

## De methode voor het meststoffenonderzoek volgens Mitscherlich.

Door Dr. D. J. HISSINK.

Uitgaande van de onderstelling: dat alleen de in koolzuurhoudend water oplosbare stoffen voor de planten opneembaar zijn 1), heeft MITSCHERLICH de meening uitgesproken, dat zoowel bij het bodemonderzoek als bij het onderzoek van de meststoffen de oplosbaarheid van de voornaamste plantenvoedingsstoffen (stikstof, phosphorzuur, kali, kalk, magnesia) bepaald moet worden in met koolzuur verzadigd water. Dit korte opstel heeft ten doel enkele opmerkingen te maken over de methode van MITSCHERLICH voor het meststoffenonderzoek, door hem als „allgemein gültige Düngemittelanalyse” aanbevolen.

Onmiddellijk na het bezoek in het jaar 1908 aan het laboratorium van MITSCHERLICH te Königsberg heb ik in het jaar 1909 verschillende phosphorzuurhoudende meststoffen aan het Rijkslandbouwproefstation te Wageningen volgens de methode MITSCHERLICH onderzocht 2), waarbij bepaald werd de oplosbaarheid van het phosphorzuur in met koolzuur verzadigd water, bij 30° C. gedurende 24 uur en bij verschillende verdunningen. Ik heb de resultaten dezer onderzoekingen niet gepubliceerd, hoofdzakelijk daarom niet, omdat men weinig aan deze cijfers heeft, zolang niet is uitgemaakt, met welke hoeveelheid koolzuurhoudend water (bij 30° C. en gedurende 24 uur) de meststoffen behandeld moeten worden. Wil de methode van het meststoffenonderzoek toch van algemeene geldigheid zijn, dan is het noodig alle meststoffen met dezelfde hoeveelheid water uit te trekken. En aangenomen, dat er eene algemeen geldende methode is, is het dus verder de groote vraag, welke deze hoeveelheid water is.

Ook MITSCHERLICH is op deze vraag gestuit en in zijne zesde mededeeling geeft hij aan, op welke wijze hij deze vraag door middel van vegetatieproeven denkt op te lossen 3). Uit eenige proefnemingen met haver is het nuttig effect in procenten van het phosphorzuur ( $P_2O_5$ ) in tweebasisch phosphorzure kalk op 45.7 pct., in driebasisch phosphorzure kalk op 14.9 pct. bepaald. Vervolgens is nagegaan met hoeveel koolzuurhoudend water (bij 30° C. en gedurende 24 uur) deze meststoffen geroerd moeten worden om van tweebasisch phosphorzure kalk (gehalte aan totaal  $P_2O_5$  43.29 pct.)  $\frac{45.7}{100} \times 43.29$

1) Zie o. m. Scheikundig bodemonderzoek door dr. D. J. Hissink; Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations No. VI (1909), blz. 26 e. v.

2) Onderzocht werden thomasphosphaatmeel, beendermeel (2 soorten), ontlijmd beendermeel, algiersphosphaat, tricalciumphosphaat. Dit onderzoek werd uitgevoerd door den assistent J. A. G. Maurenbrecher.

3) Landw. Jahrbücher 1910, 299—334, aldaar blz. 326.

pct. en van driebasisch phosphorzure kalk (gehalte aan totaal  $P_2O_5$  43.22 pct.)  $\frac{14.9}{100} \times 43.22$  pct., d. i. resp. 19.78 pct.  $P_2O_5$  en 6.44 pct.

$P_2O_5$  in oplossing te brengen. Met behulp van de oplossingsformules vindt MITSCHERLICH respectievelijk 542 en 475, zoodat derhalve door behandeling van twee- en drie-basisch phosphorzure kalk met de resp. 542- en 475-voudige hoeveelheid water ( $CO_2$ -houdend, bij 30° C. gedurende 24 uur) evenveel  $P_2O_5$  wordt opgelost, als de wortels der haverplanten, onder de groeivoorwaarden, welke bij de proeven van MITSCHERLICH heerschten, aan deze twee meststoffen ontnamen.

MITSCHERLICH meent nu, dat de verschillende phosphorzuurhoudende meststoffen onderling vergeleken kunnen worden door behandeling met de 500-voudige hoeveelheid water ( $CO_2$ -houdend, bij 30° C. en gedurende 24 uur).

