RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE GOES.

Onderzoek naar de samenstelling van ruwe peru-guano met het oog op de eischen welke aan deze meststof door de Proefstations gesteld moeten worden

DOOR

J. G. MASCHHAUPT.

Om meerdere gegevens te verkrijgen, die bij de beoordeeling der echtheid van ruwe peru-guano dienst zouden kunnen doen, werden een 40-tal peru-guano-monsters aan een uitgebreid onderzoek onderworpen.

Het meerendeel der onderzochte monsters was in den loop der laatste vier jaren bij het Proefstation ter onderzoek ingezonden. De overige monsters zijn door tusschenkomst van betrouwbare handelaren verkregen of door den Directeur van het Proefstation Goes persoonlijk uit te Gent en Antwerpen in lossing zijnde schepen genomen.

Urinezuurgehalte.

In de eerste plaats werd aandacht geschonken aan het urinezuurgehalte der guano's.

Het urinezuur toch is het karakteristieke bestanddeel der peruguano, reden waarom bij het echtheidsonderzoek steeds de meeste waarde werd gehecht aan de murexid-reactie. [1])

Bepaling van het urinezuur.

Ter bepaling van het urinezuur werden 8 gram guano in een maatkorf van 200 c.cM. met 20 c.cM. kalium-hydroxyde oplossing (1 : 10) en 100 c.cM. water verwarmd. Na bekoeling werd met water aangevuld tot den maatstreep, gefiltreerd en van het filtraat 50 c.cM. met zoutzuur aangezuurd, waarbij het urinezuur neerslaat. Na 48 uren werd afgefiltreerd, het filter éénmaal met koud water uitgewasschen en vervolgens in het neerslag volgens KJELDAHL de stikstof bepaald.

---

1) Uitvoering der murexid-reactie.

Een kleine hoeveelheid guano brengt men in het midden van een plat porcelein schaaltje en overgiet het met verdund salpeterzuur. Nu wordt op het waterbad drooggedampt en daarna nog eenigen tijd de verhitting voortgezet. Bevat de guano eenige procenten urinezuur dan wordt de massa rood gekleurd; bij aanwezigheid van slechts sporen urinezuur moet men de massa met ammoniak bevochtigen en weer droogdampen om een roodkleuring te zien optreden.

2084817

Het stikstofgehalte met 3 vermenigvuldigd geeft het gehalte aan urinezuur (1)

Het hoogste urinezuurgehalte dat gevonden werd was 20,8 pct. bij guano 9 (herkomst onbekend). Dan volgen m 5105 met 18,3 pct., m 5005 met 17,9 pct., m' 3104 met 13,3 pct. en 5188 met 10,8 pct., (zie tabel I).

Bij de overige monsters varieert het urinezuurgehalte van enkele tienden van procenten tot ± 5 pct. Alleen de monsters ingekomen in het voorjaar van 1906 (m' 3646—4133—3953—4307) vertoonen een hooger gehalte n.l 7,2—7,6 pct. Deze monsters zijn (met bijna alle overige guano-monsters in het voorjaar van 1906 ter onderzoek aangeboden) waarschijnlijk van een en denzelfden voorraad afkomstig. Ze vertoonen een opvallende overeenstemming in samenstelling en uiterlijk voorkomen. De reuk is kenmerkend voor deze guano's en geheel verschillend van die van alle andere onderzochte monsters.

Door de murexid-reactie, zooals die tot nu toe ter beoordeeling der echtheid werd uitgevoerd, krijgt men geen oordeel over het urinezuurgehalte der guano. Of het monster 2 of 7 pct., 10 of ± 20 pct. urinezuur bevat is uit de sterkte der murexid-reactie niet op te maken. Uit het feit dat men een duidelijke reactie krijgt mag men dus nog niet tot de echtheid van het monster besluiten. (2) Ook vergelijking met de murexid-reactie eener beslist echte guano met bekend urinezuurgehalte helpt niet veel daar de roodkleuring door de bruine kleur der guano de eene maal beter te zien is dan de andere.

Guian. In de peru-guano komt steeds, al is het ook in zeer geringe hoeveelheden, guanin voor.

Daar de aanwezigheid van deze verbinding dus ook een kenmerk van echtheid is, werd naast de reactie op urinezuur aan de Proefstations ook die op guanin uitgevoerd. Hiertoe werden ± 5 gram guano met kalkmelk gekookt tot dat de ammoniakontwikkeling ophield. Dan werd gefiltreerd en het filtraat in een platinaschaal ingedampt. Het residu werd bevochtigd met rood-rookend salpeterzuur en drooggedampt. De paars-violetkleuring van de gele massa, welke optreedt bij toevoeging van eenige druppels kaliloog, zou wijzen op de aanwezigheid van guanin.

Maar al is misschien het optreden van deze violette kleur gedeeltelijk toe te schrijven aan het in de guano aanwezige guanin, zeker is het dat enkel urinezuur op deze wijze dezelfde reactie geeft. De „guanin-reactie" is dus niets anders dan een gewijzigde murexid-reactie.

---

(1) De urinezuurbepaling zal nog nader worden uitgewerkt.

(2) De toevoeging van 5—10 pct. peru-guano met 20 pct. urinezuur aan eene kunstmeststof is voldoende om met dit mengsel een zeer fraaie murexid-reactie te krijgen.

Soms gebeurt het dat men geen murexid-reactie en wèl een guanin-reactie krijgt. De guano bevat dan slechts sporen urinezuur en de roodkleuring is bij de op de gewone wijze uitgevoerde murexid-reactie niet te zien door de bijmenging der bruine kleur van de guano zelf. Maar bij de zgn. guanin-reactie treedt de roodkleuring op bij de zwak-geel gekleurde verdampingsrest en is dus veel scherper waar te nemen.

De intensiteit der roodkleuring bij de guanin-reactie is voor verschillende guano-monsters vrijwel dezelfde, hetgeen te verklaren is door de geringe oplosbaarheid van het calciumzout van urinezuur; het filtraat van de met kalkmelk behandelde guano bevat dus altijd dezelfde geringe hoeveelheid urinezuur, onverschillig of de guano arm of rijk aan deze verbinding is.

