RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

Afdeeling voor algemeen bodemkundig onderzoek (Directeur Dr. D. J. HISSINK).

EENIGE ALGEMEENE BEGRIPPEN OVER DEN ZUURGRAAD EN DE ROL, DIE DEZE BIJ VERSCHILLENDE PROCESSEN SPEELT door Dr. D. J. HISSINK.

DE ZUURGRAAD VAN DEN GROND door Dr. D. J. HISSINK en Dr. JAC. VAN DER SPEK.

DE INWERKING VAN OPLOSSINGEN VAN NEUTRALE ZOUTEN OP DEN BODEM. BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE BODEMACIDITEIT door Dr. JAC. VAN DER SPEK.

Overgedrukt uit de „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations" No. XXVII, 1922.

'S-GRAVENHAGE — GEBRS. J. & H. VAN LANGENHUYSEN — 1922.

Eenige algemeene begrippen over den zuurgraad en de rol, die deze bij verschillende processen speelt.

DOOR

Dr. D. J. HISSINK.

(Ingezonden 22 Mei 1922).

Er is in de laatste jaren geen onderwerp, dat in de bodemkunde meer de aandacht trekt, dan het vraagstuk van den zuurgraad van den grond. Een goed inzicht in wat men onder den zuurgraad van den grond verstaat en in de rol, die deze zuurgraad misschien bij den plantengroei spelen kan, is alleen mogelijk, wanneer men weet, wat in de wetenschap onder den zuurgraad van eene oplossing verstaan wordt, op welke wijze deze zuurgraad in cijfers wordt uitgedrukt en door welke factoren hij beïnvloed wordt. Het doel van dit korte artikeltje is te trachten, deze begrippen voor hen, die meer in practisch-wetenschappelijken zin onderlegd zijn, duidelijk te maken [1]). Nieuwe gezichtspunten worden er niet in geopend.

I. De zuurgraad van eene oplossing.

De electrische dissociatie. Het molecule keukenzout (NaCl) is opgebouwd uit één atoom natrium (Na) en één atoom chloor (Cl). Bij het oplossen van keukenzout in water splitst een zeer groot gedeelte van de moleculen NaCl zich in de atomen Na en Cl. Deze atomen verkrijgen bij deze splitsing eene electrische lading; de natriumatomen worden positief electrisch, de chlooratomen negatief electrisch geladen. Waaruit deze electrische lading bestaat, is ons onbekend. Wel weten we, dat de electrische lading de eigenschappen der atomen geheel veranderd. Een natriumatoom werkt heftig op water (H_2O) in, onder vorming van natriumhydroxyde

---

1) Voor meerdere bizonderheden kan ook naar het werk van Dr. W. VAN DAM (Opstellen over moderne zuivelchemie) verwezen worden, dat ook voor den practischen landbouwer leesbaar is.

(NaOH) en waterstofgas (H); een electrisch geladen natriumatoom mist dit vermogen. Een chlooratoom vormt met water zoutzuur en zuurstofgas; een electrisch geladen chlooratoom werkt op het water niet in.

De electrisch geladen atomen geleiden den electrischen stroom; de positief geladen atomen gaan in de eene richting, met den stroom mee; de negatief geladen atomen in de andere richting, tegen den stroom in. Op grond van deze eigenschap noemt men electrisch geladen atomen of atoomgroepen *ionen*, naar het Grieksche woord „eo", dat „gaan" beteekent. Het verschijnsel van de splitsing van de neutrale moleculen in positief en negatief electrisch geladen atomen of atoomgroepen noemt men de *electrische dissociatie*. Het proces wordt aldus in scheikundig teekenschrift weergegeven:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'.$$

De teekens $Na^{\cdot}$ en Cl' stellen resp. positief electrisch en negatief electrisch geladen atomen, dus ionen voor. De positief electrisch geladen ionen noemt men de *kationen*, de negatief electrisch geladen ionen de *anionen*. Het teeken $\rightleftarrows$ geeft te kennen, dat de reactie in beide richtingen verloopt. Het molecule splitst zich niet alleen in ionen ($\longrightarrow$), maar de ionen trachten zich weer tot moleculen te hereenigen ($\longleftarrow$). Er treedt ten slotte bij een bepaalde temperatuur een bepaalde evenwichtstoestand in [1]). In eene oplossing van keukenzout komen dus zoowel ongesplitste moleculen NaCl als ionen $Na^{\cdot}$ en Cl' voor. Nu is de drang van de keukenzoutmoleculen om zich in waterige oplossingen in ionen te splitsen, zeer groot. Verreweg het grootste gedeelte van de moleculen NaCl is gedissocieerd en wel des te meer, naarmate de oplossing verdunder is. In sterk verdunde keukenzoutoplossingen komen practisch alleen ionen voor; de dissociatie (of de ionisatie) is nagenoeg volledig.

Stoffen, die zich in waterige oplossingen in ionen splitsen, noemt men electrolyten. Zouten als KCl, NaCl, $NaNO_3$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ en verder zuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) en basen (NaOH, KOH) zijn sterke electrolyten.

Z u r e n. Het molecule zoutzuur (HCl) is opgebouwd uit één atoom waterstof (H) en één atoom chloor (Cl). Bij het oplossen van zoutzuur (bij gewone temperatuur gasvormig) in water splitsen de moleculen zoutzuur zich voor verreweg het grootste gedeelte in positief electrisch geladen waterstofatomen en negatief electrisch geladen chlooratomen, dus in waterstofionen ($H^{\cdot}$) en chloorionen (Cl').

---

[1]) Men moet zich dezen evenwichtstoestand vooral niet als een toestand van rust denken. Er vormen zich telkens nieuwe moleculen en er ontleden voortdurend moleculen. In den toestand van evenwicht zijn beide bedragen gelijk (stationair evenwicht).

Alle zuren hebben nu deze eigenschap met elkander gemeen, dat het positief electrisch geladen atoom, dat bij de electrische dissociatie in waterige oplossingen optreedt, het kation dus, een waterstofion ($H^{\cdot}$) is. Het negatief electrisch geladen atoom of atoomgroep, het anion dus, is bij verschillende zuren verschillend. Bij zoutzuur (HCl) is het anion een Cl-ion (Cl'); bij salpeterzuur (HNO_3) de negatief electrisch geladen atoomgroep NO_3 (NO'_3); bij azijnzuur (CH_3COOH) is het anion CH_3COO', enz. Op grond van deze eigenschap is de definitie van zuur als volgt: zuren zijn stoffen, die bij het oplossen in water, waterstofionen afsplitsen; wier moleculen dus het vermogen bezitten, om positief electrisch geladen waterstofatomen of waterstofionen ($H^{\cdot}$) in het water in te stuwen.

