuur ($\text{pH} = 3,9$).

12½ g. B 899 (luchtdroog) werden met 25 cc. van een 4 % soda-oplossing in een platinaschaal op het waterbad ingedampt, iets fijn gewreven en daarna gedurende 5 uur zacht gegloeid. De gloeirest werd in een kolf van 250 cc. gedurende 5 kwartier met 150 cc. HNO_3 van 12½ % in een glycerinebad gekookt en verder geheel volgens *w* behandeld. De bepaling geschiedde in duplo en uit elk filtraat werden twee bepalingen gedaan, totaal dus vier cijfers. Tegelijkertijd werd 12½ g. grond zonder soda zacht gegloeid en dus geheel volgens *w* behandeld. De gewichten van de gele neerslagen bedroegen in milligrammen, bij de sodatoevoeging 66,6—65,8—66,4—65,8, dat is gem. 66,15 of 0,0855 % P_2O_5 en zonder sodatoevoeging 64,6—65,0—64,8—64,8, dat is gem. 64,75 of 0,084 % P_2O_5 . Indien er verschillen optreden, zijn deze toch al heel gering.

Bij de sodatoevoeging bleek de grond samen te bakken. Daarom werd nog een onderzoek aangezet, waarbij 12½ g. van B 899 met 1 g. zuivere koolzure kalk goed gemengd werden, waarna geheel volgens *w* gehandeld werd. Daarnaast werd in 12½ g. geheel volgens *w*, dus zonder CaCO_3 , het phosphorzuur bepaald. Na het gloeien is de gloeirest van den grond, die geen koolzure kalk kreeg, iets rood-geel getint; de gloeirest van den met koolzure kalk behandelenden grond is meer donkergrijs. Na het koken met salpeterzuur blijven deze verschillen in kleur bestaan. Tusschen de filtraten is evenwel geen verschil te constateeren; beide filtraten zijn heel even licht geel getint. De gele neerslagen wogen bij den met CaCO_3 behandelenden grond 64,8 en 63,6, gem. 64,2 milligram, dat is 0,083 % P_2O_5 en bij den niet met CaCO_3 behandelenden grond 61,6 en 62,6, gem. 62,1 milligram, dat is 0,080 % P_2O_5 . Ook hier is een klein verschil te constateeren.

Het resultaat van dit laatste onderzoek is dus, dat bij toevoeging van soda en koolzure kalk aan B 899 een iets hooger gehalte aan P_2O_5 verkregen wordt (0,002 % en 0,003 %). Op grond van het resultaat zou het misschien aanbeveling verdienen, om sterk zure, humusrijke gronden vóór het gloeien met een weinig koolzure kalk te mengen; per gram organische stof kan met 400 milligram koolzure kalk ruim volstaan worden.

Opmerking. B 899 is drie keer volgens de methode *w* onderzocht. Tabel II geeft het gehalte op 0,082 %; hierboven werd gevonden 0,084 % en 0,080 %. Deze verschillen zijn wel is waar niet groot, maar kunnen toch niet aan fouten in de methode *w*

worden toegeschreven. De duplobepalingen leveren als regel cijfers, die minder verschil vertoonen. Mogelijk worden de verschillen door de heterogeniteit van het monster veroorzaakt. Bij elk onderzoek wordt vooraf uit de voorraadsflesch (door 2 m.M. gezeefde, luchtdroge grond) een gedeelte in een mortier extra fijn gewreven en goed gemengd. Doordat deze hoeveelheid uitgeput was, moest opnieuw een monster bereid worden. Op grond van deze resultaten verdient het aanbeveling voor het onderzoek den grond nog eens extra goed te mengen.

4. *Invloed van den aard, de sterkte van het zuur, de hoeveelheid grond en de tijd van koken.* Over al deze invloeden kan het onderzoek, hoewel niet veel, toch nog wel iets leeren. Ik bepaal mij tot het volgende.