Oxaalzuurgehalte.

Bij de beoordeeling der echtheid van peru-guano wordt ook gebruik gemaakt van het gehalte aan oxaalzuur.

Niet altijd heeft men de juiste beteekenis van het oxaalzuurcijfer begrepen. Zoo zegt König in „Die Untersuchung landwirtschaftlich „und gewerblich wichtiger Stoffe, II Auflage pag. 158: „der Peruguano „enthält um so mehr Oxalsäure je mehr Stickstoff er enthält, nämlich „bis 18 pct. Oxalsäure bei 8—10 pct. Stickstoff und mit letzterem „entsprechend weniger". Ook SEYFFART (1) uit zich op dezelfde wijze: „In gutem Guano finden sich meist grosse Mengen von Oxalsäure „vor; ich fand den Gehalt an solcher in einer vor Jahren darauf „hin angestellten Versuchsreihe schwankend vom 5—12 pct., nur selten weniger als 7 pct."

Vorming van het oxaalzuur.

De onjuistheid hiervan springt dadelijk in het oog wanneer men bedenkt dat het oxaalzuur gevormd wordt door splitsing van het urinezuur. Naarmate die splitsing verder is voortgegaan zal het oxaalzuurgehalte hooger zijn.

Oorspronkelijk bevat guano dus geen oxaalzuur. Zijn echter de voorwaarden voor de ontleding van het urinezuur gunstig dan gaat deze verbinding, onder ammoniak verlies, over in ammonium oxalaat na misschien nog eerst een tusschenproduct gevormd te hebben.

Uit het bovenstaande volgt dat men naast een hoog oxaalzuurcijfer nimmer een hoog gehalte aan urinezuur zal waarnemen. Maar steeds gaat een hoog oxaalzuurgehalte gepaard met een hoog percentage stikstof in den vorm van ammoniak.

Een zwakke murexid-reactie bewijst dus nog niet dat de guano geen onvermengd natuurlijk product is. Het kan guano zijn die het bovengenoemde proces heeft doorgemaakt. Zekerheid krijgt men hieromtrent door bepaling van het oxaalzuurgehalte.

---

(1) Die Guanolage im Süden von Peru. Landw. Vers. St. 1874 pg. 445.

Voorbeelden van dergelijke omgezette guano's zijn de monsters 5—8 m' 2382—2591—1453 (tabel III).

Zwavelzuurgehalte.

Aangezien het voor de hand lag dat men laaggradige guano's (dat zijn guano's met een laag stikstofgehalte) door vermenging met ammoniumsulfaat het gewoonlijk verlangde stikstofgehalte van 7 pct. zou geven, werd nagegaan in hoeverre het zwavelzuurgehalte der guano in staat is om een dergelijke toevoeging aan het licht te brengen.

De gevonden hoeveelheid zwavelzuur werd omgerekend tot percenten stikstof aanwezig als ammoniumsulfaat; deze getallen zijn in de tabellen opgenomen.

Beschouwen we deze cijfers, dan zien we dat ze bij de guano's die om meerdere redenen als echt beschouwd moeten worden varieeren van 0,7—2,4; bij de uitgeregende guano's is het hoogste cijfer 1,4 en bij de omgezette guano's 2,6. Ook de guano-analysen opgenomen in „Heiden's Lehrbuch der Düngerlehre" vertoonen zwavelzuurcijfers die zich binnen deze grenzen bewegen.

Vermenging van stikstofarme guano met ammonium sulfaat.

Bij 7 monsters was het gehalte aan stikstof aanwezig als ammoniumsulfaat echter veel hooger (4,5—6,1 pct.)

Deze monsters vertoonden alle een wel duidelijk zichtbare maar toch zwakke murexid-reactie. Bovendien was een hoog percentage der stikstof aanwezig als ammoniakverbinding (bij 5020 zelfs 99.2 pct.) terwijl dit hooge ammoniakgehalte niet gepaard ging met een hoog oxaalzuurcijfer.

Men kan van deze zeven guano's dus met groote zekerheid zeggen, dat het mengsels zijn van geheel of gedeeltelijk uitgeregende guano's met ammonium sulfaat.

Overzicht van de verschillende soorten peru-guano.

Echte Peruguano.

Van de in tabel I voorkomende guano's was reeds vroeger, op grond van de murexid-reactie, kleur van het decoctum, reuk en het uiterlijk van de asch, verklaard dat zij beantwoordden aan de eischen van echtheid. En na dit onderzoek bestaat er ook geen enkele reden om te betwijfelen of al deze monsters wel guano's zijn, afkomstig uit Peru, althans mengsels van in Peru gevonden guano's zonder toevoeging van andere stoffen om het stikstofgehalte te verhoogen.

Stikstofgehalte.

Beschouwen we de analyseresultaten nader dan merken we ten eerste op dat het stikstof-gehalte bij de door landbouwers ingezonden monsters ongeveer 7 pct. bedraagt. Bij de andere monsters, door bemiddeling van de importeurs te Antwerpen en Gent verkregen of door den Directeur van het Proefstation persoonlijk uit de schepen in de genoemde plaatsen genomen, komen lagere, maar ook veel hoogere stikstofgehalten voor.

Dat de handelaren in staat zijn door vermenging van geheel of gedeeltelijk uitgeregende guano's en guano-soorten met ± 12 pct. stikstof aan de vraag der landbouwers naar peruguano met 7 pct. stikstof te voldoen, zonder hun toevlucht te nemen tot bijvoeging van ammoniumsulfaat, behoeft ons dus in het geheel niet te verwonderen.

Gehalte aan ammoniakstikstof.

Het gedeelte van de totaalstikstof dat aanwezig is in den vorm van ammoniak blijft als regel ver onder 50 pct. Bij de monsters uit 1906 (3646 t/m 4307) bedroeg het slechts ruim 19 pct.

Gehalte aan urinezuur en zwavelzuur.

Over het gehalte aan urinezuur en zwavelzuur is vroeger al het een en ander gezegd.

Oxaalzuurgehalte.