De verschillende zuren bezitten dit vermogen, om waterstofionen in het water in te stuwen, in zeer ongelijke mate. De drang van de zoutzuurmoleculen, om zich in waterige oplossingen in ionen te splitsen, is zóó groot, dat — althans in verdunde oplossingen — vrijwel alle HCl-moleculen in de ionen $H^{\cdot}$ en Cl' gesplitst zijn. De dissociatie of de ionisatie is vrijwel volledig. Zoutzuur is een sterk zuur. Bij azijnzuur is deze splitsingsdrang minder groot en bij boorzuur is ze zelfs zeer gering. Azijnzuur is een zwak zuur of een zuur van matige sterkte, boorzuur is een zeer zwak zuur. De sterkte van een zuur hangt dus af van het vermogen zijner moleculen, om zich in waterige oplossingen te dissocieeren. Het gevolg van dit verschil in drang om waterstofionen in het water in te stuwen, is natuurlijk, dat oplossingen van verschillende zuren een zeer uiteenloopend gehalte aan waterstofionen zullen bezitten. Een en ander kan het best aan eenig cijfermateriaal worden toegelicht.

Onder een *normaaloplossing* van een zuur verstaat men eene oplossing van dit zuur in water, die per liter 1 gram afsplitsbare waterstofatomen bevat, d. w. z. 1 gram waterstofatomen, die den ionenvorm trachten aan te nemen, al gelukt dit ook niet aan allemaal. Het atoomgewicht van waterstof (H) is 1; het atoomgewicht van chloor (Cl) is 35,5. Een grammolecule zoutzuur (HCl) weegt dus 36,5 gram. Wanneer men 36,5 gram zoutzuur tot één liter water oplost, heeft men een normaaloplossing van zoutzuur verkregen. Het is duidelijk, dat een 0,1 normaaloplossing zoutzuur (3,65 gram HCl tot 1 Liter) per liter 0,1 gram afsplitsbare waterstofatomen bevat. We zullen nu met elkander vergelijken:

a) 1 Liter 0,1 normaal zoutzuuroplossing,

b) 1 Liter 0,1 normaal azijnzuuroplossing en

c) 1 Liter 0,1 normaal boorzuuroplossing.

Deze drie liters bevatten evenveel zuur, d. w. z., dat alle drie liters 0,1 gram afsplitsbare waterstofatomen bevatten, waterstofatomen dus, die den ionenvorm ($H^{\cdot}$) trachten aan te nemen.

a). 1 *Liter* 0,1 *normaal* HCl-*oplossing*. De drang van de HCl-moleculen om zich in het water in de ionen $H^{\cdot}$ en Cl' te splitsen, is zóó groot, dat in de 0,1 normaaloplossing vrijwel *alle* HCl-moleculen gesplitst zijn. Er is zoo goed als volkomen dissociatie. Nagenoeg alle afsplitsbare waterstofatomen zijn in den ionenvorm ($H^{\cdot}$) overgegaan. Per liter *a*) komt dus 0,1 gram waterstof in den ionenvorm voor. De eenheid voor de waterstofionenconcentratie is de hoeveelheid van 1 gram waterstofionen per liter. De waterstofionenconcentratie van een 0,1 normaal zoutzuuroplossing, die per liter 0,1 gram $H^{\cdot}$ bevat, is dus $0,1 = 10^{-1}$. Men stelt deze waterstofionenconcentratie of het *waterstofgetal* voor door het teeken $[H^{\cdot}]$.

b). 1 *Liter* 0,1 *normaal azijnzuuroplossing*. De drang van de azijnzuurmoleculen (CH_3COOH), om zich in het water in $H^{\cdot}$ (waterstofionen) en CH_3COO' (acetaationen) te splitsen is aanzienlijk geringer. In ronde cijfers komt in oplossing *b* op elke 100 azijnzuurmoleculen slechts één gesplitst molecule voor. Van de 100 waterstofatomen, die zich kunnen afsplitsen, is het maar aan één gelukt het water als ion ($H^{\cdot}$) in te gaan. De andere 99 blijven in het azijnzuurmolecule vastzitten. Nu bevat 1 Liter 0,1 normaal azijnzuuroplossing 0,1 gram afsplitsbare waterstof, waarvan slechts 1 pct is afgesplitst. Per liter komt dus slechts 0,001 gram waterstof in den ionenvorm voor. De waterstofionenconcentratie of het waterstofgetal of $[H^{\cdot}]$ van een 0,1 normaal azijnzuuroplossing is dus $0,001 = 10^{-3}$.

c). 1 *Liter* 0,1 *normaal boorzuuroplossing*. Deze oplossing bevat eveneens per liter 0,1 gram afsplitsbare waterstofatomen, die den ionenvorm kunnen aannemen. De splitsingsdrang van de boorzuurmoleculen is echter zeer gering. In ronde cijfers uitgedrukt, gelukt het in de oplossing per 10.000 moleculen boorzuur slechts aan één molecule een waterstofatoom als ion het water in te zenden Per liter komt dus slechts 0,00001 gram waterstof als ion voor; de waterstofionenconcentratie of het waterstofgetal of $[H^{\cdot}]$ van een 0,1 normaal boorzuuroplossing is dus $0,00001 = 10^{-5}$.

Het volgende tabelletje zal nu zonder nadere toelichting duidelijk zijn.

Normaliteit.	Waterstofionenconcentratie = waterstofgetal = $[H^{\cdot}]$.	Waterstof-exponent = pH.
0,1 zoutzuur	$0,1 = 10^{-1}$	1
0,01 „	$0,01 = 10^{-2}$	2
0,001 „	$0,001 = 10^{-3}$	3
0,1 azijnzuur	$0,001 = 10^{-3}$	3
0,1 boorzuur	$0,00001 = 10^{-5}$	5

In plaats van den zuurgraad van de oplossing aan te geven als hierboven geschied is door het waterstofgetal [H•], geeft men gewoonlijk de logarithmus van dit getal op, zonder het minusteeken; dus de exponenten van de machten 10 (zonder het minusteeken). Deze grootheid wordt de waterstofexponent van de oplossing genoemd en door het teeken pH voorgesteld. Eene oplossing met een pH = 4, bevat dus per liter 10^{-4} gram waterstof in den ionenvorm; eene oplossing met een pH = 6, bevat per liter 10^{-6} gram waterstofionen, dus 100 maal minder. Naarmate de pH dus toeneemt, wordt de oplossing armer aan waterstofionen, neemt de zuurgraad af.

