

Bijdrage tot de kennis van de binding der ammoniakstikstof door zeolitisches materiaal

DOOR

Dr. D. J. HISSINK.

(Voorloopige mededeeling).

Op verschillende plaatsen betoogt Mulder ¹⁾, dat de planten in een goeden bouwgrond vooral gesubstitueerde deelen bekomen. Men bemest in een goeden bodem, ruim van het zeolitisches deel voorzien, niet de planten, doch den bodem. En Mulder licht dit als volgt toe. Goede bouwgrond heeft zijne chemische essentie in het zeolitisches deel, in een silikaat van de volgende samenstelling: $m \text{ Si O}_2$, $n \text{ Al}_2 \text{ O}_3$, $o (\text{Ca O, Mg O, Fe}_2 \text{ O}_3, \text{ Mn O, K}_2 \text{ O, Na}_2 \text{ O, (NH}_4)_2 \text{ O})$. Zoo men nu potasch in den bodem brengt, dwaalt men, indien men meent, dat men nu potasch aan de planten geeft. Indien in het zeolitisches deel weinig potasch voorkomt, zal die toegevoegde potasch daarin opgenomen worden, geheel of gedeeltelijk, al naar de gegeven hoeveelheid en de armoede aan potasch van het zeolitisches deel. En in de plaats van die gebonden potasch zal of zullen die bases vrij komen uit het zeolitisches deel, welke er voor de ruimste hoeveelheid in voorhanden waren; zoodanig, dat men, potasch aan den bodem gevende, kalk en magnesia in den bodem vrij maken zal, en dat men daarmee de planten bemest, terwijl men potasch aan den bodem gegeven had ²⁾. Wil men meerdere voorbeelden, ze zijn er te over. Door verschillende onderzoekers is eene gunstige werking van eene bemesting met keuzenzout waargenomen. Deze wordt veroorzaakt, doordat het natrium uit het keuzenzout in-

¹⁾ De Scheikunde der bouwbare aarde door G. J. Mulder, III, 172; III, 398; III, 443; VI, 62.

²⁾ Mulder, III, 445.

werkt op het zeolitische deel van den bodem en daaruit vrijmaakt de andere basen, als kalk, magnesium, kali en ammonium, welke stoffen nu door de planten kunnen worden opgenomen. Zoo vond bijv. Wagner, dat zwavelzure ammoniak door toevoeging van keukenzout veel beter werkt. Dit wordt zeer waarschijnlijk niet alleen veroorzaakt door eene directe werking van het natrium, maar ook, doordat in het zeolitisch bodemmateriaal vastgelegde ammoniak door natrium wordt vrijgemaakt ³⁾. Op dezelfde gronden kan men zeggen, dat eene bemesting met kalkzouten tegelijk eene bemesting met kali, magnesia en ammonium is.

Dit substitutievermogen van het zeolitisch gedeelte van den bodem is reeds sinds Way bekend ⁴⁾. Ook de in de natuur voorkomende gekristalliseerde zeoliten bezitten deze eigenschap in meerdere of mindere mate ⁵⁾. Door Gans ⁶⁾ zijn thans langs kunstmatigen weg zeoliten bereid, die dit vermogen in hooge mate bezitten en bovendien zeer doorlaatbaar zijn; hij bestempelt deze kunstmatige zeolietachtige lichamen met den naam van permutieten.

De kracht, waarmede deze lichamen — het zeolitische gedeelte van den bodem, de gekristalliseerde zeoliten, de permutieten, in één woord het *zeolitisch materiaal* — de basen, als calcium, magnesium, kalium, natrium, ammonium vasthoudt, is zoo groot, dat door uitwasschen met water slechts sporen er aan onttrokken worden. Uit een landbouwkundig oogpunt is het ongetwijfeld van belang te weten, hoe dit zeolitisch materiaal en in de eerste plaats het in den bodem aanwezige, zich ten opzichte van de planten gedraagt; of de vastgelegde stoffen misschien zoo vastgebonden zijn, dat ze althans gedeeltelijk, gedurende één vegetatieperiode niet voor de planten toegankelijk worden?

Het Landbouwkundig Instituut te Breslau heeft getracht een antwoord op deze vraag te geven wat de ammoniakstikstof betreft. In 1905 verscheen eene eerste mededeeling; dit jaar de tweede ⁷⁾.