Wat het oxaalzuurgehalte betreft zij opgemerkt dat het hoogste cijfer 6,6 is (monster in 1904 te Gent genomen). In 1906 was het oxaalzuurcijfer bijzonder laag; ik vestig er de aandacht op, dat dit juist de monsters zijn met het laagste gehalte aan ammoniakstikstof en betrekkelijk hoog gehalte aan urinezuur.

Wateroplosbaar phosphorzuur.

Van het totaal phosphorzuur is hoogstens $^1/_4$ deel oplosbaar in water. De monsters uit 1906 onderscheiden zich weer van de overigen door een geringere oplosbaarheid van het phosphorzuur in water

De monsters 5005 t/m 5105 te Gent en Antwerpen in het najaar van 1906 genomen, doen vermoeden dat in 1907 het gehalte aan urinezuur weer vrij hoog, aan oxaalzuur wederom laag zal zijn Het monster 5188 door eene landbouwvereeniging ter onderzoek ingezonden is waarschijnlijk reeds van den nieuwen voorraad afkomstig en kenmerkt zich, althans voor een handelsproduct, door een zeer hoog urinezuurgehalte.

Ten slotte zij nog opgemerkt dat de monsters 5102 en 5103, genomen boven en onder uit hetzelfde schip, zeer vochtig waren en sterk naar ammoniak roken. De aanwezigheid van zeer veel schelpen doet vermoeden dat de beddingen, waaruit deze guano afkomstig is, door zeewater overstroomd zijn geworden.

Uitgeregende of phosphaatguano's.

In tabel II zijn de guanomonsters opgenomen met een zeer laag gehalte aan stikstof en een zeer hoog phosphorzuurgehalte (n°. 4 uitgezonderd).

Ontstaan der phosphaatguano's.

Aangenomen moet worden dat deze guano's gevormd zijn in streken waar het voldoende regent om ten eerste de omzetting van de organische stof (urinezuur) mogelijk te maken en ten tweede de guano uit te loogen. Ten slotte blijft er dan in hoofzaak het meest onoplosbare gedeelte, het calciumphosphaat achter. Het zelfde kan

natuurlijk plaats hebben door herhaalde overstroomingen met zeewater.

Het in water onoplosbare deel en het aschgehalte zijn dientengevolge bij deze groep guano's hooger dan bij de vorige. Slechts een der monsters bevat sporen urinezuur terwijl het oxaalzuurgehalte nog onder 1 pct. blijft.

Monster 5106 was een donker bruin poeder dat op water dreef. Het was rijk aan humusstoffen en bevatte nog duidelijk te herkennen plantenresten.

Deze 5 monsters zijn alle door bemiddeling der importeurs verkregen, m 5104—5106 en 5298 in het najaar van 1906.

Gebruik der uitgeregende guano s.

De uitgeregende guano's worden niet onvermengd als meststof in den handel gebracht, maar dienen ter vermenging van hooggradige guano's om het gewenschte gehalte van 7 pct. stikstof te bereiken. Verder zullen ze wel in hoofdzaak het materiaal leveren ter bereiding van „opgeloste peru-guano", want in deze meststof worden hoogstens sporen urinezuur aangetroffen. Door toevoeging van ammoniumsulfaat wordt dan het stikstofgehalte op 7 pct. gebracht (1)

In vroegere jaren schijnt voor de bereiding van opgeloste peruguano normale, niet uitgeregende guano gebruikt te zijn. Het stikstofgehalte der tusschen de jaren 1870 en 1880 door OHLENDORFF & Co. afgeleverde opgeloste peru-guano was veel hooger dan tegenwoordig en kwam vrijwel overeen met het stikstofgehalte der ruwe guano. In 1870 bevatte de opgeloste guano gemiddeld 10,23 pct. stikstof; dit cijfer daalde geleidelijk tot 6,70 pct. in 1879 om daarna vrij wel constant te blijven. Daar we bij het stikstofgehalte der ruwe peruguano dezelfde geleidelijke afname van 1870 tot 1880 waarnemen, ligt het vermoeden voor de hand dat werkelijk toen ter tijd normale peru-guano voor de bereiding van opgeloste guano werd gebruikt. (2)

Een tweetal monsters (m' 2123 en 5020) opgenomen in tabel IV zijn zonder twijfel mengsels van uitgeregende guano's en ammoniumsulfaat. Dat de aanwezige ammoniakverbindingen zijn toegevoegd en niet door omzetting uit het urinezuur zijn ontstaan volgt uit:

1°. het hooge zwavelzuurgehalte.

2°. het zeer lage oxaalzuurcijfer.

3°. de geringe oplosbaarheid van het phosphorzuur in water.

---

(1) Dit vermoeden wordt bevestigd: 1°. door het feit dat op een enkele uitzondering na, ruim 90 pct. van de stikstof der opgeloste peruguano's aanwezig is in den vorm van ammoniak. 2°. door voorloopige proeven, waarbij ruwe peru-guano rijk aan urinezuur gemengd werd met geconcentreerd zwavelzuur, zooals dit gebeurt bij de bereiding van opgeloste peru-guano. Het urinezuur, (en de overige organische verbindingen eveneens,) werd door het zwavelzuur in eenigszins belangrijke mate *niet* ontleed.

(2) Zie: E. HEIDEN, Lehrbuch der Düngerlehre Bd. II, 1887 pg. 361 en 380.

Omgezette peru guano's.

Tabel III geeft een inzicht in de samenstelling van de reeds vroeger genoemde „omgezette guano's". Zij moeten ontstaan zijn in streken waar de regenval voldoende was om omzetting van het urinezuur te bevorderen maar onvoldoende om geheele uitlooging te veroorzaken.

Deze guano's zijn door de volgende eigenschappen volkomen gekarakteriseerd.

1. Het stikstofgehalte is vrij hoog.
2. Een hoog percentage (ruim 70 pct.) van de stikstof is aanwezig als ammoniak.
3. Het urinezuurgehalte is laag.
4. Het oxaalzuurgehalte is bijzonder hoog.
5. Het phosphorzuur is voor een groot gedeelte in water oplosbaar geworden.

Bij m 1453 is de omzetting nog niet geheel voltooid; er is nog 6,3 pct. urinezuur aanwezig en het oxaalzuurcijfer is nog niet bijzonder hoog, m 1453 had dus met evenveel recht in tabel I geplaatst kunnen worden.

