

BODEMKUNDIG INSTITUUT
Sonderdruck
184
GRONINGEN

~~184~~

aus den Verhandlungen der zweiten Kommission der
Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft,
Teil A, Groningen (Holland), 1926.

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BODEMPRODUCTBAARHEIT
GRONINGEN

DIE pH BESTIMMUNG DES BODENS NACH DER BIILMANN'SCHEN CHINHYDRONMETHODE

von

Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek,
Groningen, Holland.

SEPARAAT
No. 17026

631.415.1
545.137

Die Chinhydronmethode von *Biilmann* zur Bestimmung der pH ist von *Christensen* und *Jensen* (1) an Bodensuspensionen nachgeprüft und richtig befunden worden. Der grosse Vorteil dieser Messmethode liegt hauptsächlich darin, dass sie viel weniger Zeit in Anspruch nimmt; die Spannung nimmt beinahe sofort ihren endgültigen Wert an. *Christensen* berichtet aber schon, dass die Einstellung der Spannung auf ihre endgültige Höhe bei Zusatz von Agar in der Zwischenflüssigkeit einige Minuten dauert. Es lag also nahe, in erster Linie den Einfluss der Zeit näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt.

1) *Einfluss der Zeit.* 5 g. lufttrockener Boden wurden mit 20 ccm, in einem Glaskolben ausgekochtem, destilliertem Wasser in einem dickwandigen Reagensrohre unter öfterem Umschütteln etwa 20 Stunden stehen gelassen; dann wurde die Aufschlammung 30 Minuten lang in einen Thermostaten bei 18° C gebracht, darauf mit ungefähr 50 mg. Chinhydron 2—3 Minuten geschüttelt, die Platinelektrode und das Verbindungsrohrchen eingetaucht und gemessen. Als Vergleichselektrode verwandten wir eine 1,0 n Kalomelektrode, als Zwischenflüssigkeit eine gesättigte KCl-Lösung und als leitende Verbindung zwischen dieser und dem Messgefäss einen Glaskapillarheber, gefüllt mit Agar-Agar (gesättigt mit Kaliumchlorid). Da mit 5 Röhren zu gleicher Zeit gearbeitet wurde, fand die erste Messung ungefähr 6—7 Minuten nach dem Eintauchen der Platinelektrode statt. 30 Min., resp. 60 Min. später wurde wieder gemessen. Untersucht wurden 37 saure Böden (pH 3,65—6,78) und 13 alkalische Böden (pH 7,22—8,07) von verschiedenen Typen. Die Bestimmungen wurden zweifach ausgeführt. Die Resultate der Doppel-Bestimmungen stimmten sehr gut überein.

Resultate: Nur bei einem einzigen und zwar sauren Boden wurde eine deutliche pH-Änderung in alkalischer Richtung wahrgenommen, und zwar bei einem Moorboden „Wilnis, No. 6“, der folgende Resultate zeitigte:

	nach	pH
1)	6 Minuten	5,89
2)	36 „	5,96
3)	66 „	5,99

Weiter gaben noch 2 saure Böden sehr geringe Änderungen in alkalischer Richtung (5,75—5,77—5,78; 6,70—6,71—6,72). Alle anderen Böden gaben entweder keine oder geringe Änderungen in saurer Richtung, und zwar war:

die mittlere pH-Differenz	zwischen Bestimmung	bei den
0,03	1—2	sauren Böden,
0,01	2—3	
0,10	1—2	alkalischen Böden.
0,06	2—3	

Die grössten Unterschiede gaben die folgenden Böden:

Bodentypus	Tonboden	Humustonboden	Tonboden
	pH	pH	pH
nach 6 Min.	6,71	4,60	7,84
„ 36 „	6,63	4,56	7,6
„ 66 „	6,61	4,48	7,60

Wir haben damals die Schlussfolgerung gezogen, dass es sich empfiehlt, erst 30 Min. nach dem Eintauchen der Platinelektrode und des Verbindungsröhrchens zu messen.