De in 1904 genomen proeven zijn niet geheel zonder fouten. Hierom en om de verkregen resultaten nogmaals te controleeren, werden de proeven in 1907 herhaald. Deze laatsten worden hier kort medegedeeld.

³⁾ Die Ausnutzung des Stickstoffs in Form von Salpetersaurem Ammoniak, von Th. Pfeiffer, A. Hepper und L. Frank, Mitteilungen der Landwirtsch. Institute der Königl. Universität Breslau; Band IV, Heft III, 347.

⁴⁾ Journal of the Royal Agric. Soc., Tom, XIII.

⁵⁾ Zie bijv.: Umwandlung des Feldspaths in Sericit (Kaliglimmer), von Carl Benedicks (Sonderabdruck von Bull. of the Geol. Inst. of Upsala, Vol. VII, 278.

⁶⁾ Zie deze mededeelingen, n^o. VI, blz. 2.

⁷⁾ Die Festlegung des Ammoniakstickstoffs durch die Zeolithe im Boden. Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Institute der Königl. Universität Breslau, Band III, 299 en Band IV, 321, door Th. Pfeiffer en zijne medewerkers.

Vier en twintig zinken potten werden met 18 K.G. Oderzand, dat vrij is van zeolitisch materiaal, gevuld en bemest per pot met 0,300 gram stikstof in den vorm van bloedmeel, 1,436 gram stikstof in den vorm van zwavelzure ammoniak, 2,5 gram K_2O als kaliumsulfaat, 2,5 gram P_2O_5 als monocalciumphosphaat en 1,0 gram magnesiumchloride. Verder kregen 3×4 potten opklimmende hoeveelheden calciumzeoliet (175—350—525 gram). Dit calciumzeoliet was bereid door fijn gemalen apophylit na behandeling met een 10 pCt. chloorcalciumoplossing met gedestilleerd water uit te wasschen. Het bevatte 6,49 pCt. uitwisselbare kalk (bepaald door behandeling met ammoniumchloride). De overblijvende 12 potten kregen zooveel kalk in den vorm van $CaCO_3$ als met het calciumzeoliet in de eerste 12 gegeven was (resp. 21—42—63 gram). We zullen de eerste 12 de zeolietpotten, de laatste 12 de zandpotten noemen. Op 30 April werden in elke pot 48 korrels gerst gezaaid. De gerst had in hooge mate van meeldauw te lijden en moest reeds 18 Juni geoogt worden. Dadelijk daarop, 21 Juni, werd haver uitgezaaid, (48 korrels), die 14 Augustus werd geoogst.

De gerstopbrengst is in alle 24 potten nagenoeg even groot; de zeolietpotten brengen echter meer haver op.

Pfeiffer trekt de volgende conclusies:

1. Onder de omstandigheden, waaronder de proeven genomen werden, vindt steeds stikstofverlies plaats;
2. Door toevoeging van calciumzeoliet vermindert het stikstofverlies, waarvan de tweede vrucht, de haver, profiteert;
3. Calciumzeoliet heeft derhalve de ammoniakstikstof zoo vastgebonden, dat ze gedeeltelijk eerst gedurende eene tweede vegetatieperiode door de plantenwortels geassimileerd kan worden.

Tegen deze laatste gevolgtrekking heb ik bezwaar, en wel om de volgende redenen:

Op verschillende plaatsen wordt medegedeeld, dat de gerst in de zandpotten steeds over eene ruime hoeveelheid stikstof kon beschikken. Er is geen verschil tusschen de opbrengsten der zand- en zeolietpotten en in de laatste had de gerst derhalve ook geen gebrek aan stikstof. De hoeveelheid stikstof was blijkbaar voor de gerst voldoende; men kan niet zeggen, dat de stikstof in de zeolietpotten zoo sterk werd vastgehouden, dat de gerst een gedeelte niet kon opnemen; de gerst had blijkbaar geen behoefte aan meer stikstof. Trouwens Pfeiffer zegt zelf, (blz. 327/28): „Die Zeolithgaben haben auf den Ammoniakstickstoff festlegend gewirkt. Das ⁸⁾ Verhältniß beider Faktoren zu ein ander (175—350—525 gram Zeolith: 1,436 gram N) war aber ein derartiges, dass die Gerste noch ungestört zu wachsen ver-

⁸⁾ Cursiveering van mij.

mochte"; en ik voeg hier aan toe „in de zeolietpotten even goed als in de zandpotten". In dit verband verdient het bovendien de aandacht: 1^o. dat de gerst vroegtijdig geoogst werd en 2^o. de haver direct na de gerst werd geplant.