Onderzoek naar de voorwaarden waaronder het urinezuur wordt omgezet.

Om de omstandigheden te leeren kennen waaronder de bovengenoemde omzetting van het urinezuur plaats heeft werd de volgende oriëntatieproef uitgevoerd.

Een schaaltje met 25 gr. guano (m 5005 met 17,9 pct. urinezuur) werd in een waterstoof geplaatst en de stoof verwarmd op 30—35° C. Verder werden er in gezet een schaaltje met 25 gr. guano vermengd met 2 gr. grond en eene even groote hoeveelheid guano vermengd met 2 c cm. eener vloeistof verkregen door denzelfden grond aan te roeren met water en te laten bezinken. Ten slotte werden 50 gr. grond vermengd met 5 gr. urinezuur en ook in de stoof geplaatst. De lucht in de stoof werd door middel van schaaltjes met water, met waterdamp verzadigd gehouden.

Zooals bekend is komen er in den grond bacteriën voor die het urinezuur afbreken. Het was dus niet onmogelijk dat deze bacteriën ook in de peru-guano deze werking uitoefenen.

Na een verblijf van enkele dagen in de stoof rook de grond vermengd met urinezuur sterk naar ammoniak. Na zes weken werd de grond onderzocht; al het urinezuur was verdwenen (vermoedelijk was dit al veel eerder het geval) en de grond bevatte slechts enkele tienden van procenten stikstof. Oxaalzuur werd niet gevonden; het urinezuur is dus òf op een andere wijze gesplitst geworden dan in de peru-guano, òf het aanvankelijk gevormde oxaalzuur is door andere organismen in den grond ontleed.

De peru-guano bleef gedurende twee maanden in de stoof. Het toevoegen van grond en bodemvloeistof heeft geen invloed uitgeoefend. Alleen de hoogere temperatuur en de vochtige toestand der

guano waren voldoende om het urinezuur om te zetten onder vorming van oxaalzuur. Het oxaalzuurgehalte dat oorspronkelijk 3,4 pct. bedroeg was na twee maanden gestegen tot ongeveer 9 pct. In zeer korten tijd kan deze omzetting dus al groote verandering in de samenstelling der guano te weeg brengen.

Het onderstaande lijstje geeft de veranderingen aan die in de guano door vocht en verhoogde temperatuur zijn teweeggebracht.

	Stikstof.	Ammoniak stikstof.	Percentage v/d totaal stikstof aanwezig als ammoniak.	Urinezuur.	Oxaalzuur.
Oorspronkelijke samenstelling van M 5005 . .	11,9	2,35	19,8	17,9	3,4
Na een verblijf van 2 maanden in de stoof . .	6,8	3,7	53,5	6,0	9,6
Idem met bodemvloeistof.	8,6	3,7	42,6	8,5	7,9
Idem met grond	7,9	3,6	45,3	8,9	8,7

Misschien heeft men hier met eene bacteriënwerking te doen, maar ook oxydatie door luchtzuurstof van het urinezuur in tegenwoordigheid van ammoniak is niet onmogelijk. Het onderzoek moest echter voorloopig worden gestaakt doch zal later worden voortgezet.

Beoordeeling der echtheid.

Nu wij de samenstelling van verschillende guanosoorten uit Peru aangevoerd, en de samenstelling der Peru-guano's zooals zij de laatste jaren in den handel zijn gebracht hebben leeren kennen, kunnen wij overgaan tot bespreking van de vraag hoe wij de echtheid van een monster peru-guano moeten beoordeelen.

Wij dienen ons dan eerst rekenschap er van te geven wat wij verstaan onder „echte peru-guano."

Verstaan wij onder echte ruwe peru-guano de onvermengde guano afkomstig uit Peru. dan voldoen zoowel de guano's uit tabel I, als uit tabel II en III aan de eischen van echtheid, want al deze guano's zijn onvermengde natuurproducten, op de bekende wijze gevormd, afkomstig uit Peru.

Maar de guano's uit tabel II, de uitgeregende, heeft men nooit, die uit tabel III, de omgezette guano's, sedert 1905 (1) niet meer als echt beschouwd. Men maakte dus onderscheid tusschen peru-guano's ofschoon

(1) In April 1905 werd voor het eerst te Goes een volkomen omgezette guano ingezonden (m 2382). Hoewel niet betwijfeld werd of men hier wel met een onvermengd natuurlijk product te maken had, werd het monster toch afgekeurd op grond van het bijna geheel ontbreken van urinezuur, waardoor deze guano *niet* als normaal te beschouwen was — M[1]. 2591, ingezonden door den leverancier was volgens dezen afkomstig van dezelfde partij.

ze afkomstig waren uit Peru; de door den regen of door overstroomingen met zeewater omgezette en geheel uitgeloogde guano's werden als niet echt beschouwd. Alleen de guano dus, opgehoopt in regenlooze streken noemde men echt.

Dat men de uitgeregende peru-guano's niet echt noemt is duidelijk, omdat men, sprekende over peru-guano, denkt aan een stikstofrijke meststof.

Toen omstreeks 1850 de peru-guano in Europa ingang begon te vinden had natuurlijk een geregelde contrôle van de samenstelling niet plaats. Men moest dus om de twee soorten, normale guano met hoog stikstofgehalte, en de uitgeregende guano met slechts enkele procenten stikstof van elkaar te onderscheiden, afgaan op uiterlijke kenmerken en eenvoudige proeven. Ook schijnt het aankoopen zonder onderzoek geleid te hebben tot vermenging met water, zaagsel, krijt, gips, zand en klei, en moest bij de beoordeeling der echtheid ook hierop gelet worden. (1) Tegenwoordig, nu bijna altijd het gehalte gegarandeerd wordt, hebben dergelijke toevoegingen, mogen ze al plaats hebben in mindere mate het karakter van vervalschingen.

Had in de eerste jaren van het peru-guanoverbruik het echtheidsonderzoek dus ten doel uit te maken of men werkelijk van zijn leverancier ontving guano met 10—14 pct. stikstof, zooals de Chinchaseilanden die toentertijd opleverden, tegenwoordig wordt bijna zonder uitzondering het gehalte aan stikstof-phosphorzuur en kali bepaald en heeft het echtheidsonderzoek een geheel andere beteekenis gekregen.