De drie gevallen, die hierboven behandeld zijn, kunnen door de volgende scheikundige vergelijkingen worden voorgesteld:

$$HCl \rightleftarrows H^{\bullet} + Cl' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (a)$$

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\bullet} + CH_3COO' \quad . \; . \; . \; . \quad (b)$$

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^{\bullet} + H_2BO_3' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (c)$$

De splitsing sub *a* is vrijwel geheel naar rechts (⟶) verloopen. Sub *b* is de evenwichtstoestand aanzienlijk minder ver naar rechts verschoven. En sub *c* heeft in den evenwichtstoestand nog nagenoeg geen splitsing van H_3BO_3-moleculen plaats gevonden.

3) Basen. Het molecule van de base natronloog (NaOH) is opgebouwd uit één atoom natrium (Na) en de hydroxylgroep (OH). Bij het oplossen van natronloog in water splitsen de moleculen NaOH zich voor verreweg het grootste gedeelte in positief electrisch geladen natriumionen ($Na^{\bullet}$) en negatief electrisch geladen hydroxylionen (OH'). In teekenschrift wordt deze reactie, die weer een evenwichtsreactie is, als volgt weergegeven:

$$NaOH \rightleftarrows Na^{\bullet} + OH'.$$

Alle basen hebben nu deze eigenschap met elkander gemeen, dat hunne moleculen in waterige oplossingen OH-ionen trachten af te splitsen. De definitie van base is alsvolgt: Basen zijn stoffen, die bij het oplossen in water, hydroxylionen (OH') afsplitsen; wier moleculen dus het vermogen bezitten, negatief electrisch geladen hydroxylgroepen of hydroxylionen (OH') in het water in te stuwen.

De basen bezitten dit vermogen in verschillende mate. De moleculen natronloog (NaOH) zijn in verdunde oplossingen vrijwel alle gesplitst, gedissocieerd; natronloog is eene sterke base. Ammonia (NH_4OH) splitst ook OH' af, doch in geringe mate; ammonia is eene zwakke base.

Men kan de alkaliteit van eene natronloog-oplossing in de OH-ionenconcentratie uitdrukken. De eenheid voor de OH-ionenconcentratie is de concentratie van 17 gram OH in den ionenvorm (O = 16, H = 1, OH = 17) per liter. Een normaaloplossing van een base

bevat nu per liter steeds 17 gram afsplitsbare OH; een 0,1 normaal oplossing 1,7 gram, enz. Een 0,1 normaal natronloog oplossing bevat dus per liter 1,7 gram afsplitsbare OH-groepen en aangezien de dissociatie in deze verdunde oplossing vrijwel volkomen is, is per liter ook 1,7 gram OH in den ionenvorm aanwezig. De OH-ionenconcentratie van een 0,1 normaal natronloogoplossing of [OH'] is dus gelijk $0,1 = 10^{-1}$. Ook hier heeft men de hydroxylexponent, de pOH, ingevoerd, die weer de logarithmus van de [OH'], zonder het minuusteeken, is. De volgende tabel zal thans wel zonder verdere verklaring duidelijk zijn.

Normaliteit.	Hydroxylionenconcentratie = [OH'].	Hydroxylexponent = pOH.
0,1 natronloog.	$0,1 = 10^{-1}$	1
0,01 „	$0,01 = 10^{-2}$	2
0,001 „	$0,001 = 10^{-3}$	3
0,0001 „	$0,0001 = 10^{-4}$	4

4) Water (H_2O). Het molecule water (H_2O) is opgebouwd uit twee atomen waterstof en één atoom zuurstof. Bij nauwkeurig onderzoek blijkt zuiver water uiterst zwak gedissocieerd te zijn in H-ionen en OH-ionen, volgens onderstaande vergelijking

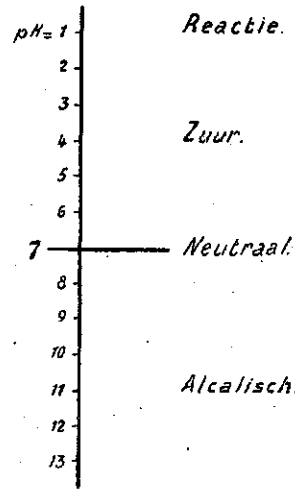
$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

Water is dus zoowel een zuur als een base. Per liter water komt slechts $0,0000001 = 10^{-7}$ gram waterstof in den ionenvorm voor en derhalve $0,0000001 \times 17$ gram $= 10^{-7} \times 17$ gram hydroxyl in den ionenvorm. Dit zijn inderdaad zeer kleine getallen. Toch komen per kubiekmillimeter zuiver water nog ongeveer 62 milliard waterstofionen en evenzooveel hydroylionen voor.

De pH van zuiver water bedraagt dus 7 en de pOH eveneens 7. Het zou te ver voeren om dit nader uiteen te zetten, maar in waterige oplossingen van zuren en basen blijkt nu steeds pH + pOH = 14 te zijn. De pH van een 0,1 normaal zoutzuuroplossing vonden we gelijk 1; de pOH van deze oplossing is dus $14 - 1 = 13$, d. w. z., dat per liter in deze oplossing de uiterst minimale hoeveelheid van 10^{-13} gram OH-ionen voorkomen. De pOH van een 0,001 normaal NaOH-oplossing is gelijk 3 (zie tabel boven); de pH van deze oplossing is dus $14 - 3 = 11$. Per liter bevat dus een 0,001 normaal NaOH-oplossing slechts 10^{-11} gram waterstof-ionen en 10^{-3} gram OH-ionen. Iedere waterige oplossing bevat dus zoowel H-ionen als OH-ionen.

5) De begrippen neutraal, zuur en alcalisch. We zijn nu ook in staat een nauwkeurige omschrijving van de begrippen neutraal, zuur en alcalisch te geven. Het ligt voor de hand de reactie van zuiver water neutraal te noemen. Eene neutrale oplossing is dus daardoor gekarakteriseerd, dat ze evenveel $H^{\bullet}$ als OH' bevat en wel bij 22° Celsius $10^{-7} \times 1$g $H^{\bullet}$ en $10^{-7} \times 17$g. OH' per liter. Wanneer meer waterstofionen dan in zuiver water aanwezig zijn, wanneer dus $[H^{\bullet}]$ grooter is dan 10^{-7}, wordt de reactie zuur genoemd; de pH is dan kleiner dan 7. Eene oplossing met minder waterstofionen dan in zuiver water voorkomen, wier $[H^{\bullet}]$ dus kleiner is dan 10^{-7}, reageert alcalisch; de pH is dan grooter dan 7. Misschien kan men met behulp van het volgende schema de zaak gemakkelijk onthouden.

Figuur 1.