2) *Peptisation des Bodens.* Zu 5 g. lufttrockenen Boden wurden 20 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser gegeben und die Aufschlammung sofort mit Chinhydrin (25 mg.) 2 Min. kräftig geschüttelt; dann wurde sie in den Thermostaten gestellt und nach verschiedenen Zeiten gemessen. Zum Vergleich wurden die Bodenproben in der unter 1 beschriebenen Weise behandelt (Boden ungefähr 20 Std. mit Wasser in Berührung lassen, messen jedoch sowohl nach 10, wie nach 40 Min.).

Die Resultate sind aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I.

Boden		Lufttrockener Boden, nicht mit Wasser stehen gelassen.					Der gleiche lufttrockene Boden, 20 Std. mit Wasser stehen gelassen, gemessen nach:	
		gemessen nach:				gemessen am folgenden Morgen. Der Boden hat sich abgesetzt.		
No. B	Typus	15 Min.	30 Min.	45 Min.	75 Min.			10 Min.
1463	Niederungsmoor	5,54	—	5,47	5,42	5,41	5,22	5,22
1138	Dünensand	6,88	6,82	6,75	6,72	6,41	6,52	6,53
1691a	Humussandboden	4,76	4,73	4,76	4,74	4,52	4,24	4,24
1690a	Humussandboden	5,64	5,56	5,54	5,51	5,34	5,14	5,11
801	Tonboden	5,70	5,64	5,62	5,60	5,54	5,57	5,56
1299	Humussandboden	6,14	6,22	6,21	6,21	6,07	5,94	5,93
900	saurer Tonboden ¹⁾	3,51	3,54	3,53	3,53	3,45	3,40	3,40
Nº. 89	Dünensand	4,67	4,67	4,67	4,67	4,61	4,56	4,54
994	Dünensand	6,01	6,06	6,04	6,02	5,78	5,78	5,78
888	Humustonboden	5,94	6,01	6,01	5,99	5,91	6,04	6,06

Die pH-Werte der Böden sind, wenn die Bodenproben 20 Std. mit Wasser in Berührung gewesen sind, alle, ausgenommen Probe No. B 888, etwas saurer, als die von denselben Böden erhaltenen Vergleichswerte, wenn sie nicht mit Wasser gestanden haben, sondern nach 15 Min. gemessen wurden. Die ersteren Werte stimmen aber ziemlich gut überein mit den Werten, welche man am folgenden Morgen für die nicht benetzten Böden findet.

Auf Grund dieser Resultate haben wir uns entschlossen, den Boden ungefähr 20 Std. mit dem Wasser unter öfterem Umschüteln stehen zu lassen.

¹⁾ Dieser Boden enthält basisches Ferrisulfat.

3) *Suspension oder Zentrifugat?* 75 g. Boden wurden mit 300 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser in Jenaer Flaschen gebracht, worin die Aufschlammung ungefähr anderthalb Tage unter öfterem Umschütteln stehen blieb. Ungefähr drei Stunden dieser Zeit wurde im Schüttelapparat rotiert. Am Morgen des zweiten Tages wurden die Flaschen nochmals kräftig geschüttelt. Nach einigen Augenblicken, nachdem sich die groben Teilchen zum Boden gesetzt hatten, gab man 20 ccm der Suspension in ein Reagenrohr und mass nach 30 Min. mit der Chinhydron-elektrode in der üblichen Weise. — Zu gleicher Zeit wurden in 2 Zentrifugenrohre ungefähr je 30 ccm der Suspension gebracht und 5 Minuten in einer Zentrifuge mit 9000 Touren pro Minute zentrifugiert. Die überstehende, nach dem Zentrifugieren klare Flüssigkeit, wurde abpipettiert. Die Flüssigkeit des einen Röhrchens wurde nach *Büllmann* gemessen (nach 30 Minuten), während in der Flüssigkeit des anderen Röhrchens der pH-Wert kolorimetrisch mit dem Apparat (Bicolorimeter) von *Gerretsen* (2) bestimmt wurde. Bei der Berechnung wurde der Indikatorexponent (pK) nach *Clark* und *Lubs* (3) und nach *Kolthoff* (4) benutzt. Tabelle II gibt eine Uebersicht der erhaltenen pH-Werte.

Wie wir früher auch schon festgestellt haben (5), geben die Suspensionen immer niedrigere pH-Werte als die Zentrifugate. Was die pH-Werte der Zentrifugate anbelangt, so stimmen diejenigen der kolorimetrischen Methode ziemlich mit denen der Chinhydronmethode überein. Die Uebereinstimmung ist bei den sauersten Böden am besten. Auf Grund dieser Resultate haben wir beschlossen, immer die pH-Werte der Suspensionen zu bestimmen.