Vroegere beteekenis van het echtheidsonderzoek.

Men verlangt nu niet meer van zijn leverancier „echte peru-guano" om eenigen waarborg te hebben voor een voldoend gehalte aan stikstof en phosphorzuur, maar omdat men meent dat echte peru-guano in waarde staat boven een mengsel van kunstmeststoffen met precies hetzelfde gehalte aan stikstof, phosphorzuur en kali.

Tegenwoordige beteekenis van het echtheidsonderzoek.

Nu is het merkwaardig dat men zich er nooit voldoende rekenschap van heeft gegeven, waaraan deze hoogere waarde als meststof is toe te schrijven. In geen der werken (2), die ik over het onderzoek van guano kon naslaan, werd deze quaestie besproken. Alleen vindt men bij PETERMANN de volgende uitlating: „ à titre égal en azote et en acide phosphorique ceux-ci (de chemische meststoffen) seront toujours inférieurs au premier (de guano) parce qu'il est impossible d'arriver, à l'aide d'une opéra-

(1) E. HEIDEN: Lehrbuch der Düngerlehre Bd. II, 1887, pg. 377.

(2) HEIDEN: Lehrbuch der Düngerlehre 1887.
GRANDEAU: Traité d'analyse des matières agricoles 1897.
PETERMANN: Recherches de chimie et de physiologie appliquées à l'agriculture.
KÖNIG: Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 2 Aufl.

tion mécanique, à un mélange aussi intime des principes fertilisants que celui qui existe dans le guano." (1)

HEIDEN stelt de waarde van ruwe peru-guano beneden die van opgeloste guano en deze laatste meststof staat daarom zoo ver boven een mengsel van chemische meststoffen, omdat deze laatste „die so wünschenswerthe innige Mischung der beiden Hauptnährstoffe leider vielfach" missen.

Eene gelijkmatige menging van de bestanddeelen eener samengestelde meststof is zeker als een voordeel te beschouwen, maar dat de bemestingswaarde van guano hierdoor zooveel grooter zou zijn dan die eener kunstmeststof van dezelfde samenstelling is niet aan te nemen.

Oorzaken der bijzondere waarde van peru-guano.

De bijzondere waarde van ruwe peru-guano zou toegeschreven kunnen worden aan den vorm waarin het phosphorzuur en de stikstof aanwezig zijn.

Het is niet onmogelijk dat de organische stikstofverbindingen (het urinezuur o. a.) in sommige gevallen meerdere bemestingswaarde hebben dan ammonium-sulfaat, omdat zij in den bodem geleidelijk door bacteriën werden omgezet en dus een geruimen tijd vloeiende stikstofbron vormen, maar aangetoond is het niet. Misschien ook werken de omzettingsproducten der organische stoffen uit de peruguano oplossend op het calciumphosphaat. Wel zijn er bemestingsproeven genomen met peru-guano, maar op de juiste samenstelling is niet gelet geworden. Men hield alleen rekening met het totale stikstof- en phosphorzuurgehalte, maar niet met het percentage stikstof aanwezig in den vorm van ammoniak, urinezuur en andere organische verbindingen. Ook de meerdere of mindere oplosbaarheid van het phosphorzuur in water bleef buiten beschouwing. Echte ruwe peru-guano was nu eenmaal peru-guano; maar de samenstelling kan zóó verschillen dat bemestingsproeven zonder inachtneming van het bovenstaande weinig waarde hebben.

Daar men dus tot nu toe niet met afdoende zekerheid heeft aangetoond dat aan ruwe peru-guano eene bijzondere waarde als meststof moet toegekend worden, en nog niet is uitgemaakt aan welk bestanddeel of welke eigenschap der guano dit zou toe te schrijven zijn, mist men elken vasten grondslag ter beoordeeling van peru-guano.

Voor de oplossing van deze vragen zijn echter verscheidene jaren noodig en het zou niet wenschelijk wezen in afwachting daarvan geen eischen meer te stellen waaraan ruwe peru-guano heeft te voldoen. Zelfs kunnen we, aannemende dat het vooral op den vorm aankomt, waarin de stikstof zich bevindt, wat niet onwaarschijnlijk is, deze

(1) PETERMANN: Pg. 482.

eischen scherper dan tot nu toe formuleeren, hetgeen zoowel in het belang van handelaar als landbouwer is.

Voorstel tot eene scherpe formuleering der eischen welke aan ruwe peru-guano gesteld moeten worden.

De eenvoudigste en meest rationeele oplossing is, dat men vaststelt dat ruwe peru-guano minstens een zeker percentage urinezuur moet bevatten. De hoogte van het urinezuurgehalte zou ieder jaar in overleg met de importeurs vastgesteld dienen te worden in verband met de samenstelling van de aangevoerde guano-soorten. Zoo zou voor 1907, gelet op de samenstelling der in het najaar van 1906 genomen monsters, de eisch van 8 pct urinezuur niet onbillijk te noemen zijn.

Het onderzoek op echtheid, zooals het tot nu toe wordt uitgevoerd en waardoor guano's van zeer uiteenloopende samenstelling allen als echt en dus als gelijkwaardig worden beschouwd, wordt dan vervangen door één quantitatieve bepaling waardoor alle onzekerheid bij de beoordeeling verdwijnt Bovendien is van een guano welke aan den gestelden eisch voldoet de samenstelling vrijwel bepaald en moet de waarde als meststof van alle goedgekeurde guano's ongeveer dezelfde zijn, wanneer stikstof- en phosphorzuurgehalten niet verschillen.

De eisch van een zeker percentage urinezuur verbonden met eene garantie van 7 pct. stikstof en 10—14 pct phosphorzuur noodzaakt den handelaar om voor de samenstelling hoofdzakelijk ruwe peru-guano te gebruiken

Hoofdzakelijk, maar niet uitsluitend.

Het zal dus wenschelijk zijn er steeds op te letten of er andere stoffen dan peru-guano in eenigszins belangrijke hoeveelheden bij de samenstelling zijn gebruikt. Waarschijnlijk is dit niet want dan zou het tot nu toe, zonder den eisch van een minimum urinezuur-gehalte in nog veel hoogere mate moeten hebben plaats gehad.