A. *Niet gegloeide gronden, destructie organische stof.*

Methode	B 887	B 906	B 899
<i>e</i>	150	88	64
<i>i</i>	154	92	74
<i>n</i>	152	94	77
<i>r</i>	147	84	62
<i>t</i>	143	78	55
<i>u</i>	140	65	37

Bij gronden, die weinig of geen humus bevatten als B 887, zijn al de bovengenoemde invloeden van geringen invloed. Zelfs bij behandeling met koud zoutzuur (methode *u*) wordt nog 0,140 % P_2O_5 tegen maximum 0,154 bij methode *i* gevonden. Naarmate de grond meer humus bevat, doen de bovengenoemde factoren meer hun invloed gelden. Vooral de invloed van de temperatuur is groot. Methode *u* (koud zoutzuur) geeft bij B 899 slechts 0,037 % tegen kokend zoutzuur (methode *i* en *n*) 0,074 % en 0,077 %. Ook de invloed van den tijd is nogal vrij groot (vergelijk *r* met *i* en *n*). Kookt men evenwel 2 uur, dan doet de sterkte van het zoutzuur er weinig meer toe (*i* tegen *n* bij B 899 geeft resp. 0,074 % tegen 0,077 %).

B. *Gegloeide gronden.* De resultaten zijn in duizendste procenten op luchtdrogen grond in tabel V opgenomen. Tevens zijn de gehalten omgerekend op procenten van de resultaten, bij de methode *w* verkregen.

TABEL V.

Omschrijving der methode:	B 887. 2,97 % org. stof.		B 906. 7,60 % org. stof.		B 899. 16,77 % org. stof.	
	Gehalten in duizendste procenten phosphorzuur (P ₂ O ₅)					
	op lucht- drogen grond.	in % op <i>w.</i>	op lucht- drogen grond.	in % op <i>w.</i>	op lucht- drogen grond.	in % op <i>w.</i>
I a) 1/2 uur . . .	148	94,3	85	86,7	68	82,9
b) HNO ₃ 12 1/2 %	148	94,3	90	91,9	72	87,8
I f) 1 uur . . .	154	98,1	97	99,0	79	96,3
g) HNO ₃ 12 1/2 %	152	96,8	97	99,0	78	95,1
II k) 2 uur . . .	155	98,8	98	100,0	83	101,2
l) HCl 12 %	154	98,1	97	99,0	83	101,2
III o) 2 uur . . .	159	101,3	101	102,0	84	102,4
p) HCl 25 %	155	98,8	100	102,0	80	97,6
VII w 5 kwartier HNO ₃ van 12 1/2 %	157	100	98	100	82	100

Bij koken gedurende 1/2 uur (*a* en *b*) is er bij de humusrijke gronden B 899 en B 906 nogal eenige afwijking van de methode *w*. Bij B 887 is dit verschil al zeer gering. Zonderen we deze twee methoden uit, dan zijn de onderlinge verschillen uiterst gering, zelfs bij de humusrijke gronden. De invloed van het gloeien overheerscht dus; *bij gegloeide gronden en niet te korten kookduur oefenen de overige factoren weinig invloed meer uit.*

Opmerking. Zooals uit de cijfers van tabel V volgt, is het onderscheid tusschen methode *a* en *w* bij B 887 slechts gering en bij B 906 en 899 grooter. Aangezien alle cijfers op gegloeide gronden betrekking hebben, ligt de conclusie voor de hand, dat de organische phosphorverbindingen ook na het gloeien moeilijker oplossen dan de niet-organische. Zooals straks nader besproken zal worden, onderscheidt zich B 887 evenwel van andere kleigronden door de groote citroenzuur-oplosbaarheid van het phosphorzuur (zie cijfers sub V) en we hebben ons dus de vraag gesteld of ook in deze omstandigheid het geringe verschil tusschen *a* en *w* gezocht moest worden. Daartoe is een kleigrond B 910 onderzocht, die in menig opzicht op B 887 lijkt (humusarm, rijk aan koolzure kalk), doch waarvan de citroenzuuroplosbaarheid van het phosphorzuur slechts 15,6 % bedraagt tegen 49,7 in B 887. B 910 werd nu onderzocht volgens methode *a*, idem doch 1/2 uur in het

glycerinebad en ten derde volgens methode *w*. De resultaten waren (milligrammen geel neerslag): 106,0—106,2 = gem. 106,1, dat is 0,085 % P_2O_5 ; 67,0—66,4 = gem. 66,7, dat is 0,086 % P_2O_5 (vroeger gevonden 0,087 % P_2O_5). Hier is het verschil tusschen methode *a* en *w* nog geringer dan bij B 887. De grootere citroenzuuroplosbaarheid van het phosphorzuur in B 887 speelt dus waarschijnlijk hier geen rol en we moeten dus wel aannemen, dat de organische phosphorverbindingen, ook na het gloeien, moeilijker dan de niet-organische oplossen. Bij een kookduur van een uur en meer verdwijnt dit verschil echter.