Naar het mij voorkomt, is derhalve door deze proeven nog niet bewezen, dat het zeolitische materiaal de ammoniakstikstof zoo sterk vastlegt, dat deze in één vegetatieperiode niet gebracht kan worden in een voor de planten opneembaren vorm.

Het komt mij voor, dat het wel de moeite waard zal zijn na te gaan of de methode Mitscherlich ⁹⁾ ook eenig licht in dit vraagstuk kan ontsteken. Aangenomen, dat deze methode ons in staat stelt kwantitatief na te gaan, aan welke chemische omzettingen de meststoffen in den bodem onderworpen zijn, dan moet het ook mogelijk wezen uit te maken of bij bemesting met ammoniakstikstof deze gedeeltelijk in een volgens den zin dezer methode niet assimileerbaren vorm overgaat. Dit onderzoek dient te geschieden met bodems van verschillend zeolitisches gehalte, (van zware kleigronden tot lichte zandgronden) en gepaard te gaan met vegetatieproeven, in den geest als die te Breslau genomen zijn.

Vooraf dient echter het gedrag van de zeolieten zelve te worden vastgesteld en hiervoor lijken mij de door Gans bereide permutieten ¹⁰⁾ het meest aangewezen. Met dit onderzoek werd een aanvang gemaakt, maar het moest tengevolge van de campagne 1908/1909 worden afgebroken. Aangezien de verkregen resultaten reeds eenigszins een geheel vormden, kwam het mij niet ongewenscht voor reeds thans tot eene voorloopige publicatie over te gaan, te meer omdat het wel eenigen tijd zal duren voor de afgebroken onderzoekingen wederom kunnen worden ter hand genomen.

Doel van het onderzoek was na te gaan hoeveel stikstof van een ammoniumpermutiet in oplossing ging door behandeling met opklimmende hoeveelheden met koolzuur verzadigd water. Voorloopig werd de temperatuur bepaald op 30° C., de tijd op 24 uur. De invloed van deze twee factoren, alsmede het gedrag van andere basen dan ammonium, zullen nog worden nagegaan, ook bij wisselend koolzuurgehalte van het water.

Voor de bereiding van ammoniumpermutiet werd ongeveer 150 gram natriumpermutiet ¹¹⁾ gebracht in eene wijde buis, die van onderen nauw toeloopt en door eene kraan is afgesloten. Opgeschonken werd eene 10 pCt. oplossing van ammoniumsulfaat. Door middel van een hevel stond de vloeistof in de buis in verbinding met de ammoniumsulfaatoplossing in de flesch. De kraan werd zoover geopend, dat de vloeistof langzaam doordrupte en in ongeveer 24 uur acht liter ammoniumsulfaat doorgelopen waren,

⁹⁾ Zie deze mededeelingen n^o. VI, blz. 5 en 34.

¹⁰⁾ Zie deze mededeelingen n^o. VI, blz. 1 tot 3.

¹¹⁾ Afkomstig uit de fabriek van de Aktiengesellschaft, J. D. Riedel, Berlin N. 39.

waardoor de natriumpermutiet nagenoeg geheel veranderd was in een ammoniumpermutiet. Deze werd uitgewasschen met 8 liter water, waardoor ongeveer 50 mGr. stikstof op de 150 gram permutiet verwijderd werden, derhalve slechts 0,03 pCt. De gevormde ammoniumpermutiet werd bij ongeveer 30—40° C. gedroogd en goed fijngewreven.

De bepaling van het gehalte aan totaal stikstof geschiedde door 100 mGr. stof met 250 cc. water en 10 cc. natronoplossing (500 gram + 1 L. water) gedurende 20 minuten te koken. De dampen gingen ten slotte door kwartsbuizen ten einde te voorkomen, dat alkaliën uit het glas in den ontvanger terecht kwamen. Normaliteit van het zuur 0,02; indikator één druppel lakmoid (verzadigde oplossing in sterke alkohol). De noodige blinde bepalingen werden steeds minstens in drievoud verricht.