Het is duidelijk, dat vloeistoffen met een pH = 1 en 2 bijv. sterk zuur reageeren; vloeistoffen met een pH = 4 minder sterk zuur, Een pH = 7,2 wijst op een uiterst zwak alcalische reactie; een pH = 8 op een zeer zwak alcalische reactie, een pH = 13 op een sterk alcalische reactie, enz.

6) De bepaling van den zuurgraad (pH) van oplossingen. De waterstofionenconcentratie (zuurgraad, pH) eener oplossing kan bepaald worden langs potentiometrischen en langs colorimetrischen weg. Van de potentiometrische methode is het niet wel mogelijk eene populaire uiteenzetting te geven, die ook voor wetenschappelijk onderlegde practici begrijpelijk is.

De colorimetrische methode. Deze methode berust op de verschillende kleur, die sommige kleurstoffen in vloeistoffen van verschillenden zuurgraad (pH) vertoonen. Men noemt dergelijke kleurstoffen

indicatoren. Algemeen bekend is, dat lakmoes in een zure vloeistof rood, in eene alcalische vloeistof blauw gekleurd is. Op grond van de op blz. 139 gegeven definitie van zure en alcalische vloeistoffen (pH kleiner, resp. grooter dan 7) maakt men zich nu misschien deze voorstelling, dat een zure vloeistof, die door eenige druppels lakmoes rood gekleurd is, bij toevoeging van loog zóólang rood blijft, totdat de pH gelijk 7 geworden is en dan plotseling bij een pH grooter dan 7 blauw wordt. Dit is nu niet het geval. Er is geen omslagpunt, maar een omslagtraject of interval. Reeds bij een pH van ongeveer 5 begint de roode kleur van het lakmoes minder rood te worden, daarnà krijgt men bij grootere pH's paarse tinten (overgang rood naar blauw) en eindelijk bij een pH van ongeveer 8 is de kleur goed blauw geworden.

Het omslagtraject van verschillende indicatoren ligt nu tusschen verschillende pH's in. Methylrood slaat ongeveer bij een pH = 4 van rood naar geel om; phenolphtaleine bij een pH van ongeveer 9 van kleurloos naar rood. Het volgende tabelletje geeft een overzicht van deze intervallen.

Indicator.	Zure tint.	Omslaginterval (pH)	Alcalische tint.
Dimethylgeel	rood.	2,9— 4	geel.
Methyloranje	„	3,1—4,4	„
Methylrood.	„	4,2—6,3	„
Paranitrophenol . . .	kleurloos.	5 — 7	„
Lakmoes	rood.	5 — 8	blauw.
Neutraalrood	„	6,8— 8	geel.
Rosolzuur	geel.	6,9— 8	rood.
Phenolphtaleine . . .	kleurloos.	8 —10	„
Thymolphtaleine. . .	„	9,3—10,5	blauw.

Men kan nu wel inzien, dat de zuurgraad eener vloeistof met behulp van een stel indicatoren eenigermate te schatten is. Een vloeistof, die lakmoes goed rood kleurt, doch methyloranje duidelijk geel, moet een pH van ongeveer 4,4 à 5 bezitten. Het zou mij te ver voeren hier uiteen te zetten, op welke wijze de pH langs colorimetrischen weg nauwkeurig te bepalen is.

Behalve met behulp van de twee bovengenoemde methoden kan men ook met behulp van eene methode, die we aan den Engelschman Comber te danken hebben, vrij aardig den zuurgraad van den grond schatten. Deze methode is reeds in enkele landbouwbladen gepubliceerd. Eene meer uitvoerige beschrijving van de Engelsche methode en van de met haar verkregen resultaten volgt binnenkort in deze Verslagen.

7) Verzadiging van zuren door sterke basen.

a) Sterke zuren. Het is algemeen bekend, dat de zure reactie bijv. van eene zoutzuuroplossing bij toevoeging van een base daalt en ten slotte verdwijnt om in de alcalische reactie over te gaan. Na het bovenstaande is het duidelijk, dat het aantal waterstofionen in de zoutzuuroplossing dus bij toevoegen van natronloog dalen moet. Ter toelichting zij hier het geval behandeld, dat bij een 0,1 normaal HCl-oplossing (pH = 1) natronloog gevoegd wordt. Daardoor worden dus bij elkander gebracht de ionen:

$$H^{\bullet}(+),\ Cl'(-),\ Na^{\bullet}(+) \text{ en } OH'(-).$$

Zooals boven sub. *water* medegedeeld is, kunnen de H-ionen en de OH-ionen slechts tot een *zeer* klein bedrag naast elkander voorkomen. Voor het grootste gedeelte vereenigen deze ionen zich tot het molecule water ($H^{\bullet} + OH' \longrightarrow H_2O$). De verzadiging van een zuur door een base komt dus neer op de vorming van watermoleculen uit de $H^{\bullet}$ en OH' ($H^{\bullet} + OH' \longrightarrow H_2O$). Bij toevoeging van NaOH aan de HCl-oplossing verdwijnen er dus $H^{\bullet}$, de waterstofionenconcentratie daalt, de pH stijgt van 1 naar hoogere waarden 2, 3, enz. Op het oogenblik, waarop eene equivalente hoeveelheid loog toegevoegd is (dus bij 100 c.c. 0,1 normaal HCl-oplossing 100 c.c. 0,1 normaal NaOH-oplossing), wanneer dus al het zuur juist door de toegevoegde base verzadigd is, heeft men verkregen water, waarin zich de ionen Na en Cl bevinden, eene oplossing dus van keukenzout (NaCl). Bovendien komen in deze oplossing nog de uiterst kleine hoeveelheden $H^{\bullet}$ en OH' voor, die in zuiver water aanwezig zijn de pH is dus = 7, d. w. z. de oplossing reageert neutraal. Op het oogenblik, waarop het sterke zuur door de sterke base verzadigd is, reageert de oplossing neutraal. Neutralisatiepunt en equivalentiepunt of verzadigingspunt vallen hier samen.

b) Zwakke zuren. Zwakke zuren gedragen zich bij de verzadiging met eene sterke base (NaOH) anders dan sterke zuren. Op het oogenblik, waarop al het azijnzuur door de base verzadigd is, reageert de vloeistof alcalisch (hydrolytische dissociatie). Gaat men uit van een 0,1 normaal azijnzuuroplossing (pH = 3), dan is bij verzadiging van al het azijnzuur door de loog de pH gestegen tot ongeveer 9. Wanneer dus bij eene azijnzuuroplossing zooveel loog gedruppeld wordt, totdat de vloeistof neutraal reageert (pH = 7), dan is nog niet *al* het azijnzuur door de loog verzadigd. Het verzadigingspunt valt hier niet samen met het neutrale punt; de neutralisatie van het zwakke zuur (pH = 7) vindt plaats vóór de verzadiging (pH = 9).