4. Keuze van de Methode.

Bij het doen van eene keuze uit de methoden *a* tot en met *t* moet men het vooraf er over eens zijn, of men den grond al of niet vooraf wenscht te gloeien. Op grond van de beschouwingen, hierboven gegeven, komt het ons voor, dat tegen het gloeien — zelfs bij onderzoek van vrij kalkarme, sterk humushoudende kleigronden — geen bezwaren bestaan. Desnoods kan bij zure gronden van dit type bij het gloeien wat koolzure kalk worden toegevoegd. In hoeverre dit standpunt ook ten opzichte van meer venige gronden kan worden ingenomen, zou een nader onderzoek moeten uitwijzen. Indertijd is het phosphorzuur in de gronden en baggermonsters uit polders en plassen ten oosten van de Utrechtsche Vecht ook bepaald na zachtgloeien van de luchtdroge stof ⁶⁾.

Zonder twijfel hebben wij ons bij het besluit om de gronden vooraf zacht te gloeien mede door de volgende overwegingen van practischen aard laten leiden. Bij behandeling van niet-gegloeide, humushoudende gronden met zuren gaan organische phosphorverbindingen in oplossing, die gedestruceerd moeten worden, wat een tijdroovende bewerking is. Ook blijft het onaangename schuimen bij het koken na het gloeien van den grond achterwege. Verder is de invloed van de andere factoren (tijd van koken, soort en sterkte van het zuur) bij niet-gloeien van den grond vrij groot, terwijl bij vooraf-gloeien van den grond en niet al te korten kookduur het er verder weinig toe doet, welke methode men kiest. Men kan dan zijne keuze op de meest eenvoudige methode laten vallen. En dat zijn ongetwijfeld de methoden, waarbij met salpeterzuur gekookt wordt. Met het oog op de niet onaanzienlijke verschillen tusschen de methoden *a* en *b* eenerzijds en *f* en *g* anderzijds, verdient het verder aanbeveling den kookduur niet te kort te nemen. Ten slotte voorkomt het koken in een glycerinebad het onaangename stooten van de kolven tijdens het koken. Een en ander heeft er toe geleid, de methode *w* in te voeren. Het is eene methode, welke zich voor massa-onderzoek uitstekend leent. De duplo-bepalingen in hetzelfde salpeterzuur-extract loopen hoogstens 1 à 2 mgr. (gewicht gele neerslag) uiteen, dat is in procent

6) Deze Verslagen, n^o. 24 (1920), blz. 40.

P_2O_5 op grond 0,0013 % à 0,0026 %. Bij meer dan 2 mgr. verschil vindt eene herhaling plaats.

Er wordt eene correctie voor het volume van den grond aangebracht. Het soortelijk gewicht van den grond wordt op 2,5 aangenomen. 12,5 gr. grond nemen dus een volume van 5 cc. in. Voor de P_2O_5 -bepaling wordt genomen 50 cc. uit de kolf van 250 cc., dat is 50 cc. van de 245 cc. vloeistof. Er is dus in bewerking $(50:245) \times 12,5 \text{ g.} = 2,55$ gram grond. Door het gloeien van den grond wordt dit getal bij humushoudende gronden iets kleiner. De invloed op het P_2O_5 -cijfer doet zich evenwel eerst bij gronden met meer dan 30 à 40 % humus in de derde decimaal gelden. Door de platinaschaal na het gloeien te wegen, kan de factor nauwkeurig berekend worden.

5. De behandeling met sterk zoutzuur in de koude (Indische methode *u*) en de bepaling van het in citroenzuur-oplosbaar phosphorzuur (methode *v*).

Het is altijd het streven geweest, om naast de gehalten aan plantenvoedende bestanddeelen, die bij behandeling met geconcentreerde, sterke zuren (HCl , HNO_3) en bij hoogere temperaturen in oplossing gaan, ook te bepalen de gehalten aan deze bestanddeelen, bij behandeling van den grond bij kamertemperatuur met zeer verdunde oplossingen van sterke zuren (HCl , HNO_3) of met meer of minder geconcentreerde oplossingen van zwakke zuren, als citroenzuur en koolzuur. Tot deze laatste methoden behooren de methoden *u* (Indische methode) en *v* (citraenzuur).