Gehalte aan totaal stikstof:

5,58 pCt.	}	gemiddeld 5,68 pCt. (waarschijnlijke fout 0,05 pCt.; waarschijnlijke fout van het gemiddelde 0,02 pCt.).
5,72 "		
5,63 "		
5,72 "		
5,72 "		

Ten einde na te gaan of op deze wijze wel alle stikstof bepaald was, werden nog eenige bepalingen gedaan als volgt:

1. zoo lang mogelijk destilleeren, respectievelijk met loog en magnesia; gemiddeld 5,68 pCt. N.;
 2. uitloogen van 100 mGr. permutiet met 250 cc. eener warme 2 pCt. oplossing van kaliumchloride en destillatie van het filtraat met loog; gemiddeld 5,68 pCt. N.;
 3. koken met sterk zwavelzuur (100 mGr. met 15 cc.) en destillatie met natronloog; gemiddeld 5,66 pCt. N.
- Het gehalte aan totaal stikstof is derhalve 5,68 pCt.

Gans geeft o.a. op de volgende samenstelling zijner permutieten:

Kieselzuur (SiO_2)	=	34,00 pCt.
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	=	25,00 "
Natron (Na_2O)	=	14,75 "
Water (H_2O)	=	25,40 "
		<hr/>
		99,15 pCt.

Indien al het natron (Na_2O) in deze verbinding door $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ vervangen wordt, verkrijgt men een ammoniumpermutiet met ongeveer 6,7 pCt. stikstof (N). De permutiet, waarvan ik uitgegaan ben, bevat derhalve of minder dan 14,75 pCt. Na_2O , of niet al het natron is door ammonium vervangen.