4) *Verhältnis: Wasser zu Boden.* Von verschiedenen Wissenschaftlern ist auf den Einfluss des Verhältnisses Wasser zu Boden hingewiesen worden (6—10). Alle diese Untersuchungen stimmen darin überein, dass der pH-Wert einer Bodensuspension umso niedriger ist, je mehr Boden die Suspension bei gleicher Menge Wasser enthält.

Unsere Versuche erstrecken sich in dieser Hinsicht erstens auf einen humus- und CaCO_3 -freien, schweren Tonboden (B 1458). In die Messröhrchen brachten wir auf 20 ccm Wasser Boden in abnehmender Menge. Die pH-Werte dieser Suspensionen wurden auf die beschriebene Weise mit der Chinhydron-

Tabelle II.

Boden		pH elektrometrisch mit der Chinhydronelektrode:		pH kolorimetrisch im Zentrifugat:		angewandte Indikatoren
No. B	Typus	Suspension	Zentrifugat	pK nach:		
				Clark und Lubs	Kolthoff	
1138	Dünensand	6,48	6,78	6,90	6,67	Bromcresol- purpur
1299	Humussand- boden	6,02	6,56	6,67	6,44	
888	Humuston- boden	6,00	6,66	6,59	6,36	
1463	Niederungs- moor	5,39	5,95	6,30	6,07	
994	Dünensand	5,78	6,15	6,19	6,25	Methylrot
801	Tonboden	5,43	5,85	— 1)	— 1)	
1549	lehmiger Sandboden	5,29	5,69	5,94	6,00	
1690a	Humussand- boden	5,16	5,63	5,20	5,26	
Nº. 89	Dünensand	4,70	5,06	5,16	5,06	Bromphenol- blau
1691a	Humussand- boden	4,34	4,46	4,60	4,50	
1875	Humussand- boden	4,22	4,50	4,60	4,50	
900	saurer Ton- boden 2)	3,44	3,53	3,65	3,55	

elektrode gemessen. (Einwirkungsdauer des Wassers 20 Std.; Messen nach 30 Min.).

Die Resultate sind in Tabelle III aufgenommen.

Wenn wir nur die ersten 5 pH-Werte betrachten, so zeigt sich, dass die pH mit zunehmender Verdünnung von 6,67—7,45 steigt. Diese Unterschiede sind nicht unbeträchtlich. Bei unserer gebräuchlichen Versuchsanordnung (5 g. Boden auf 20 ccm

1) Das Zentrifugat war zu trübe für die kolorimetrische Bestimmung.

2) Dieser Boden enthält basisches Ferrisulfat.

Wasser) fanden wir den Boden schwach alkalisch ($\text{pH} = 7,15$); bei einer dichteren Suspension (20 g. Boden auf 20 ccm Wasser) wurde $\text{pH} = 6,67$ gefunden.

Tabelle III.

g. Boden auf 20 ccm Wasser	Verhältnis Boden : Wasser	pH
20	1 : 1	6,67
10	1 : 2	6,98
5	1 : 4	7,15
2,5	1 : 8	7,33
1,25	1 : 16	7,45
0,625	1 : 32	7,30
0,320	1 : 62,5	7,17
0,160	1 : 125	6,97
0,080	1 : 250	6,80
0,040	1 : 500	6,61
0,00	∞	6,06

Weiter bekamen wir folgende Resultate bei einem Humusboden (Niederungsmoor) B 1714 (mit 50 % Humus auf Trockensubstanz):

g. Boden (Trockensubstanz, 105° C) auf 20 ccm H ₂ O	Verhältnis Humus : Wasser = 1 :	pH bei Serie:		
		I	II	III
15	2,67	4,23	n. b.	4,23
10	4	4,25	4,23	4,28
5	8	4,39	4,42	4,46
2,5	16	4,60	4,62	4,62
1,25	32	4,80	4,78	4,75
0,625	64	4,96	4,96	4,88

In dem ersten Röhrchen (7,5 g. Humus auf 20 ccm H₂O) hatte sich eine dicke Pappe gebildet, welche sich kaum schütteln liess. Es wurden drei Serien untersucht und zwar I nach 5 Std. rotieren; II nach 24 Std. (9 Std. rotiert); III nach drei Tage (9 Std. pro Tag rotiert). Die Messung fand immer 6 à 8 Minute

nach Hinzufügen des Chinhydrons statt. Auch hier wird die pH mit zunehmender Konzentration geringer und scheint bei dem Verhältnis 5 g. Humus auf 20 ccm H₂O einem Maximum-Wert erreicht zu haben.