Door mij is nu onlangs in de Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations No. XIII, (1913) een onderzoek gepubliceerd uit de jaren 1908, 1909 en 1910 over „De binding van de ammoniakstikstof door permutiet en door kleigrond en de opneembaarheid van de permutietstikstof voor de plant.” Ik heb met elkander vergeleken de opneembaarheid van de stikstof uit zwavelzure ammoniak en uit eene verbinding, welke den naam draagt van ammoniumpermutiet.

Ik ga op de samenstelling en bereiding van ammoniumpermutiet niet nader in, doch volsta hier, onder verwijzing naar bovenaangehaalde publicatie, met de mededeeling, dat ammoniumpermutiet bestaat uit kiezelzuur ( $\pm 45$  pct.  $SiO_2$ ), aluinaarde ( $\pm 24$  pct.  $Al_2O_3$ ), water ( $\pm 24$  pct.  $H_2O$ ) en ammoniak ( $\pm 6$  à  $7$  pct.  $NH_3$ ) en dat men zich de stikstof in het ammoniumpermutiet absorptief gebonden kan denken, op nagenoeg dezelfde wijze als de bodem ook de ammoniakstikstof en andere plantenvoedingsstoffen, althans gedeeltelijk, vasthoudt.

Het is mij nu uit mijn proeven gebleken, dat de haver onder de omstandigheden van de proef in het jaar 1910 uit 100 gram stikstof in den vorm van ammoniumsulfaat en ammoniumpermutiet ongeveer dezelfde hoeveelheid stikstof opneemt, nl. ongeveer 70 gram. Ook in 1909 viel er weinig verschil tusschen de werking van ammoniumpermutiet en ammoniumsulfaat te constateeren. Indien er dus eene algemeen geldende methode voor het meststoffenonderzoek bestond, dan zouden de beide onderzochte meststoffen ammoniumpermutiet en ammoniumsulfaat, volgens deze methode onderzocht, nagenoeg dezelfde oplosbaarheid voor de stikstof moeten aangeven. Gebleken is echter, dat de oplosbaarheid van de stikstof in deze beide stikstofverbindingen in met koolzuur verzadigd water (bij 30° C. en gedurende 24 uur) enorm uiteenloopt. De permutietstikstof lost ongeveer 1300 à 1400 keer moeilijker op, dan de stikstof van den zwavelzuren ammoniak. Voor vergelijking van de bemestingswaarde van de stikstofverbindingen ammoniumpermutiet en ammoniumsulfaat is de methode MITSCHERLICH dus totaal onbruikbaar.

Ik heb uit deze resultaten de volgende conclusie getrokken. Wanneer reeds bij zoo eenvoudige proeven als bij deze zandcultures met één enkel gewas, van eene vergelijking der gebruikte meststoffen

volgens de methode MITSCHERLICH geen sprake kan zijn, dan schijnt mij de onderstelling gewettigd, dat eene algemeen geldende methode voor het onderzoek van meststoffen in den zin van MITSCHERLICH tot de onmogelijkheden behoort en ik sloot mij dus geheel aan bij wat mijn ambtgenoot, de heer J. G. MASCHHAUPT te Groningen 1) op grond van zijne beschouwingen in 1912 schreef: „eine allgemein gültige Düngemittelanalyse“ in den zin van MITSCHERLICH is en blijft „een droombeeld, dat men tevergeefs zal najagen“.

Ik heb mij reeds direct na de proeven in 1909 afgevraagd, hoe ik dit groote verschil tusschen de bemestingswaarde der beide onderzochte stikstofmeststoffen (ammoniumpermutiet en ammoniumsulfaat) en hunne oplosbaarheid in koolzuurhoudend water moest verklaren. De onderstelling toch, door MITSCHERLICH geuit, dat de plantenwortels alleen in staat zijn de in koolzuurhoudend water oplosbare voedingsstoffen te assimileeren, lijkt mij niet ongegrond. Is deze onderstelling echter juist, waarom assimileeren de haverplanten dan de betrekkelijk zoo moeilijk in koolzuurhoudend water oplosbare permutietstikstof even gemakkelijk als de zoo uiterst gemakkelijk oplosbare ammoniumsulfaatstikstof? Ook MITSCHERLICH heeft dezelfde ervaring opgedaan bij vergelijking van phosphorzuurhoudende meststoffen. Hij schakelt nu de in water oplosbare meststoffen uit en verklaart zijne methode alleen van toepassing op de moeilijk in water en koolzuurhoudend water oplosbare meststoffen. Mij komt deze handelwijze zeer willekeurig voor — in allen gevallen geeft MITSCHERLICH op deze wijze geen verklaring voor de groote tegenspraak tusschen theorie en praktijk.