Voor alles heeft men er op te letten of stikstof en phosphorzuur in eenen minderwaardigen vorm zijn bijgemengd. Vermenging met ledermeel enz., moet steeds als vervalsching beschouwd worden.

Hoewel eene aanzienlijke bijmenging van ammoniumsulfaat niet meer mogelijk is, zal toch in sommige gevallen een paar procent stikstof in dien vorm kunnen worden toegevoegd. Het zal dus overweging verdienen of het niet wenschelijk ware, voor het gehalte aan ammoniakstikstof een maximale grens vast te stellen.

In ieder geval verdient het aanbeveling om steeds het gehalte aan ammoniakstikstof en zwavelzuur te bepalen.

Vergelijking van den prijs der peru-guano met de prijzen der verschillende chemische meststoffen.

Om aan te toonen, dat bij de vraag naar de bemestingswaarde in verband met de samenstelling der peru-guano ook geldelijke belangen in het spel zijn, zullen wij de prijzen van stikstof en phosphorzuur in de verschillende meststoffen met elkander vergelijken.

De gemiddelde prijzen die in het voorjaar 1906 in Zeeland en W. Noord-Brabant voor de verschillende meststoffen werden besteed, zijn:

Ruwe peru-guano (7 × 12 × 2)	*f* 10,73 (1)
Opgeloste „ „ (7 × 10 × 2)	„ 9,03 (2)
Zwavelzure ammoniak	„ 15,50
Ammoniak super (7 × 9)	„ 7,21
Thomasphosphaat	„ 2,10
Kaïniet	„ 1,94
Superphosphaat	„ 2,42

Neemt men de volgende waardeverhouding voor de verschillende bestanddeelen aan:

1 Kg. stikstof = 4,2 Kg. in wateroplosbaar phosphorzuur = 6,6 Kg. in mineraalzuur oplosbaar phosphorzuur = 3,7 Kg kali,
dan vindt men voor stikstof en phosphorzuur de onderstaande prijzen:

	Prijs van 1 pCt. N in 100 KG.	Prijs van 1 pCt. zuur oplosbaar P_2O_5 in 100 KG.	Prijs van 1 pCt. water oplosbaar P_2O_5 in 100 KG.
Ruwe peru-guano	*f* 1,14	*f* 0,173	—
Opgeloste peru-guano	0.91	—	*f* 0,217
Ammoniak super	0.79	—	0,188
Ammonium sulfaat	0.78	—	—
Thomasmeel	—	0,13	—
Superphosphaat	—	—	0,173

De stikstof in ruwe peru-guano koopt men dus 44 pct. duurder dan in ammoniak superphosphaat, terwijl minstens $^1/_5$ der stikstof in ruwe peru-guano in denzelfden vorm voorkomt als in ammoniak superphosphaat en dus geen andere werking kàn hebben. De vraag is dus zeker wel gewettigd: staat dit prijsverschil in verhouding tot de meerdere bemestingswaarde?

Het phosphorzuur in ruwe peru-guano, hoewel slechts voor een klein gedeelte (10—15 pct.) oplosbaar in water, wordt met denzelfden prijs (*f* 0,173 per pct.) betaald als het wateroplosbare phosphorzuur in superphosphaat.

Bij de opgeloste peru-guano's is, op een enkele uitzondering na ruim 90 pct. van de totale hoeveelheid stikstof aanwezig als

(1) De hoogste prijs was *f* 12,29, terwijl verscheidene partijen tegen ± *f* 11,90 geleverd werden.

(2) Eén firma leverde opgeloste peru-guano tegen ruim *f* 10 per 100 K.G.

ammoniumsulfaat, dus in precies denzelfden vorm waarin de stikstof in ammoniak-superphosphaat voorkomt. Toch betaalt men 1 pct. stikstof in opgeloste peru-guano met *f* 0,91, in ammoniak-superphosphaat met *f* 0,79.

Ook tusschen het phosphorzuur in opgeloste peru-guano en ammoniaksuperphosphaat is chemisch gesproken geen verschil; de prijs van het phosphorzuur is evenwel niet dezelfde; in de eerstgenoemde meststof kost 1 pct. phosphorzuur *f* 0,217, in de laatstgenoemde *f* 0,188.

Berekend men met de bovenstaande gegevens de waarde van een mengsel bestaande uit superphosphaat, ammoniumsulfaat en kaïniet, met 7 pct. N_1, 10 pct. P_2 O_5 en 2 pct. K_2 O dan komt men op *f* 7,32 per 100 Kg. Rekent men nu voor het mengen der bestanddeelen nog 30 ct. per 100 Kg. dan is de prijs dus *f* 7,62.

Opgeloste peru-guano met dezelfde gehalten aan stikstof phosphorzuur en kali betaalde men in 1906 echter met *f* 9,03 dus 18,5 pct. duurder.

Met het voorgaande heb ik niet willen zeggen dat ruwe en opgeloste peru-guano geen grootere bemestingswaarde kunnen hebben dan mengsels van verschillende chemische meststoffen van dezelfde samenstelling. Voor de ruwe peru-guano acht ik dit zelfs waarschijnlijk, aangenomen dat de stikstof hoofdzakelijk in organische verbindingen aanwezig is.

Bemestingsproeven dienen hierin uitspraak te doen en moeten aantoonen aan welke bestanddeelen of aan welke eigenschappen de guano hare bijzondere waarde te danken heeft.

Is dit eenmaal aangetoond geworden, dan moet bij het onderzoek van peru-guano aan de Proefstations, naast de bepaling van het stikstof- phosphorzuur- en kali-gehalte ook eene *quantitatieve bepaling* uitgevoerd worden van het bestanddeel waaraan de peru-guano zijne hoogere waarde ontleent.