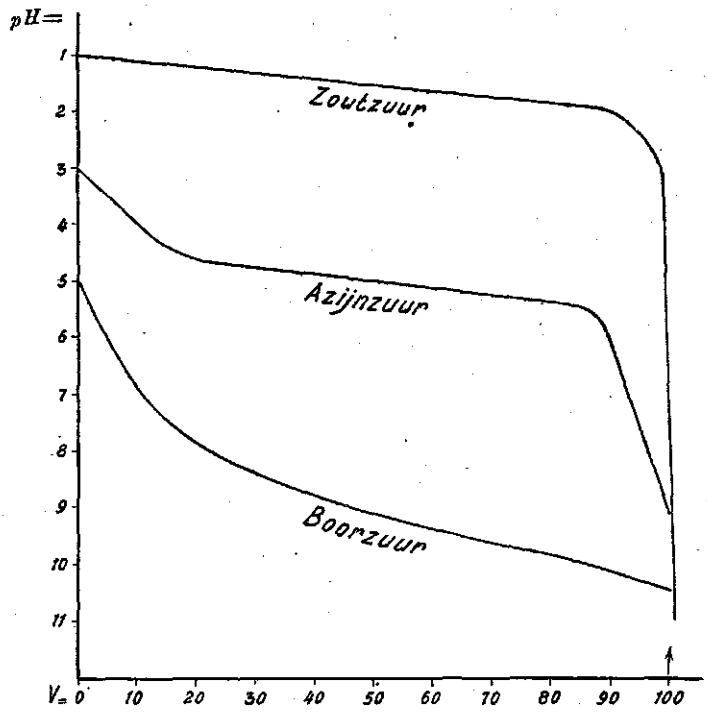
Bij volkomen verzadiging van het zeer zwakke boorzuur, bijv. van 0,1 normaal oplossing (pH = 5), reageert de vloeistof sterk alcalisch (pH = ongeveer 11). Druppelt men bij de boorzuuroplossing natronloog, dan ziet men, dat de reactie al spoedig neutraal wordt (pH = 7).

Het aanwezige boorzuur is dan nog slechts voor ongeveer één tiende gedeelte door de loog verzadigd. Neutrale oplossingen van zeer zwakke zuren (pH = 7) bevatten dus nog groote hoeveelheden onverzadigd zuur.

Op eene verklaring van dit gedrag van zwakke zuren kan hier niet nader worden ingegaan [1]). Het is echter duidelijk, dat de neutrale reactie (pH = 7) geen bizondere beteekenis bij de verzadiging van zwakke zuren speelt.

Een goed beeld van het verschillend beloop van de verzadiging bij sterke, zwakke en zeer zwakke zuren geeft de onderstaande teekening Figuur 2. Op de verticale as is de pH-waarde, op de horizontale as de verzadigingstoestand (V) uitgezet. De teekening geldt voor 0,1 normaaloplossingen. Bij V = o heeft men het zuivere zuur; de pH is dan resp. bij zoutzuur 1, bij azijnzuur 3 en bij boorzuur 5. Bij volkomen verzadiging is V = 100.

Figuur 2.



[1]) blz. 12. Het verschijnsel van de hydrolytische dissociatie doet zich voor bij zouten van zwakke zuren en zwakke basen, bijv. bij natriumacetaat. Eene oplossing van dit zout in water splitst zich in natriumionen en acetaationen. Bovendien komen in de oplossing, ten gevolge van de dissociatie van het water, kleine hoeveelheden H^+ en OH' voor. Aangezien azijnzuur een zwak zuur is, vereenigen zich de H^+ met de acetaationen tot ongesplitste azijnzuurmoleculen. Er verdwijnen dus H^+ en nieuwe watermoleculen

8) **Het titreeren van zuren met sterke basen.** Zooals bekend is, worden zuren en basen getitreerd met behulp van indicatoren. Wil men een zuur titreeren, dan voegt men bijv. eenige druppels lakmoes toe en druppelt zooveel loog bij de rood gekleurde oplossing tot de kleur naar blauw omslaat. Een blik op het op blz. 140 staande lijstje doet evenwel onmiddellijk de vraag stellen, of de resultaten bij het titreeren niet van den gebruikten indicator afhangen.

Uit de teekening op blz. 142 is direct te zien, dat het bij de titratie van een sterk zuur (met een sterke base) practisch onverschillig is, welken indicator men gebruikt. Bij een waarde V = 100 (verzadiging van het zoutzuur door de loog) loopt de lijn vrijwel loodrecht naar beneden. Dat wil zeggen, dat de pH van de bijna verzadigde zoutzuuroplossing bij toevoeging van een spoortje loog uiterst snel daalt van zeer zure waarden tot zeer alcalische waarden. Indien we bij 10 c.c. 0,1 N. zoutzuur 9,99 c.c. 0, 1N. natronloog hebben toegevoegd, is de verzadigingstoestand V = 99,9 en de pH = 4. Voegen we nog 0,02 c.c. (een halve druppel) loog toe, dan is V = 100,1 en de pH = 10. Met uitzondering van het dimethylgeel slaan alle indicatoren uit het lijstje dus bij deze toevoeging van 0,02 c.c. loog om.

Bij de titratie van zwakke zuren, bijv. boorzuur, staat de zaak evenwel geheel anders. Ik onderstel, dat men 100 c.c. 0,1 normaal boorzuur met natronloog gaat titreeren en als indicator lakmoes toegevoegd heeft. De kleur van de oplossing zal nog even rood zijn. Bij toevoeging van eenige droppels loog begint de kleur al te veranderen en dit gaat door, totdat de vloeistof nà toevoeging van ongeveer 20 c.c. 0,1 N. natronloog (V = 20) duidelijk blauw geworden is. Een bepaald punt voor den overgang van rood naar blauw kan men niet opgeven. Maar bovendien geeft deze titratie met lakmoes volstrekt niet het verzadigingspunt (V = 100). Uit de teekening op blz. 142 volgt, dat de verzadiging van het boorzuur door de loog plaats vindt bij een pH van ongeveer 10,5. Men zou dus in de eerste plaats bij het titreeren een indicator moeten gebruiken, wier omslaginterval om en om de 10,5 ligt, maar zelfs dan is het boorzuur nog niet nauwkeurig te titreeren, omdat de boorzuurlijn bij de waarden V = 90 tot V = 100 nog vrij horizontaal loopt. Een scherpen kleursomslag, d.w.z. een kleursomslag met enkele druppels loog, zal men in geen geval verkrijgen.

Ik heb het bovenstaande wat uitvoerig uiteengezet, omdat alle zwakke zuren zich als het boorzuur gedragen. Bij titratie van gronden met indicatoren zou men op dezelfde moeilijkheden stuiten.