Man kann nun versuchen diesen Teil der Methode in dieser Weise zu vereinbaren, dass man nicht an einem bestimmten Verhältnis Böden : Wasser, sondern Ton : H₂O, resp. Humus: H₂O festhält. Das erfordert jedoch für jede pH-Bestimmung eine Ton- und Humusbestimmung, während das Verhältnis sich bei Humustonböden schwer feststellen lässt. Vielleicht wäre es am einfachsten und zugleich am richtigsten, die Vorschrift so zu halten, dass zur Messung Suspensionen verwendet werden, die so konzentriert sind, dass sie sich noch ohne Schwierigkeiten messen lassen.

5) *Einfluss von KCl.* Wie aus Untersuchungen von dem einen von uns (11) und von anderen Kollegen hervorgeht, findet man bei der Messung von KCl-Suspensionen von Böden pH-Werte, die etwas saurer sind, als die Vergleichswerte, die man in wässriger Suspension erhält. Um sich ein Bild von dem Einfluss machen zu können, den verschiedene Mengen von Kaliumchlorid auf den pH-Wert einer Bodensuspension ausüben, haben wir den folgenden Versuch angestellt.

5 g. Boden liess man unter öfterem Umschütteln mit 20 ccm KCl-Lösung von verschiedener Normalität 20 Std. stehen. Dann wurde nach 30 Min. mit der Chinhydronelektrode gemessen, wobei folgende Resultate erzielt wurden.

Normalität der KCl-Lösung	pH
1,0	5,41
0,2	5,79
0,04	6,17
0,008	6,62
0,002	6,92
ausgekochtes dest. Wasser	7,15

Dieses Ergebnis zeigt, dass schon sehr kleine Mengen Kaliumchlorid den pH-Wert einer wässrigen Bodensuspension in merklichem Grade verringern kann. Diese Tatsache wurde auch von *Christensen* und *Jensen* schon nachgewiesen (12). Die pH-Werte in KCl-haltiger Suspension mögen ihre Bedeutung haben, es wird sich jedoch empfehlen, anzunehmen, dass pH sich ohne weiteres immer auf wässrige Suspensionen des Bodens bezieht.

Nachdem wir so weit mit unseren Versuchen fortgeschritten waren, wies Kollege *Christensen* uns mündlich darauf hin, dass es nicht nötig wäre 30 Minuten nach dem Schütteln mit Chinhydron zu warten, sondern dass man eher messen könnte, und dass man infolgedessen in Stande wäre, eine sehr grosse Anzahl pH-Bestimmungen pro Tag zu machen. Wir haben dann folgende Versuche in dieser Richtung angestellt.

Von 3 Böden wurden 5 g. in den Messröhrchen mit 20 ccm Wasser 20 Stunden lang unter häufigerem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurden sie 30 Min. in einen Thermostaten von 18° C gebracht, mit ungefähr 50 mg. Chinhydron 2 Min. kräftig geschüttelt, die Platinelektrode und das Verbindungskapillarrohr eingetaucht und sofort gemessen. Die Messungen wurden nach kurzen Zeiten, während denen wir die Messröhrchen ruhig stehen liessen, wiederholt.