Nummer.	HERKOMST.	Totaal stikstof. pCt.	Ammoniak stikstof. pCt.	Percentage Ammoniak stikstof van totaal stikstof. pCt.	Stikstof, aanwezig als $(NH_4)_2SO_4$ berekend uit het SO_4-gehalte. pCt.
					TABEL I. **Echte guano's.**
9	Onbekend	13,4	1,3	9,7	0,7
Hooggradige I	Centrale guanofabrieken 1903.	6,95	3,10	44,9	1.9
„ II	„ „ 1903.	4,65	3,00	64,3	1,7
	Centrale guanofabrieken. Monster genomen te Gent, April 1904	8,40	3.90	46.4	1,2
m 9338	L 1903 [1]	6.90	3.15	45.6	— [2]
9749	L 1903	6,55	1,65	25,2	1,0
m[1] 534	L 1904	7,10	2,45	34,5	—
1405	L 1904	6,55	1,90	27,5	1,2
2164	L 1905	7,05	2,45	34,8	2,4
2353	L 1905	6,70	2,65	40,0	—
2381	L 1905	7,15	2,55	35,7	—
2865	Centrale guano-fabrieken	8,05	3,50	43,5	—
3104	Moreels-Gent	12,85	3,40	26,5	—
3646	L voorjaar 1906	6,70	1,30	19,4	1,2
4133	L „ 1906	7,00	1,35	19,3	1,2
3953	L „ 1906	7,00	1,35	19,3	—
4307	L „ 1906	7,10	1,25	17,6	1,2
5005	Anglo-Cont. } Genomen te Antwerpen	11,90	2,35	19,8	1,0
5006	„ } October 1906, uit de schepen	5,45	1,70	31,2	1,1
5102	Guanape Island. } „Atalanta" en „Lakemba"	5,55	2,05	36,9	1,9
5103	„ } Genomen te Gent November 1906.	5,10	1,50	29,4	1,0
5105	Ballestas Island.	12,20	2,50	20,5	1,3
5188	L	7,70	1,70	22,1	1,0
					TABEL II. **Uitgeregende guano's.**
4	Onbekend	2,6	0,8	30,8	0,7
Laaggradige.	Centrale Guanofabrieken 1903	2,35	1,55	66,0	0,7
m[1] 5104	Lobos de fuera } Moreels-Gent	2,55	1,60	62,7	1.4
5106	Seycheller guano } November 1906	1,10	0,20	18,2	0,3
5298	Moreels-Gent November 1906	2,0	1,20	60,0	—
					TABEL III. **Omgezette guano's.**
5	Onbekend	8,5	6,9	81,2	2,6
8	„	8,8	6,5	73,9	1,8
m[1] 2382	L	5,20	3,75	72,1	—
2591	L	7,05	5,30	75,2	2,0
1453	Santa-Rosaeiland	8,95	4,10	45,8	—
					TABEL IV. **Guano's, vermengd met $(NH_4)_2SO_4$.**
m[1] 1803	L	6,70	4,15	61,9	4,5
2049	L	7,10	5,55	78,2	5,5
2108	L	6,55	4,20	64,1	4,5
2123	L	6,75	6,15	91,1	5,6
2142	L	6,45	3,95	61,2	4,2
2306	L	6,50	4,10	63.1	4,4
5020	L	6,60	6,55	99,2	6,1

[1] L = ingezonden door landbouwers.

[2] Niet bepaald.

Urinezuur. pCt.	Oxaalzuur. pCt.	Murexid reactie.	Asch. pCt.	Onoplosbaar in water. pCt.	Totaal phosphorzuur. pCt.	Van totaal phosphorzuur oplosbaar in water. pCt.	Kali in water oplosbaar. pCt.	Opmerkingen.
20,8	2.8	sterk.	42,7	63.6	9,2	18,5	1.1	Kleur: licht.
2,7	2,4	„	56,2	38,9	17,2	22,2	3.6	
0,7	3,2	duidelijk.	50,4	44,2	19,6	17,0	3.1	Ruikt naar NH_3.
4,2	6,6	sterk.	54.9	39.4	16,1	26,1	2.6	
2,5	5.0	„	47.3	36.8	13,3	29,3	3.0	
4,8	6.4	„	51,1	44,4	12,1	17,4	1.9	
4,9	4.3	„	43,9	47,9	14,2	17.6	3.0	
4.3	3,4	„	42.3	50.9	14.8	12,8	2.4	
4.4	3.1	„	57,1	46.0	14,4	12.5	3,1	
2.4	2.5	„	56,0	43.6	15,0	24,0	2,6	
4,6	3.2	„	57.4	47,5	14,6	15,1	3.3	
3,9	6.0	„	50.3	—	17,2	25,0	—	
13.3	2,0	„	35 9	—	10.7	25.2	—	
7.3	0.7	„	58,9	—	14.8	7.4	1,9	Kleur: donker warm bruin.
7,6	1.5	„	60.9	55.3	15,0	10,2	1,7	Reuk: kenmerkend voor 1906, onaangenaam.
7,2	2.3	„	58.8	53,0	14,9	8,3	1.7	
7,4	1,7	„	57,2	53,0	14,9	10,3	1,8	
17,9	3,4	„	37,2	53,1	11,4	25,7	2,2	
5,1	2,1	„	61,5	70,2	12,8	15,9	2,1	
5,2	4,5	duidelijk.	55,8	—	8,8	6,5	2,0	Zeer vochtig — kleur donker. Zeer veel schelpen.
5,4	4.3	„	53.2	—	11,7	—	2.2	Ruikt sterk naar NH_3.
18,3	4.1	sterk.	37,2	59,9	11,8	23,5	2,5	Kleur: licht; zwakke reuk.
10,8	3,9	„	47,2	55,4	11,6	—	—	
0,2	1.3	zwak.	82,6	—	5,8	5,5	1.5	Kleur: licht.
0	0	niets	75.3	73,1	30.7	2.5	1.1	
0	0,8	„	71.3	66,4	25,7	6,6	3,0	Donker bruin.
0	0.2	„	61.5	77,6	22,1	0	0.1	
0	0,7	„	—	—	31,3	—	0,6	Zeer donker fijn poeder drijft op water — zeer veel plantenresten.
—	14.8	zwak.	—	36,9	10,5	44,8	4,0	Kleur: licht.
—	18.9	„	—	35,8	14,2	45,1	2,9	
0,2	12.8	„	60,8	50,6	9,1	32,9	2,6	Donker.
0,2	12,4	„	53,6	—	9.8	41,8	—	
6,3	10.3	sterk.	41,4	40,9	13,7	32,6	2,7	
—	5,0	duidelijk.	—	—	14,1	—	1.2	
0,1	3.2	„	66,6	55,0	13,0	7.7	1,9	
—	5,0	„	—	—	13.9	—	1.4	
spoor	0,3	zwak.	65,3	38,7	12.3	7,3	2.9	
—	5,0	duidelijk.	—	—	13.8	—	1,5	
2,9	5,0	sterk.	—	—	13,7	—	1,3	
—	0,7	iets.	56,3	44,0	14,8	6,8	2,1	

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Peru-Guano bezüglich die Prüfung auf seine Echtheit von den landwirtschaftlichen Versuchs-stationen. (Kurze Zusammenfas-sung obiger Ausführungen.)