Wisselende hoeveelheden ammoniumpermutiet werden nu in

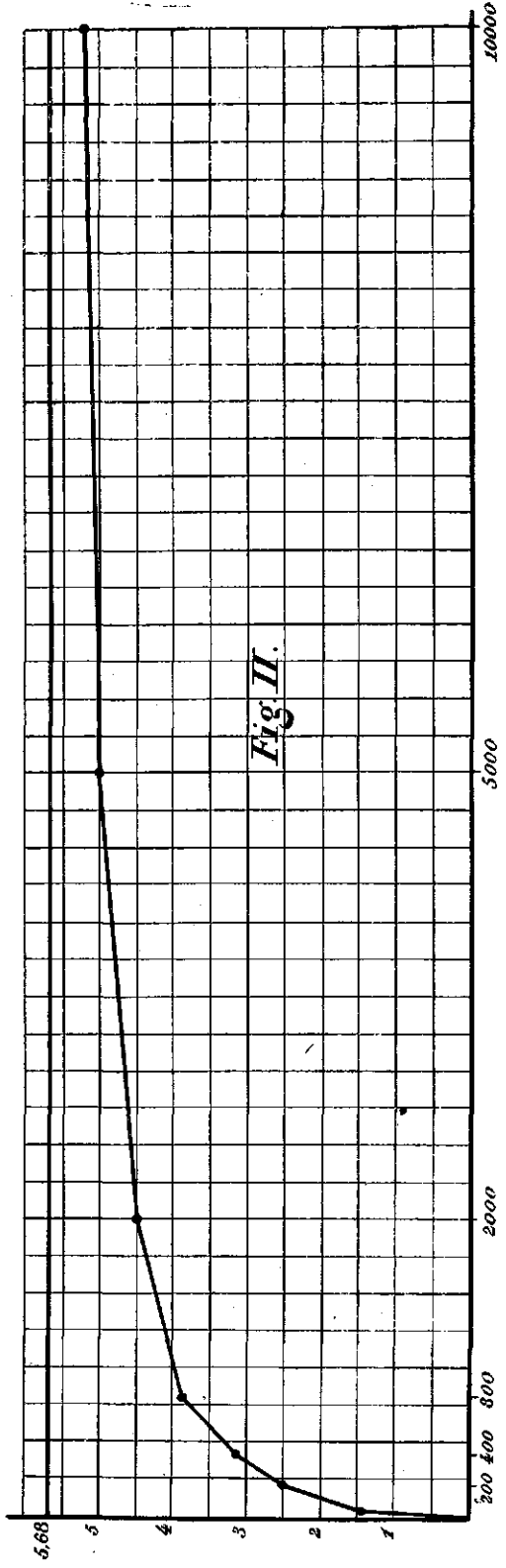
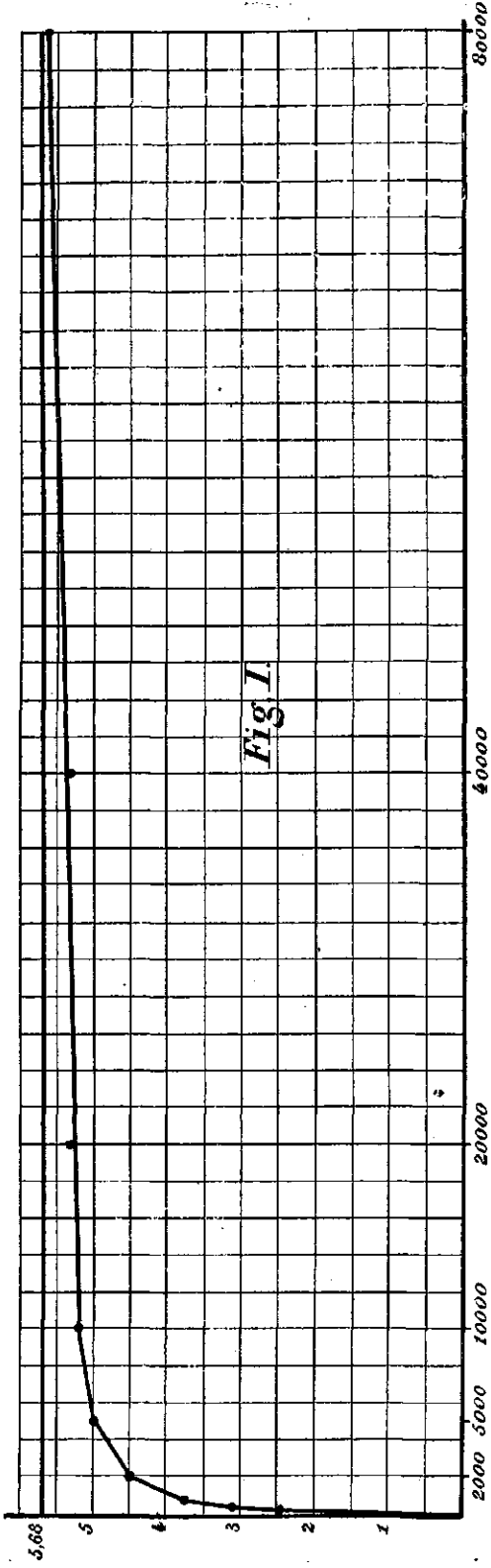
het toestel van Mitscherlich behandeld met 2 liter met koolzuur verzadigd water bij 30° C. gedurende 24 uur. De ammoniakbepaling geschiedde in zoodanige hoeveelheid van het filtraat, dat een goed titercijfer werd verkregen (voorleggen 10, 25 of 50 cc. H_2SO_4 0,02 N). Bij eene concentratie 1:50 (40 gram permutiet op 2 liter water) kon worden volstaan met 25 cc. van het filtraat; bij concentraties van 1:5000 en hooger was het noodig 800 cc. van het filtraat te gebruiken. In een afzonderlijk toestel werd uit deze 800 cc. de ammoniak gedestilleerd en opgevangen in ongeveer 10 cc. normaal zwavelzuur + 50 cc. water, waarna uit deze laatste vloeistof in het toestel met de kwartsbuisen opnieuw de ammoniak werd gedestilleerd.

Resultaten.

Per 2 liter gebruikt permutiet in grammen.	Derhalve is de verhouding van grammen permutiet tot cc. water als één staat tot:	Op 100 gram permutiet gaan in oplossing grammen stikstof (N).	
		Afzonderlijke bepalingen.	Gemiddeld.
40	50	1,42 — 1,42	1,42
10	200	2,48 — 2,48	2,48
5	400	3,12 — 3,12	3,12
2,5	800	3,78 — 3,78	3,78
1	2 000	4,43 — 4,42 4,52 — 4,49	4,47
0,4	5 000	5,12 — 4,93 4,82	4,96
0,2	10 000	5,29 — 5,22 — 5,13 — 5,15	5,20
0,1	20 000	5,32 — 5,32	5,32
0,05	40 000	5,15 — 5,29 — 5,30 5,44 — 5,44	5,32
0,025	80 000	5,80 — 5,82 — 5,04 — 5,74	5,60 ⁽¹²⁾