De reden van deze tegenspraak moet naar mijne meening hierin gezocht worden, dat de methode MITSCHERLICH voor het meststoffenonderzoek in het geheel geen rekening houdt met de omzettingen, welke de meststoffen in den bodem ondergaan. De meststoffen werken op den bodem en op elkander in en op deze wijze kunnen in water, resp. in koolzuurhoudend water gemakkelijk oplosbare verbindingen, onoplosbaar worden, omgekeerd onoplosbare verbindingen overgaan in een voor de planten gemakkelijk opneembaren vorm. Van deze omzettingen weten we nog weinig af, maar het komt mij voor, dat hier de oorzaak gezocht moet worden van het groote verschil in oplosbaarheid in koolzuurhoudend water en opneembaarheid voor de plant.

Deze onderstelling nu wordt bevestigd door eenige proeven van PRIANISCHNIKOW, die in het kort medegedeeld worden in de Landw. Versuchsstationen, Bnd. 79 en 80, blz. 667—680.

PRIANISCHNIKOW heeft in het jaar 1912 de opneembaarheid van de kalium in kaliumpermutiet bepaald op geheel dezelfde wijze als ik in 1909, 1910 de opneembaarheid van de ammoniumpermutietstikstof bepaald heb. De proeven zijn genomen in met zand gevulde potten: alle potten ontvingen een *mengsel* van verschillende zouten, die de onmisbare plantenvoedingsstoffen bevatten (de Hellriegel'sche Mischung), met uitzondering van kali. PRIANISCHNIKOW verkreeg o. a. de volgende resultaten.

1) Over de bepaling van de waarde voor den plantengroei van plantenvoedende stoffen in bodem en meststoffen voor zoover deze afhankelijk is van de oplosbaarheid dier stoffen; Versl. v. Landb. onderz. deel XI, blz. 19.

## Droge stof in grammen.

Mengsel (Hellriegel'sche Mischung)

	zonder kali	met KCl	met kalium- permutiet	met phonoliet
I. Boekweit	1.06	13.50	16.00	1.37
II. Gierst	2.18		23.40	

Ook de permutietkali blijkt dus voor de plantenwortels gemakkelijk opneembaar te zijn. De mindere opbrengst (13.50 gram) bij de KCl ten opzichte van de permutietkali (16.0 gram) schrijft PRIANISCHNIKOW vermoedelijk toe aan de zure werking van het physiologisch zure kaliumchloride. Ik heb hetzelfde opgemerkt bij het physiologisch zure ammoniumsulfaat.

Ook de door de planten per pot opgenomen hoeveelheid kali ( $K_2O$ ) in grammen is door PRIANISCHNIKOW bepaald en bij kaliumpermutiet nagenoeg even groot gevonden als bij chloorkali.

Tot zooverre zijn de proeven van PRIANISCHNIKOW hier alleen de vermelding waard omdat ze dezelfde resultaten opleveren als mijne proeven van 1909 en 1910. PRIANISCHNIKOW heeft de oplosbaarheid van de permutietkali in koolzuurhoudend water niet bepaald, maar ik twijfel er niet aan of de permutietkali zal in water en in koolzuurhoudend water veel moeilijker oplossen dan de kali van de Stassfurter kalizouten.

Heel andere resultaten verkrijgt PRIANISCHNIKOW echter, wanneer hij de proef zóó inricht, dat de plantenwortels gedeeltelijk uitkomen in zand, *enkel vermengd met kaliumpermutiet* en gedeeltelijk in zand, vermengd met de gebruikelijke meststoffen (N,  $P_2O_5$ , Ca, Mg, enz.) zonder kali.