Die Resultate dieses Verfahrens gibt folgende Tabelle:

	pH bei Boden :		
	B 1691	B 1695	Dykema II
Sofort nach dem Schütteln mit Chinhydron	4,33	4,60	4,47
nach 3 Min.	4,28	4,52	4,43
nach 6 Min.	4,28	4,51	4,41
nach 11 Min.	4,26	4,47	4,41
nach 21 Min.	4,25	4,47	4,41
nach 41 Min.	4,25	4,44	4,41
nach 300 Min.	4,23	4,38	4,39

Wie es aus dieser Tabelle ersichtlich ist, war es nicht möglich, sofort nach dem Schütteln exakte Messungen zu erhalten. Während der ersten 6—10 Min. änderte sich das Potential fortwährend, und zwar immer in saurer Richtung. Es handelt sich hierbei um pH-Differenzen von höchstens ungefähr 0,1. Erst nach ungefähr 6—10 Min. war das Potential so gut wie konstant. Doch können auch nach 6—10 Min. noch pH-Änderungen eintreten (siehe auch unter 1). Wie aus dem analytischen Belege auf Seite 30 hervorgeht, sind diese Änderungen allerdings sehr gering. Weil nun das Messen nach 6—10 Min. viel Zeit erspart, haben wir an dieser praktisch geeigneten Zeitdauer festgehalten.

Beschreibung der Methode.

Die Chinhydronmethode wird also folgendermassen von uns ausgeführt:

In mit Korken verschlossenen Reagensrohren werden ungefähr 5 g. lufttrockener Boden mit 20 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser etwa 20 Std. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dann werden die Rohre 30 Min. lang in einen Thermostaten bei 18° C gebracht, darauf mit einem Löffelchen ungefähr 50 mg. Chinhydron hinzugefügt und circa 3 Min. geschüttelt. 5 Rohre werden zu gleicher Zeit mit Chinhydron behandelt. Nach dem Schütteln mit Chinhydron werden eine Platinelektrode und ein Verbindungskapillarheber in jedes Rohr eingetaucht und das Rohr wieder in den Thermostaten gestellt. Nachdem alle 5 Rohre auf diese Weise für die Messung vorbereitet sind, was ungefähr 6—8 Min. in Anspruch nimmt, wird gemessen, und dieser pH-Wert wird als der Richtige angenommen. — Als Elektrode verwenden wir blanke Platingazen, zylindrisch gebogen, etwa 3 cm lang. Diese Elektroden reichen nahezu bis auf den Boden der Rohre, sodass sie immer mit Boden in Berührung sind.

Die Ursache der pH-Änderungen in kurzer Zeit (resp. 6, 36 und 66 Minuten).

Wie schon unter 1) betont wurde, ändert sich das Potential nach dem Schütteln des Bodens mit Chinhydron fortwährend in saurer Richtung. Wir haben versucht die Ursache dieser pH-Änderungen festzustellen.

Da schon sehr kleine Mengen von Kaliumchlorid den pH-Wert einer wässrigen Bodensuspension in merkbarem Grade verkleinern können, so könnte man die Ursache dieser pH-Änderungen vielleicht in einem Übergehen kleiner Mengen KCl aus der Verbindungskapillare in die Bodensuspension suchen. — Um dies näher festzustellen, haben wir in zwei Messrohren 20 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser gebracht und je einen Verbindungskapillarheber hineingetaucht. Nach 3, resp. 22 Std. wurden die Kapillare entfernt, und der Inhalt des Messrohres mit einer 0,01 n AgNO₃-Lösung titriert. In beiden Rohren war KCl in das Wasser übergegangen. Die Titrationszahlen waren 0,4, resp. 1,1 ccm 0,01 n AgNO₃-Lösung und die Normalität der KCl-Lösung in den Rohren also 0,0002, resp. 0,0005. In Anbe-

tracht der geringen, nach 22 Std. in die Suspension diffundierten Menge Kaliumchlorid kann die Ursache der pH-Änderungen nach 6, 36 und 66 Min. nicht dem Einfluss von KCl zugeschrieben werden.

Zweitens können die pH-Änderungen vielleicht durch Umsetzungen des Chinhydrons selbst verursacht werden. Wir haben einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob dies in der Tat der Fall ist.

5 g. Boden und 20 ccm Wasser wurden in mit Korken verschlossenen Messrohren mit der gebräuchlichen Menge Chinhydron 2 Min. kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Morgen wurden die Rohre nochmals 1 Min. kräftig geschüttelt und die pH-Werte nach 6—8 Min. bestimmt. Sehr konstante Werte wurden erhalten.

In folgender Tabelle sind diese Werte aufgenommen, nebst den pH-Werten, die auf die übliche Weise gefunden wurden.