---

krijgen de gelegenheid zich in $H^{\cdot}$ en OH' te splitsen. Dit gaat door tot de evenwichtstoestand is ingetreden. Het is duidelijk, dat het gehalte aan hydroxylionen in dezen evenwichtstoestand grooter is dan in zuiver water; de oplossing reageert alcalisch, de pH is grooter dan 7. Een zout van een sterke base en een zwak zuur verandert dus bij het oplossen in water de pH van het water naar den alcalischen kant.

II. De invloed van de waterstofionenconcentratie op verschillende reactie's.

De kennis van de waterstofionenconcentratie eener vloeistof is nu gebleken van het grootste belang te zijn, omdat de zuurwerking in zeer vele gevallen niet afhangt van het aantal ongesplitste zuurmoleculen, maar van het aantal gesplitste moleculen, van het aantal waterstofionen dus. Zoo tast bijv. een 0,1 normaal zoutzuuroplossing (pH = 1) de weefsels van het menschelijke lichaam sterk aan; een 0,1 normaal boorzuuroplossing (pH = 5) wordt als oogwater in de geneeskunde aangewend. Door de zoutzuuroplossing (pH = 1) 10.000 maal te verdunnen (1 c.c. tot 10 L.) wordt eene zoutzuuroplossing met een pH = 5 verkregen. Ook deze oplossing zal de weefsels slechts zwak aantasten. En zoo zijn er meer voorbeelden. Het is bekend, dat zuren metalen oplossen. De snelheid, waarmede dit plaats vindt, hangt van den zuurgraad (pH) van de zuuroplossing af. Vetten kunnen onder opname van water eene omzetting ondergaan (hydrolyse). De snelheid van deze hydrolyse wordt door de aanwezigheid van zuren beïnvloed en het is wederom de waterstofionenconcentratie van de aangewende zuuroplossing, die het verloop van het proces bepaalt.

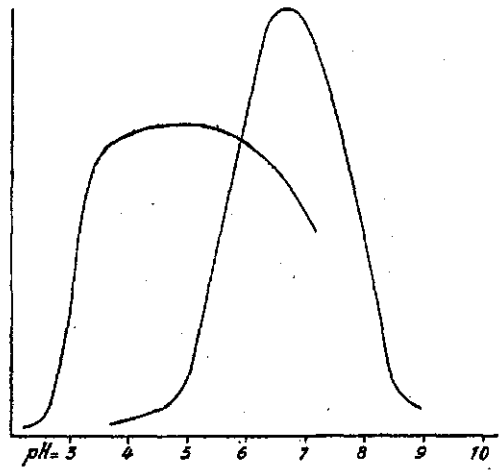
De waterstofionenconcentratie van het milieu is niet alleen van invloed op het verloop van eenvoudige chemische reactie's, maar speelt ook een rol bij de werking van verschillende fermenten. Sörensen toonde het eerst aan, dat het hier niet aankwam op de totale hoeveelheid zuurmoleculen, doch dat wederom het aantal gedissocieerde moleculen beslissend voor het kwantitatieve verloop van het proces was.

Een bekend voorbeeld van den invloed der waterstofionenconcentratie op de fermentwerking is de inversie van rietsuiker, d.i. de splitsing van de sacharose onder opname van water in glucose en fructose. Dit proces vindt plaats onder invloed van de invertase, dat is het enzym van de gist. Sörensen liet nu de invertase op de rietsuiker inwerken in vloeistoffen met verschillende pH's. In vrij sterk zure vloeistoffen (pH = 2,5 en zuurder) bleek de inversie practisch nul te zijn. Van af de waarde pH = 2,5 neemt de hoeveelheid geïnverteerde rietsuiker bij daling van den zuurgraad snel toe, totdat bij een pH = ongeveer 4 een maximum bereikt wordt, dat tot een pH = ongeveer 5 vrijwel constant blijft, om bij nog zwakker zure vloeistoffen weer vrij snel te dalen. De graphische voorstelling in figuur 3 geeft een goed beeld van dit verloop. Op de horizontale as is de pH-waarde afgezet, op de verticale as de hoeveelheid geïnverteerde rietsuiker[1]). De tweede lijn geeft de splitsing van

[1]) Volgens Michaelis (1914), blz. 59.

waterstofsuperoxyd ($H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$) door de leverkatalase weer. Op de verticale as zijn de hoeveelheden zuurstof afgezet, die nà bepaalden tijd in de verschillend zure vloeistoffen gevormd worden.

Figuur 3.



Uit het verloop van de curven in fig. 3 blijkt niet alleen de invloed van de pH van het milieu op het verloop van de reactie, maar men ziet ook duidelijk een optimumgebied voor den zuurgraad optreden, waarbij de reactie het gunstigst verloopt. Bij de inversie van de rietsuiker is dit optimumgebied vrij breed, ongeveer gelegen tusschen de pH's 4 en 5; d. w z. dat de inversie van rietsuiker het gunstigst verloopt, dus het hoogste rendement geeft, in zwak zure oplossingen. De splitsing van waterstofsuperoxyd door de leverkatalase verloopt daarentegen het gunstigst in zeer zwak zure, nagenoeg neutrale media (pH = 6,8); het optimumgebied is hier vrij smal, d. w. z., dat in een weinig zuurder of alcalischer vloeistoffen de splitsing practisch gelijk nul wordt. Ook verschillende omzettingen in het menschelijke lichaam verloopen bij bepaalde waterstofionenconcentratie het gunstigst. Zoo oefent bijv. pepsine bij bepaalden zuurgraad van het maagsap (pH ongeveer gelijk 5) een optimale werking uit. Het is misschien niet onnoodig de aandacht er op te vestigen, dat deze optimale werkingen bij verschillende pH's plaats vinden en dat de neutrale reactie (pH = 7) hier volstrekt geen bizondere beteekenis bezit.

De zuurgraad van den grond

DOOR

Dr. D. J. HISSINK EN Dr. JAC. VAN DER SPEK.

(Ingezonden 22 Mei 1922).

INHOUD.

De zuurgraad van den grond.

Blz.