Omdat mij bleek, dat behalve ammoniak ook toenemende hoeveelheden kiezelzuur (SiO_2) in oplossing overgingen, konden niet worden opgemaakt de concentraties van de vaste en vloeibare phase aan NH_3 . Ik heb me daarom vergenoegd de resultaten, zooals ze verkregen waren, graphisch voor te stellen (zie fig. 1

¹²⁾ De met 1:80.000 verkregen resultaten loopen nogal uiteen (5,04—5,82), doch men moet bedenken, dat slechts 25 mgr. stof in bewerking genomen is. Elk der cijfers heeft steeds betrekking op eene afzonderlijke oplossing.



en 2). Op de horizontale as is uitgezet de verhouding permutiet tot water en wel in fig. 1 zoodanig, dat 1 m.M. = 400 en in fig. 2, dat 1 m.M. = 50. Op de vertikale as is uitgezet hoeveel gram stikstof oplost uit 100 gram permutiet. Zooals te verwachten is, loopt de kromme asymptotisch aan eene horizontale lijn, getrokken op 5,68 c.M. afstand van de horizontale as ¹³⁾.

De vraag, hoe men zich moet voorstellen dat de ammoniak (en in het algemeen de basen als natron, kali, kalk) in zeolitisches materiaal gebonden is, moet hier met een enkel woord besproken worden.

Van Bemmelen beschouwt de kunstmatig bereide alumi-naatsilikaten als *absorbtieverbindingen*, die verschillende basen kunnen absorbeeren. Deze absorbtie is geen chemische verbinding en vindt niet plaats volgens eenvoudige aequivalentverhoudingen. Ze is van dien aard, dat het evenwicht, hetwelk zich instelt tusschen de absorbeerende stof en de oplossing eene functie is 1^o. van de natuur en van den (voor wijziging zeer vatbaren) molairen bouw van het kolloid, 2^o. van het specifiek absorbtievermogen voor elke stof, 3^o. van de concentratie en 4^o. van de temperatuur. Men kan zich deze absorbtieverbindingen bijv. denken als een weefsel, dat de geabsorbeerde stof aan de oppervlakte vasthoudt. Dat deel der geabsorbeerde stof, dat zich het dichtst bevindt bij de moleculen van de absorbeerende stof, wordt het sterkst vastgehouden; de daarop volgende lagen van de geabsorbeerde stof worden geleidelijk zwakker gebonden, terwijl de buitenste grenslaag in evenwicht is met de omringende gas- of vloeistofphase. Overeenkomstig deze opvatting staat eene absorbtieverbinding de geabsorbeerde stof ook geleidelijk af. Indien bijv. een hydrosol van kiezelzuur door toevoeging van kaliloog in den geltoestand overgaat, absorbeert de kiezelzuurgel kaliloog. Door uitwasschen met water kan geleidelijk deze geabsorbeerde kaliloog verwijderd worden; om de laatste sporen uit te wasschen worden echter zeer groote hoeveelheden waschwater vereischt. De wijze, waarop de ammoniumpermutiet zijn stikstof afstaat, komt geheel hiermede overeen, wat het duidelijkst blijkt uit fig. 1. De lijn stijgt aanvankelijk zeer sterk, doch loopt al heel spoedig asymptotisch aan de lijn 5,68. Terwijl van de in 1 gram permutiet aanwezige 56,8 mGr. N door 50 cc. water reeds 15 mGr. in oplossing gaan, is voor de laatste 15 mGr. N nagenoeg 80 liter, dat is 1600 × zooveel nodig. Men krijgt derhalve den indruk met eene absorbtieverbinding te doen te hebben.

Gans ¹⁴⁾ wijst er echter op, dat bij zijne proeven steeds ver-

¹³⁾ Het was oorspronkelijk mijn plan geweest in verband met het beloop dezer lijn eene kleine kritiek te leveren op de vergelijking van Mitscherlich $Y = a\sqrt{x} + b$ (parabool), (zie deze mededeelingen n^o. VI, blz. 34, noot 53). Ik hoop hier later op terug te komen.