Boden No. B	pH-Werte:	
	über Nacht mit Chinhydron stehen gelassen,	nach der üblichen Methode gefunden,
1463	5,41	5,36
1138	6,37	6,44
1691a	4,49	4,38
1690a	5,37	5,36
801	5,53	5,56
1299	5,94	5,92
900	3,36	3,45
Nº. 89	4,50	4,58
994	5,80	5,88
888	6,04	6,02

Das Chinhydron hat sich wenigstens über Nacht nicht umgesetzt, und die pH-Änderungen können bei sauren Böden den Veränderungen des Chinhydrons nicht zugeschrieben werden.

Bei alkalischen Böden sind die pH-Änderungen in saurer Richtung grösser als bei sauren Böden. Schüttelt man alkalische Tonböden mit Chinhydron, so flockt der Boden aus, and zwar umso rascher, je alkalischer der Boden ist. — Wenn man die alkalischen Tonböden einige Tage mit Chinhydron zusammen

bringt, so wird die überstehende hellorange-gelbe Flüssigkeit rot bis dunkelrot, und zwar wird der Farbumschlag umso stärker, je höher der pH-Wert des Bodens ist. Dies weist darauf hin, dass bei alkalischen Böden eine Umsetzung des Chinhydrons stattfindet. Ob diese Umsetzung einen Einfluss auf die pH-Änderungen ausübt, ist vorläufig noch nicht näher untersucht worden. Auch bei der Behandlung einer Phosphatmischung (pH = 6,48) mit Chinhydron haben wir wahrgenommen, dass die klare hellorange Flüssigkeit nach einigen Tagen undurchsichtig, gel-artig und rot wurde.

Auch die Kohlensäure der Luft kann die Änderungen der pH-Werte in saurer Richtung nicht verursacht haben, da die Suspensionen immer im verschlossenen Rohre geschüttelt wurden, und auch bei der Messung die Rohre verschlossen blieben.

Was also die Ursache der pH-Änderungen in den ersten 6—10 Minuten nach dem Schütteln mit Chinhydron betrifft, so können wir vorläufig keine anderen Schlussfolgerungen ziehen, als dass es sich hier um die Einstellung des Gleichgewichtszustandes handelt. Auch bei den pH-Messungen von Puffergemischen dauert es 2—3 Minuten, bevor der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Es kann also nicht wundernehmen, wenn diese Zeit bei Bodensuspensionen etwas länger ist.

Die Analysen sind z. T. von Herrn Analytiker M. Dekker ausgeführt.

Nachschrift. Die mit der *Biilmann*-Elektrode gemessenen pH-Werte sind mit Hilfe der von *Kolthoff* im *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 42, 187 (1923) gegebenen Formel berechnet, also $\text{pH} = \frac{0,4080 - \pi}{0,0577}$. Gerade vor dem

Abdrucken dieser Verhandlungen haben wir bemerkt, dass diese Formel unrichtig ist; statt 0,4080 muss es 0,4181 sein. Dadurch sind all unsere pH-Werte mit der *Biilmann*-Elektrode um 0,17 zu niedrig. Auf die allgemeinen Schlussfolgerungen hat jedoch dieser Fehler keinen Einfluss.

Nach *Kolthoff* [*Chem. Weekblad* 22, 332 (1925)] ist die Kalomelektrode der Chinhydron-elektrode von *Stig Veibel* [*Journ. Chem. Soc.* 123, 2203 (1923)] als Vergleichselektrode vorzuziehen. Die Chinhydron-elektrode erreicht zwar sehr rasch ein konstantes Potential, hat aber den Nachteil, dass dasselbe sich nach einigen Tagen zu ändern beginnt, sodass man die

Elektrode für jede Versuchsreihe neu zusammenstellen muss. Die Kalomelektrode behält dagegen ihr konstantes Potential viel länger.

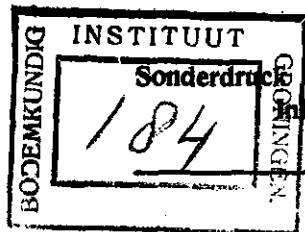
Bei gebrauch der 1.0 n Kalomelektrode als Vergleichs- elektrode ist der zu messende Wasserstoffexponent nach der Formel:

$$\text{pH} = \frac{0,4181 - 0,00050 (t - 18) - \pi_{1N}}{0,0577 + 0,0002 (t - 18)}$$

zu berechnen. Hierin ist π_{1N} das gemessene Potential gegen die Normal-Kalomelektrode, t die Temperatur in Celsiusgrad bei der gemessen wurde.