I. De bestanddeelen van den grond, die den zuurgraad beheerschen 147
II. Onderzoek van den zuurgraad van Nederlandsche gronden. 151
III. Verband tusschen den zuurgraad van den grond en den plantengroei 154
IV. De veranderingen van den zuurgraad van den grond. . . 157
V. Verband tusschen den verzadigingstoestand en den zuurgraad van den grond. 158
VI. Buffertoestand en bufferwaarde van den grond 159

Gezien den grooten invloed, dien de waterstofionenconcentratie van het milieu (de zuurgraad) op het verloop van verschillende reactie's uitoefent, ligt het voor de hand, dat de bodemkundigen zich de laatste jaren de vraag gesteld hebben, of de zuurgraad van den grond ook niet van invloed zou kunnen zijn op de processen van chemischen, bacteriologischen en plantenphysiologischen aard, die zich in den grond afspelen. Een voorname vraag is, of bij deze processen een optimumgebied voor den zuurgraad optreedt, waarbij het proces het gunstigst verloopt en vooral of dit optimumgebied breed of smal is [1]). Om deze vragen te kunnen beantwoorden, is een goed inzicht in de factoren, die den zuurgraad van den grond bepalen, noodig en verder een goede methode ter bepaling van den zuurgraad.

---

[1]) Zie de voorafgaande publicatie, deze Verslagen, blz. 145.

I. De bestanddeelen van den grond, die den zuurgraad beheerschen.

De bestanddeelen van den grond, welke den zuurgraad beheerschen, zijn:

1. het koolzuur,
2. de koolzure kalk,
3. de kleisubstantie en
4. de humussubstantie.

In sommige gronden komen nog zure sulfaten [1]) voor, welke den grond sterk zuur kunnen maken (pH-waarden tot bijna 2).

1. Het koolzuur.

Koolzuur is een tweebasisch zuur. De vorming van waterstofionen door het eerste koolzuur is vrij sterk:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'.$$

De dissociatieconstante van het eerste koolzuur (het is de schijnbare dissociatieconstante) is vrij groot (3×10^{-7}). Eene verzadigde koolzuuroplossing (CO_2 in water) bezit een pH-waarde van ongeveer 4. De bodemoplossing bevat slechts zeer geringe hoeveelheden koolzuur; waarschijnlijk is de invloed van het koolzuur op den zuurgraad van den grond niet groot.

2. De koolzure kalk ($CaCO_3$).

De oplosbaarheid van koolzure kalk bedraagt bij 16° Celsius 14 milligram per liter. Deze oplossing is sterk gehydrolyseerd, ongeveer voor de helft (57 pct.). Het volgende evenwicht stelt zich in:

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'',$$
$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH'.$$

De $CaCO_3$-moleculen zijn in de zeer verdunde oplossing alle gedissocieerd. De CO_3-ionen vereenigen zich voor een deel met de H-ionen van het water tot HCO_3-ionen, waardoor nieuwe watermoleculen gelegenheid krijgen zich te splitsen. De concentratie aan OH-ionen wordt grooter dan die van het zuivere water, de oplossing wordt alcalisch. Aangezien de concentratie aan Ca-ionen 14×10^{-5} is (voor 100 g. $CaCO_3$ per liter zou $[Ca^{\cdot\cdot}] = 1$ zijn), is de $[OH'] = 0{,}57 \times 14 \times 10^{-5} = 8 \times 10^{-5}$. De pOH is dus

[1]) Over de vorming van zure sulfaten in den grond, zie deze Verslagen, n°. 24 (1920), 31—39.

gelijk 4,1 en de pH = 9,9 of bijna 10. Eene verzadigde oplossing van koolzure kalk reageert dus vrij sterk alcalisch [1]).

In gronden, die koolzure kalk bevatten, stelt zich nu een evenwicht in tusschen de koolzure kalk, het koolzuur en de overige bodemzuren, d.z. in hoofdzaak de humuszuren. Zelfs al beschikte men over alle grootheden, noodig voor het berekenen van den zuurgraad in den evenwichtstoestand — wat voor de humuszuren niet het geval is — dan zou deze berekening nog vrij moeilijk zijn. Wij moeten ons tevreden stellen met de opmerking, dat waterige suspensie's van gronden, die koolzure kalk bevatten, zwak alcalisch reageeren zullen [2]). Slechts in enkele gevallen, bij aanwezigheid van enkele procenten $CaCO_3$ in sterk humushoudende gronden, werd een zwak zure reactie (pH = 6,2) gevonden.

De klei- en humussubstantie.

Wij staan op het standpunt, dat er klei- en humuszuren bestaan en hebben daarover de volgende opvatting.

Het is een algemeen bekend feit, dat de grond in staat is basen (kalk, magnesia, kali, natron, ammonia) te binden. De oorzaak van de vastlegging van deze basen door den grond zoeken wij in de scheikundige attractie tusschen de vastgelegde basen en de klei- en humuszuren van den grond. De vastgelegde basen bevinden zich aan de oppervlakte van de klei- en humusdeeltjes, zijn dus adsorptief gebonden. Op grond van verschillende verschijnselen, ook van kolloidchemischen aard, moet men aannemen, dat deze adsorptief-gebonden basen in eene waterige grondsuspensie, althans voor een deel, op de oppervlakte van de grondeeltjes in den ionenvorm voorkomen. Men moet zich om de adsorbeerende klei- en humusdeeltjes eene electrische dubbellaag denken van zeer geringe afmetingen (enkele millioenste millimeters dik). In de buitenste helft van deze dubbellaag, aan de kant van de bodemoplossing, dus aan de „vloeistofzijde", bevinden zich de positief electrisch geladen ionen (de kationen); in de binnenste helft van de dubbellaag, aan de kant van de grondeeltjes, bevinden zich de korrespondeerende, negatief electrisch geladen ionen (de anionen), welke dan wel de zuurresten van de bodemzuren moeten zijn. De kationen in de buitenste helft van de dubbellaag zullen wel in hoofdzaak Na- en K-ionen zijn; de Ca- en Mg-verbindingen van de klei- en humuszuren zijn moeilijk oplosbaar en dus slechts weinig geïoniseerd. De grond is evenwel

[1]) Saidel (Bulletin de l'Académie Roumaine, 1913/14, n°. 1, 38—44) vond de pOH van eene verzadigde $CaCO_3$-oplossing = 4,89, dus te hoog. Saidel bepaalde de pOH potentiometrisch. In de bijna electrolytvrije oplossing geeft deze methode minder nauwkeurige cijfers. Colorimetrisch vond Kolthoff 4,1.