De methode *u* is bij de Indische suikerproefstations ingevoerd door KOBUS en MARR⁷⁾. Het voordeel van deze methode zou zijn, dat „auf diese Weise die grösstmögliche Menge der disponibelen Pflanzennährstoffe ohne Erhitzung — und infolgedessen tiefgreifende Zersetzung — und bei grossem Ueberschuss des Lösungsmittels in einer Extraction” te bepalen is.

Zooals uit tabel I blijkt, zijn de verschillen tusschen de methode *u* en de methode *w* bij de drie onderzochte gronden des te grooter, naarmate de gronden humusrijker zijn. Dat hier vrijwel alleen de temperatuur, waarbij het zuur inwerkt, een rol speelt, blijkt door methode *n* in de vergelijking te betrekken, welke methode in wezen van methode *u* alleen verschilt met betrekking tot de temperatuur, waarbij behandeld wordt. Bij beide methoden *n* en *u* wordt de niet-gegloeide grond gebruikt en wordt het zoutzuurextract vóór het neerslaan van het phosphorzuur gedgestrueerd.

De cijfers in tabel VI toonen duidelijk aan, dat vooral de oplosbaarheid van de organische phosphorverbindingen van de temperatuur afhankelijk is. De verschillen tusschen *u* en *n* zijn bij B 887 (3,0 % humus) gering en stijgen bij B 906 en B 899. Kookt men slechts voldoende langen tijd met sterk zoutzuur (methode *n*), dan is het verschil — zelfs bij den humusrijken

7) Archief voor de Suikerindustrie in Nederlandsch-Indië.

grond B 899 — bij gegloeiden (*w*) en niet-gegloeiden grond (*n*) gering (82 tegen 77). In de koude (methode *u*) lossen de organische phosphorverbindingen dus moeilijker op dan de anorganische.

TABEL VI.

Methode.	B 887 2,97 % humus.		B 906 7,60 % humus.		B 899 16,77 % humus.	
	Gehalten aan phosphorzuur.					
	in duizendste procenten op grond.	in % op <i>w</i> (=100).	in duizendste procenten op grond.	in % op <i>w</i> (=100).	in duizendste procenten op grond.	in % op <i>w</i> (=100).
<i>u</i> (koud) . . .	140	89	65	66	37	45
<i>n</i> (warm) . . .	152	97	94	96	77	94
<i>w</i>	157	100	98	100	82	100

De bepaling van het in citroenzuur oplosbaar phosphorzuur volgens de voorschriften van de Indische proefstations leverde aanvankelijk eenige moeilijkheden op. De destructie van het citroenzuur vond bij B 899 (met 16,8 % humus) vrij vlug (na toevoeging van 3×10 cc HNO_3) plaats. Bij de humusarme gronden B 887 en B 906 was, na 6 à 7 maal 10 cc HNO_3 te hebben toegevoegd, nog eenig citroenzuur aanwezig. Toevoeging van kaliumchloraat gaf geen betere destructie. Volgens Lorens werken kleine hoeveelheden citroenzuur evenwel niet storend bij de phosphorzuurbepaling. Na de destructie wordt het residu op het waterbad in verdund salpeterzuur opgelost, warm gefiltreerd en zoo vlug mogelijk met warm water uitgewassen. Laat men afkoelen, dan kristalliseeren bij gronden met veel koolzure kalk, als B 887, de kalkzouten uit. Deze gronden geven bovendien het ongerief, dat zich na toevoeging van de molybdeenoplossing gedurende den nacht op het gele neerslag een wit kristallijn kalkneerslag afzet, dat zeer moeilijk in het ammoniumnitraat-houdende waschwasser oplost. Bij gronden met meer dan 5 % CaCO_3 is toen met goed gevolg in plaats van 200 cc, slechts 100 cc van de citroenzuur-oplossing in bewerking genomen, waarna het witte neerslag uitbleef. Ook bij de citroenzuurmethode is de overeenstemming tusschen de duplobepalingen uitstekend. Aangezien hier meer grond in bewerking is, maakt een verschil van 4 milligram in het gele neerslag een verschil van hoogstens 0,001 % P_2O_5 .