LITERATUR-ANGABEN.

- 1) H. R. Christensen und S. T. Jensen, *Int. Mitt. f. Bodenkunde* **14**, 1 (1924).
- 2) F. C. Gerretsen, *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations* **30**, 1 (1925).
- 3) W. M. Clark und H. A. Lubs, *J. Bact.* **2**, 1, 109, 191 (1917); W. M. Clark, *The determination of hydrogen ions*, S. 55.
- 4) I. M. Kolthoff, *Recueil des Travaux Chimique des Pays-Bas* **43**, 144 (1924).
- 5) R. M. Barnette, D. J. Hissink und Jac. van der Spek, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **43**, 434 (1924).
- 6) R. M. Salter und M. F. Morgan, *Journ. Phys. Chem.* **27**, 117 (1923).
- 7) R. Bradfield, *J. Phys. Chem.* **28**, 170 (1924).
- 8) L. T. Sharp und D. K. Hoagland, *J. Agric. Research* **7**, 123 (1916).
- 9) L. J. Gillespie und L. A. Hurst, *Soil Science* **6**, 219 (1918).
- 10) A. F. Joseph und F. J. Martin, *J. Agric. Science* **13**, 321 (1923).
- 11) Jac. van der Spek, *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations* **27**, 162 (1922).
- 12) *loc. cit.*, S. 14.



~~184~~

aus den Verhandlungen der zweiten Kommission der
Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft,
Teil A, Groningen (Holland), 1926.

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BOEMKUNDIGHEID
GRONINGEN

DIE pH BESTIMMUNG DES BODENS NACH DER BIILMANN'SCHEN CHINHYDRONMETHODE

von

SEPARAAT
No. 1722b

631.415.1
545.17

Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek,
Groningen, Holland.

Die Chinhydronmethode von *Bilman*n zur Bestimmung der pH ist von *Christensen* und *Jensen* (1) an Bodensuspensionen nachgeprüft und richtig befunden worden. Der grosse Vorteil dieser Messmethode liegt hauptsächlich darin, dass sie viel weniger Zeit in Anspruch nimmt; die Spannung nimmt beinahe sofort ihren endgültigen Wert an. *Christensen* berichtet aber schon, dass die Einstellung der Spannung auf ihre endgültige Höhe bei Zusatz von Agar in der Zwischenflüssigkeit einige Minuten dauert. Es lag also nahe, in erster Linie den Einfluss der Zeit näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt.

1) *Einfluss der Zeit.* 5 g. lufttrockener Boden wurden mit 20 ccm, in einem Glaskolben ausgekochtem, destilliertem Wasser in einem dickwandigen Reagensrohre unter öfterem Umschütteln etwa 20 Stunden stehen gelassen; dann wurde die Aufschlammung 30 Minuten lang in einen Thermostaten bei 18° C gebracht, darauf mit ungefähr 50 mg. Chinhydron 2—3 Minuten geschüttelt, die Platinelektrode und das Verbindungsrohrchen eingetaucht und gemessen. Als Vergleichselektrode verwandten wir eine 1,0 n Kalomelektrode, als Zwischenflüssigkeit eine gesättigte KCl-Lösung und als leitende Verbindung zwischen dieser und dem Messgefäss einen Glaskapillarheber, gefüllt mit Agar-Agar (gesättigt mit Kaliumchlorid). Da mit 5 Röhrechen zu gleicher Zeit gearbeitet wurde, fand die erste Messung ungefähr 6—7 Minuten nach dem Eintauchen der Platinelektrode statt. 30 Min., resp. 60 Min. später wurde wieder gemessen. Untersucht wurden 37 saure Böden (pH 3,65—6,78) und 13 alkalische Böden (pH 7,22—8,07) von verschiedenen Typen. Die Bestimmungen wurden zweifach ausgeführt. Die Resultate der Doppel-Bestimmungen stimmten sehr gut überein.