¹⁴⁾ Gans, t. a. p. 1906, blz. 73 en 74.

bindingen ontstaan zijn, die op 1 molecule Al_2O_3 bevatten 1 molecule Na_2O en wisselende hoeveelheden SiO_2 .

„Wenn auch die verhältnismässig geringe Anzahl der Versuche noch nicht genügend beweiskräftig ist, so deuten sie doch darauf hin, dasz beim Operieren mit Aluminaten in alkalischer Lösung keine eigentlichen Absorptionsverbindungen mit inkonstanten Molekularverhältnissen im Sinne van Bemmelen's entstehen, sonder chemische Verbindungen mit konstanten, wenn auch, wie bei den kristallisierten Zeolithen, wechselnden Molekularverhältnissen.“

Eene nadere studie zal hier meer licht moeten brengen.

Uit het gedrag van ammoniumpermutiet ten opzichte van met koolzuur verzadigd water bij $30^\circ C$. blijkt, dat de ammoniakstikstof zeer sterk door dit zeolitisch materiaal wordt vastgehouden. Door behandeling met de 50-voudige hoeveelheid water gaat slechts $\frac{1}{5}$ der aanwezige stikstof in oplossing; behandeling met de 5000-voudige hoeveelheid water is noodig om $\frac{9}{10}$ van de totaalstikstof vrij te maken. Nu moet men wel bedenken, dat de hoeveelheid ammoniakstikstof in den bodem zeer gering is. Bij eene bemesting met bijv. 150 K.G. zwavelzure ammoniak per H.A. wordt het gehalte aan ammoniakstikstof (N) van den bodem met slechts 0,001 pCt. verhoogd. De ammoniumpermutiet bevat $5680 \times$ zooveel stikstof en wanneer derhalve Mitscherlich den bodem behandelt met de 10- en 25-voudige hoeveelheid water, kan mijn ammoniumpermutiet geëxtraheerd worden met de 50.000- en 125.000-voudige hoeveelheid water. Bij gebruik van dergelijke hoeveelheid water gaat echter nagenoeg alle stikstof in oplossing. Intusschen moet worden toegegeven, dat deze redering niet geheel en al opgaat. Zoo is bijv. de hoeveelheid zeolitisch materiaal op ammoniakstikstof berekend in den bodem aanzienlijk grooter dan in den ammoniumpermutiet. Bovendien vindt men volgens Mitscherlich wel de maximale hoeveelheid der voor de planten assimileerbare stoffen, maar niet de hoeveelheid, die inderdaad wordt opgenomen.

Vegetatieproeven, genomen in den geest als die te Breslau door Pfeiffer en zijne medewerkers, doch met permutieten volgens Gans, en gepaard gaande met een onderzoek in den geest als het door mij verrichte, zullen ongetwijfeld resultaten opleveren, die van groot belang zijn voor de kennis van het vraagstuk der vastlegging van ammoniakstikstof door zeolitisch materiaal en voor de beoordeeling van de waarde der methode Mitscherlich voor het bemestingsvraagstuk.

Beiträge zur Kenntnis der Festlegung des Ammoniakstickstoffs durch das zeolithische Bodenmaterial. (Vorläufige Mitteilung. Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)

Es ist eine jetzt allgemein bekannte Tatsache, welche schon vor 50 Jahren von Mulder in seinem Werke „Die Chemie der Ackerkrume“ an manchen Stellen hervorgehoben wurde, dass den Pflanzen in einer guten Ackererde viele der wichtigsten Nährstoffe auf dem Wege des Basenaustausches zugeführt werden; man düngt nicht die Pflanzen, sondern den Boden, welcher die Nährstoffe absorbiert. Als Sitz dieses Absorptionsvermögens sind eine Reihe von leicht zersetzbaren wasserhaltigen Doppelsilikaten zu betrachten, das sogenannte zeolithische Bodenmaterial. Während einerseits nun diese Absorptionskraft günstig wirkt als eine die nützlichen Bodenbestandteile zurückhaltende, so muss andererseits doch die Frage gestellt werden, ob die vom zeolithischen Bodenmaterial absorbierten Nährstoffe vielleicht so fest gebunden werden, dass sie wenigstens zum Teil über die Dauer einer Vegetationsperiode hinaus für die Pflanzenwurzeln unzugänglich bleiben.