PRIANISCHNIKOW bereikte dit door in den vegetatiepot een kleinere pot te plaatsen (diameter ongeveer  $\frac{1}{2}$ ), die bovendien iets lager was. In den buitensten pot kon nu het zand met de gewone meststoffen, uitgezonderd de kali, gebracht worden; in den binnensten pot het zand, vermengd met kaliumpermutiet. De vulling der potten vindt als volgt plaats. Het zand, met de meststoffen vermengd, wordt in de beide potten gebracht tot eenige centimeters beneden den rand van den binnensten pot, daarna worden de plantjes op kurkjes op den rand van den binnensten pot bevestigd, zoodat de wortels gedeeltelijk in den binnensten en gedeeltelijk in den buitensten pot uitkomen, waarna ten slotte beide potten met zand worden aangevuld tot den rand van den binnensten pot. Om het gevaar van capillaire werking tusschen het zand der beide potten te voorkomen, houdt PRIANISCHNIKOW de bovenste zandlaag droog; hij bereikt dit door het water door glazen buizen van onder toe te voeren.

Verschillende proeven werden nu genomen. In de eerste plaats (a) het mengsel zonder kali; dan het mengsel met KCl en wel (b) geheel in den buitensten pot en (c) zoowel in den binnensten als in den buitensten pot. Vervolgens het mengsel met kaliumpermutiet vermengd in den buitensten pot (d); daarna (e) het mengsel zonder kali in den buitensten pot en het kaliumpermutiet in den binnensten pot. Ten slotte nog twee seriën (f en g) als volgt: in den buiten-

sten pot het mengsel zonder kali en in den binnensten pot respectievelijk kaliumpermutiet met  $\text{CaCO}_3$  (f) en KCl met  $\text{CaCO}_3$  (g). De resultaten waren nu als volgt:

Mengsel (Hellriegel'sche Mischung)

	zonder kali	met KCl		Kaliumpermutiet			In den buitensten pot het mengsel zonder kali; in den binnensten pot KCl + $\text{CaCO}_3$
		alles in den buitensten pot	gedeeltelijk in den buitensten, gedeeltelijk in den binnensten pot.	in het mengsel	het mengsel zonder kali in den buitensten pot; het kaliumpermutiet in den binnensten pot	permutiet met $\text{CaCO}_3$ in den binnensten pot	
	a	b	c	d	e	f	g
Droge stof in grammen per pot . . .	0.16	12.6	13.7	14.0	0.5	10.5	13.1
$\text{K}_2\text{O}$ in grammen per pot			0.14	0.15	0.0016	0.12	0.13

Uit deze resultaten trekt PRIANISCHNIKOW de volgende conclusie: Het kalium uit kaliumpermutiet wordt door de plantenwortels nagenoeg *niet* meer opgenomen, wanneer het *zonder één enkel ander zout* in het zand van den binnensten pot gebracht wordt. Reeds de toevoeging van  $\text{CaCO}_3$  maakt de kali sterk opneembaar; maar vooral het mengen met de andere zouten (Hellriegel'sche Mischung) heeft ten gevolge, dat de kali van het kaliumpermutiet voor de plantenwortels beschikbaar wordt.

Ik maak hier in de eerste plaats de opmerking, dat ik eene serie h: „*alleen KCl in den binnensten pot*” onder de proeven van PRIANISCHNIKOW mis. Deze serie zou geheel met serie e te vergelijken zijn. Intusschen is het zeer waarschijnlijk, dat serie h ongeveer dezelfde resultaten zal opleveren als de series b en c, tenzij de physiologisch zure werking van het KCl van nadeeligen invloed op de ontwikkeling der planten is.

Het ware verder zeer interessant om na te gaan of ook de ammoniumpermutietstikstof moeilijk voor de planten opneembaar wordt, wanneer ze „geïsoleerd” wordt gegeven, m. a. w. wanneer in den binnensten pot alleen komt zand + ammoniumpermutiet. Ik zou zeer gaarne proeven genomen hebben over deze kwestie, maar de zeer moeilijke omstandigheden, waarin het Rijkslandbouwproefstation Wageningen verkeert, beletten mij dit.