Hoewel de bedoeling van dit artikel alleen is de analytische zijde van het vraagstuk te behandelen, moge hier toch terloops gewezen worden op de beteekenis, welke — vooral in de laatste jaren (zie noot 1) — aan de zoogenaamde relatieve oplosbaarheid van het phosphorzuur gehecht wordt. Hieronder wordt verstaan

de verhouding tusschen de gehalten aan citroenzuuroplosbaar-phosphorzuur en zuuroplosbaar phosphorzuur (in procenten). Bij 887 is dit getal $100 \times 0,079 : 0,157 = 50,3$; bij de andere gronden de relatieve oplosbaarheid slechts 7,2 en 11,0. Bij een onderzoek van een vrij groot aantal Nederlandsche gronden traden frappante verschillen in de relatieve oplosbaarheid van het phosphorzuur tusschen verschillende bodemtypen voor den dag.

Gemiddeld werden gevonden voor zuuroplosbaar phosphorzuur, citroenoplosbaar phosphorzuur en relatieve oplosbaarheid van het phosphorzuur in eene serie zeeleiggronden: 0,099 %—0,027 %—27,7 %, en in eene serie rivierleiggronden: 0,155 %—0,018 %—11,6 %. In verband met de opvattingen van LEMMERMANN zouden deze rivierleiggronden dankbaarder voor een phosphorzuurbemesting moeten zijn, dan de onderzochte zeeleiggronden. Het verdient aanbeveling te trachten dit door bemestingsproeven uit te maken.

Vergleichende Untersuchungen einiger Methoden zur Phosphorsäurebestimmung im Boden.

Kurze Zusammenfassung.

In drei typischen Böden wurde die Phosphorsäure nach einer grossen Anzahl der üblichen Methoden bestimmt. Nach kritischer Ueberlegung wurden die folgenden zwei Methoden A und B angenommen.

A. *Bestimmung der säurelöslichen Phosphorsäure.*

12,5 g. des lufttrocknen und feinzerriebenen Bodens werden während 5 Stunden vorsichtig auf kleiner Flamme in Platinschale geglüht (dann und wann umrühren), in einen 250 cc. Kolben geschüttelt und mit 150 cc. HNO_3 (12½ %) während 75 Minuten in einem Glyzerinbade (Siedepunkt 105 Gr. Celcius) gekocht (Kolben wiederholt umdrehen). Beim Stossen des Kolbens wird das Glyzerin mit etwas Wasser (H_2O) verdünnt. Nach dem Kochen unter Hinzufügen von etwas Wasser abkühlen, 5 cc. konzentrierte H_2SO_4 beifügen, schnell abkühlen, Wasser bis zur Marke zufügen, mischen und filtrieren. In 50 cc. des Filtrates wird die Phosphorsäure mit 50 cc. Sulfatmolybdänreagens (nach LORENZ) präzipitiert und am folgenden Morgen durch Neubauer-Tiegel abfiltriert, mit NH_4NO_3 und Aceton ausgewaschen und während einer halben Stunde in Vacuum getrocknet. Das Volum des Bodens wird in Rechnung getragen.

B. *Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure.*

55 g. des nicht-geglühten, lufttrocknen, fein-zerrieben Bodens werden unter wiederholten Schütteln während 48 Stunden mit 500 cc. 2 % Zitronensäure-Lösung bei Zimmertemperatur digeriert.

Bei CaCO_3 -haltigen Böden wird 500 cc. einer entsprechend stärkeren Zitronensäure-Lösung angewendet. 200 cc. (Böden mit mehr als 5 % CaCO_3 , 100 cc.) werden in Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft und zur Oxydation der Zitronensäure mit 5×10 cc. HNO_3 (S.G. = 1,4) behandelt. Um das Spritzen vorzubeugen, darf das Wasserbad nicht zu stark kochen. Das Residuum wird in 10 cc. HNO_3 von 10 % und heissem Wasser gelöst und warm in einen Becherglas filtriert, im Becherglas auf dem Wasserbade bis ungefähr 15 cc. eingedampft, 35 cc. H_2SO_4 — HNO_3 -Lösung (LORENZ) hinzugefügt und in der Kochhitze mit 50 cc. Sulfatmolybdän-Lösung (LORENZ) die P_2O_5 präzipitiert.

Die relative Löslichkeit der $\text{P}_2\text{O}_5 = 100 \text{ B} : \text{A}$.