In den Jahren 1904 und 1907 sind von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern Versuche gemacht worden über die Festlegung des Ammoniakstickstoffs durch die Zeolithe im Boden. Es wurde für diese Versuche eine künstlich hergestellte zeolithartige Verbindung benutzt und diese dem zum Füllen der Vergleichsgefäße verwendeten reinen Odersande zugesetzt. Da sämtliche, mit Gerste angestellte Versuche, stark unter dem Befall mit Meltau zu leiden hatten, wurde frühzeitig geerntet und nach drei Tagen Hafer ausgesät. Das Hauptergebnis war, dass das absorbierte Ammoniak vom Calciumzeolith so fest gebunden wurde, dass dieses zum Teil erst im Laufe einer zweiten Vegetationsperiode (der des Hafers) für die Pflanzenwurzeln zugänglich wurde.

Gegen diese Folgerung können aber folgende Bedenken erhoben werden. Die Erntezahlen bei den Gersterversuchen fallen fast vollständig zusammen; bei dem Hafer ergab aber steigender Zeolithgehalt steigende Erntemassen. Aus der Gesamt-Stickstoffbilanz folgt, dass unter allen Umständen bedeutende Stickstoffverluste stattfanden; dass diese Verluste aber durch Beigabe von Calciumzeolith eine wesentliche Einschränkung erfuhren. Wenn nun der als zweite Frucht angebaute Hafer hieraus Nutzen zu ziehen vermag, so beweist das noch nichts für die Gerste. Denn erstens wurde wegen des Befalls mit Meltau frühzeitig zur Ernte geschritten und zweitens wäre es doch möglich, dass die Gerste nicht mehr Stickstoff nötig gehabt hätte. Die Zeolithgaben mögen immerhin festlegend auf den Ammoniakstickstoff gewirkt haben, das Verhältnis beider Faktoren zueinander (175—525 gr. Zeolith:1,436 N) war offenbar ein derartiges, dass die Gerste noch ungestört zu wachsen vermochte.

Die Frage erscheint mir also noch keineswegs als gelöst. Deswegen und auch, weil die Versuche mit dem wenig wirksamen Apophyllit angestellt sind, so besteht die Absicht, an der Versuchsstation Wageningen im Sommer 1909 Versuche anzustellen unter Zugrundelegung der Breslauer Versuche, jedoch mit Benutzung der von Gans hergestellten Permutiten.

Inzwischen erschien es erwünscht, vorher die festlegende Kraft dieser Permutiten für den Ammoniakstickstoff auf chemischem Wege im Laboratorium zu untersuchen, wofür die Methode Mitscherlich (Extrahieren mit mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bei 30° C.) gewählt wurde. Durch kontinuierliches Behandeln mit einer 10-procentigen Chlorammonlösung und nachfolgendes Auswaschen mit destilliertem Wasser wurde Natriumpermutit (Zusammensetzung nach Gans Al_2O_3 , 2,3 Na_2O , 0,95 Na_2O , 5,7 H_2O) in Ammoniumpermutit verwandelt. Es wurde bei niedriger Temperatur getrocknet und enthielt 5,68 pCt. Ammoniakstickstoff. Aus der Tabelle (Seite 6) ergibt sich, wie der Stickstoff mit zunehmenden Wassermengen in Lösung übergeführt wird. Um eine bessere Uebersicht zu geben, sind die Resultate in Koordinaten eingetragen. (Seite 7).

Aus den Ergebnissen folgt, dass der Ammoniakstickstoff stark von den Permutiten festgehalten wird. Eine Behandlung mit der 5000-fachen mit Kohlensäure gesättigten Wassermenge ist nötig um 0,9 von dem Gesamtstickstoff in Lösung überzuführen.

Die im Jahre 1909 anzustellenden Vegetationsversuche werden zeigen müssen inwiefern eine Beziehung besteht zwischen diesen im Laboratorium erhaltenen Ergebnissen und der Zugänglichkeit des vom zeolithischen Material festgelegten Ammoniakstickstoffs für die Pflanzenwurzeln. Sie können gleichzeitig einen Beitrag bilden zur Beurteilung des Wertes der Methode Mitscherlich zur Bestimmung der Düngerbedürftigkeit des Bodens.