De resultaten van de onderzoekingen van PRIANISCHNIKOW toonen duidelijk aan, waarom van eene „*algemeen geldende methode*” voor het meststoffenonderzoek geen sprake kan zijn. Het is, zooals ik reeds op blz. 3 uiteenzette, omdat de methode MITSCHERLICH onder

meer geen rekening houdt en ook niet houden kan, met de omzettingen, welke de meststoffen in den bodem onderling en met het absorbeerende bodemmateriaal aangaan. Bij de proeven van PRIANISCHNIKOW is alleen nog maar sprake van omzettingen tusschen de meststoffen onderling en niet tusschen meststoffen en het zand, waarmede de potten gevuld zijn. In de natuur wordt het proces veel ingewikkelder; daar neemt ook de bodem deel aan de omzettingen.

Of de methode MITSCHERLICH in de toekomst nu wel bruikbaar zal blijken te zijn voor de vergelijking van de bemestingswaarde van de moeilijk in koolzuurhoudend water oplosbare meststoffen, zooals MITSCHERLICH dit denkt, moet nader onderzocht worden. In geen geval mag dit echter *a priori* aangenomen worden. Dat deze methode echter ook voor het meststoffenonderzoek van practische beteekenis is en in de toekomst nog meer zijn zal, volgt uit de onderzoekingen van SIMMERMACHER (Die landw. Versuchsstationen 77) en ook uit de tweede mededeeling van MASCHHAUPT: „Vergelijkend onderzoek naar het gedrag van verschillende phosphaten bij voortgezette behandeling met koolzuurhoudend water (resp. met eene oplossing van citroenzuur). Eene bijdrage tot de kennis dezer stoffen als meststof”; door J. G. MASCHHAUPT en Dr. L. R. SINNIGE; Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, deel XI, blz. 71—73.

Het bovenstaande toont duidelijk aan, dat eene grondige studie naar de assimileerbaarheid van de door den bodem geabsorbeerde plantenvoedingsstoffen dringend noodig is; ja, het werpt zelfs een nieuw licht op het geheele vraagstuk van het absorptievermogen van den bodem. Het tegenwoordige standpunt wordt in MAYER's leerboek 1) als volgt uitgedrukt: „Die Wirksamkeit der Absorptionskräfte ist insofern zu unterscheiden, als durch dieselben eine Anzahl von wichtigen Nährstoffen in ungelöster aber mechanisch und chemisch ausserordentlich zugänglicher Form (sehr fein verteilt und durch die Wurzel leicht in Lösung überzuführen) zurückgehalten werden und für die Wurzel zur Verfügung stehen.”

Door PRIANISCHNIKOW nu is aangetoond, dat de permutietkali niet voor de plantenwortels opneembaar is, wanneer het kaliumpermutiet in zandcultures gegeven wordt *alleen*, zonder andere meststoffen. Door mij is aangetoond 2), dat er zeer groote overeenstemming bestaat tusschen de wijzen, waarop permutiet en kleigrond ammoniakstikstof absorptief gebonden houden. Dit alles wijst er op, dat in vele gevallen zeer waarschijnlijk de door den bodem geabsorbeerde plantenvoedingsstoffen *niet* aanwezig zijn in een voor de planten gemakkelijk opneembaren vorm, dat ze *niet* „für die Wurzel zur Verfügung stehen,” maar eerst ten gevolge van verschillende omzettingen in den bodem voor de plant beschikbaar worden.

Voor een dieper inzicht in het geheele wezen van de bemestingsleer is eene nadere studie van deze omzettingen dringend noodig. Terecht zegt PRIANISCHNIKOW (t. a. p., bl. 680): „Hierin sehen wir

1) Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen von Prof. Dr. Adolf Mayer, Die Bodenkunde (1901) Seite 116.

2) Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, no. XIII (1913), Hoofdstuk I.

ein Zeichen, dass die Frage darob, ob die austauschrähigen Basen auch direkt assimilierbar sind, sich viel komplizierter erweisen dürfte, als es bisher erschien; wir meinen jedoch, dass die Frage, die im Jahre 1887 schon der Aufmerksamkeit OSKAR KELLNERS nicht entging, auch noch jetzt, nach Verlauf von 25 Jahren, es verdient, eingehender studiert zu werden; dafür spricht deren Wichtigkeit für das Verständnis der Ernährungsbedingungen freilebender Pflanzen, sowie auch in Bezug auf die Düngungslehre". Dat bij deze studie eene voorname plaats moet worden ingeruimd voor de studie van den factor „bodem", spreekt wel van zelf.

WAGENINGEN, Maart—April 1913.