Harnsäure ist der karakteristische Bestandteil des Guano Der Gehalt des Guano an dieser Verbindung ist ein schwankender (Spuren bis 20 pCt.): je mehr Harnsäure in einem Guano, um so weniger Oxalsäure und umgekehrt, was sich leicht dadurch erklärt, dass diese ein Zersetzungsproduct jener ist. Die Meinung, guter Guano sollte eine grössere Menge Oxalsäure enthalten ist deshalb unrichtig.

Die Schwefelsäurebestimmung kann eine Beimischung von Ammoniumsulfat, das eventuell zwecks Erhöhung des Stickstoffgehaltes zugefügt werden, ans Licht bringen, weil der Schwefelsäuregehalt unverfalschtes Guano nur wenig schwankt.

Die folgenden Guano-sorten sind zu unterscheiden:

1°. Normaler Guano: das Klima des Fundorts ist warm und trocken; die Excremente trocknen schnell aus und Zersetzung findet nur in geringerem Masse statt.

2°. Befinden sich die Fundörter in Landstrichen in denen nur zeitweise Regen fällt, so werden die Excremente nach und nach verändert, es findet Zersetzung der organischen Stoffe statt.

3°. Ausgelaugter Guano (1—3 pct. N.). Ist der Regenfall bedeutend oder werden die betreffenden Inseln von dem Meere zeitweise überflutet, so findet nicht nur Zersetzung statt der organischen Stoffe, sondern werden auch die löslichen organischen- und anorganischen Verbindungen von dem Wasser mitgeführt und nur das unlösliche Tricalciumphosphat bleibt zurück.

Die Eigenschaften von normalem Guano (Siehe Tabelle I) sind die folgenden: ein hoher Stickstoffgehalt bis etwa 14 pCt., — nur 20—40 pCt. des Total-Stickstoffes ist anwesend in Form von Ammoniak, — ein Oxalsäuregehalt von nur einigen Prozenten, — höchstens ein Viertel der Total-Phosphorsäure ist wasserlöslich.

Die Eigenschaften des Guano aus der zweiten Gruppe (Siehe Tab. III) sind: Ein ziemlich hoher Stickstoffgehalt (7— 10 pCt.), — der grösste Teil (70—80 pCt.) des Stickstoffes kommt vor in Form von Ammoniak, — die Harnsäure ist beinahe ganz zersetzt unter Bildung von Oxalsäure, — ein sehr hoher Oxalsäuregehalt (bis 20 pCt.) ist kenn-

zeichnend für diese Guano's, — ein grosser Teil der Phosphorsäure ist wasserlöslich worden.

Aus dieses geht hervor dass die Zusammensetzung von unzweifelbar echtem Guano, eine stark schwankende sein kann, und es ist nicht unmöglich dass auch der Düngewert bei gleichem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, ein sehr verschiedener ist. Düngungsversuche nur können lernen ob der rohe Peru Guano wirklich einer Mischung von Kunstdüngemitteln mit dem gleichen Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, überlegen ist, und welchem Bestandteil oder welcher Eigenschaft des Guano diese günstige Wirkung zuzuschreiben sei. Bei der Beurteilung der Frage ob einer Probe wirklich der Name Peru-Guano verdiene, sollte nun der Gehalt an diesem Bestandteil den Durchschlag geben müssen. Dies ist die einzig richtige Beurteilungsweise des Guano.

Es ist nicht unmöglich dass der Stickstoff der organischen Verbindungen, (Harnsäure) in einigen Fällen ein höherer Düngewert, hat als der Stickstoff in Form von Ammoniak, weil diese stoffe im Boden allmählich von Bakterien angegriffen werden und auf dieser Weise eine während längerer Zeit für die Pflanze fliessende Stickstoffquelle bilden. Vielleicht wirken auch die Zersetzungsproducten der organischen Stoffe lösend auf das Calciumphosphat ein. Andere günstig wirkenden Eigenschaften des Guano sind jedoch nicht ausgeschlossen.

In Abwartung der Resultate der obengenannten Untersuchungen sollte man von rohem Peru Guano forderen können, dass der Stickstoff zum grössten Teile anwesend sei als organische Stickstoffverbindungen (Harnsäure). Man sollte daher mit der Bezeichnung „Peru-Guano" nur solche Waaren zulassen welche mindestens einen bestimmten Harnsäuregehalt besitzen; der Harnsäuregehalt, welcher auf diesem Augenblicke z. B. auf 8 pct. zu stellen wäre, sollte aus dem Harnsäuregehalt der importierten Ladungen abgeleitet müssen werden.

Ausser der Harnsäurebestimmung soll man bei der Prüfung auf seine Echtheit den Guano auch stetz auf Zusatz von geringwertigen Stickstoffhaltigen Stoffen (z. B. Ledermehl) untersuchen.

Die Proben Peru-Guano, welche in den letzten Jahren bei der Landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Goes, eingesandt wurden, unterschieden sich durch einen höheren Harnsäuregehalt, von denen der vorigen Jahre (siehe Tabelle I), und Guano-Proben von dem Director der Versuchsstation in Antwerp und Gent den Schiffen entnommen beweisen dass auch in der letzten Zeit grössere Ladungen Guano mit hohen Stickstoffgehalt importiert werden (siehe Tabelle I m[1] 5005 en m[1] 5105).