[2]) Er is onlangs eene zeer belangrijke verhandeling van Prof. Ramann verschenen in het Zeitschrift für Forst- und Jagdwesen (1922, 1) over „Pufferwirkungen der sauren kohlensauren Salzen und ihre Bedeutung für Waldboden", waarin de aandacht op de rol van de koolzure kalk in den grond gevestigd wordt.

niet met basen verzadigd. Aan de oppervlakte van de adsorbeerende klei- en humusdeeltjes moeten zich dus ook bodemzuren (klei- en humuszuren) bevinden en een gedeelte van deze bodemzuren zal geïoniseerd zijn. Aan de vloeistofzijde van de electrische dubbellaag bevinden zich dus, naast K-, Na-, Mg- en Ca-ionen, ook H-ionen van de onverzadigde bodemzuren. Deze waterstofionen in de buitenste helft van de electrische dubbellaag geven de waterige grondsuspensie's een zuur karakter. De zuurgraad van de waterige grondsuspensie wordt bepaald door het aantal adsorptief-gebonden waterstofionen, dat per deeltje aanwezig is en zal dus van den verzadigingstoestand en van den dissociatiegraad van de bodemzuren afhangen. Welke zijn nu deze bodemzuren en wat is van hunne sterkte (dissociatiegraad) bekend? We zullen achtereenvolgens behandelen de zuren in de kleisubstantie en in de humussubstantie, kortweg de kleizuren en de humuszuren.

3. De kleizuren.

De kleizuren moeten een soort van aluminiumkiezelzuren zijn[1]). Over hunne sterkte is nog weinig met zekerheid bekend. Bij de bepalingen van den zuurgraad van kleigronden uit Nederland, die geen koolzure kalk en geen humus (en ook geen zure sulfaten als basisch ferrisulfaat) bevatten, hebben we altijd een zeer zwak zure, bijna neutrale tot zeer zwak alcalische reaktie gevonden (pH van ongeveer 6,4 — 7,4). Zelfs sterk onverzadigde kleigronden, wier kleisubstantie nog eene groote hoeveelheid base binden kon en dus rijk aan kleizuren moest zijn, reageerden nog maar zwak zuur (pH = 6,4 à 6,5). Op grond van deze feiten meenen wij de kleizuren van de onderzochte Nederlandsche gronden als buitengewoon zwakke zuren te mogen beschouwen, die slechts weinig waterstofionen afsplitsen.

Het is natuurlijk mogelijk, dat er bij voortgezet onderzoek minder zwakke „kleizuren" zullen blijken te bestaan. Daartoe zijn onderzoekingen met humusvrije kleigronden en ook met de permutieten van GANSSEN noodig. Door uitloogen met CO_2-houdend water kan men het gehalte aan kleizuren in den grond en in de permutieten kunstmatig verhoogen.

4. De humuszuren.

Op grond van de resultaten van een onderzoek, hetwelk tot nu toe niet gepubliceerd werd, kan onder het noodige voorbehoud worden medegedeeld, dat onder de humuszuren, naast *zeer* zwakke zuren, ook zuren van matige sterkte voorkomen, wier dissociatieconstante zoo ongeveer tusschen die van het azijnzuur en het eerste koolzuur in moet staan. Bij aanwezigheid van humuszuren

[1]) Er zijn verschillende opvattingen over de samenstelling van de zuren in de klei (VON SIGMOND, GANSSEN).

kan de zuurgraad van de waterige grondsuspensie vrij zure waarden verkrijgen, tot ongeveer pH = 4 toe.

Er bestaat dus een groot verschil tusschen klei- en humuszuren. De kleizuren zijn uiterst zwakke zuren; onder de humuszuren komen zuren van matige sterkte voor. Dit verschil blijkt bijv. direct uit het gedrag van beide soorten zuren ten opzichte van koolzure kalk. Humuszuren zijn in staat de koolzure kalk reeds bij kamertemperatuur te ontleden (methode TACKE—SÜCHTING); kleizuren doen dit niet. Sterk onverzadigde, humusvrije Nederlandsche kleigronden gaven bij koken met koolzure kalk geen weegbare hoeveelheden koolzuur [1]).

De verzadigingstoestand van de bodemzuren.

De klei- en humuszuren in den grond zijn in meerdere of mindere mate met basen verzadigd. Volkomen met basen verzadigde gronden zouden, tengevolge van de hydrolytische dissociatie, sterk alcalisch reageerende grondsuspensie's geven. In een humied klimaat komen slechts onverzadigde gronden voor. Of in een aried klimaat de toestand van volkomen verzadiging bestaat, is niet bekend, maar komt ons niet waarschijnlijk voor.

Onder de basen, die de grond adsorptief binden kan, speelt de kalk de hoofdrol [2]). Hoe minder uitwisselbare kalk de grond bevat — altijd in vergelijking met de totale hoeveelheid T, welke de grond binden kan (zie ook blz. 159) — hoe onverzadigder de grond dus is, des te zuurder reageeren de waterige grondsuspensie's.

De verzadigingstoestand van de kleisubstantie van de onderzochte Nederlandsche kleigronden heeft op den zuurgraad van de waterige grondsuspensie's slechts geringen invloed, juist omdat de kleizuren zulke zwakke zuren zijn. Ook wanneer de onderzochte, humusvrije kleigronden sterk onverzadigd zijn, reageeren zij toch nog maar zeer zwak zuur, bijna neutraal. Is iets meer kalk in de kleisubstantie aanwezig, dan wordt de reactie al spoedig neutraal tot zwak alcalisch. De invloed van het kalkgehalte op den zuurgraad is gering, zooals uit onderstaande cijfers blijken kan:

		pH	
De kleisubstantie bevat uitwisselbare CaO in procenten	1,0	7,2	Kleigronden, vrij van humus en $CaCO_3$.
	0,4	6,4	

Humushoudende gronden gedragen zich kwantitatief anders. Bij een laag kalkgehalte reageert de humussubstantie vrij zuur.

[1]) Nadat dit artikel geschreven was, hebben wij van Prof. GANSSEN te Berlijn eene serie zeer zure leemgronden ontvangen, die later nauwkeurig onderzocht zullen worden. Bij een voorloopig onderzoek bleken deze gronden bij koken met waterige suspensie's van $CaCO_3$ eenige CO_2-ontwikkeling te geven.

[2]) Zie deze Verslagen, n°. 34 (1920), 171—174.

Hoe meer kalk de humus bevat, hoe verzadigder de humuszuren dus zijn, des te minder zuur wordt de reactie:

		pH ongeveer	
De humussubstantie bevat uitwisselbare CaO in pct. (zie ook Tabel I).	1,4—1,9	. . . 5	Humushoudende gronden, vrij van klei en $CaCO_3$ (mengsels van zand en hoogveenhumus; zoogenaamde dalgronden).
	2,4—3,0	. . . 6	
	4,6—4,7	. . . 7,5	

Eene tamelijk zure reactie, pH van ongeveer 6 of kleiner, is dus in normale Nederlandsche gronden, die vrij van zure sulfaten (als basisch ferrisulfaat) zijn, aan de aanwezigheid van humuszuren en hunne verbindingen (met ijzeroxyd, aluminiumoxyd) toe te schrijven.

II. Onderzoek van den zuurgraad van Nederlandsche gronden.

Aan de afdeeling voor grondonderzoek van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen is in de laatste jaren een groot aantal van de meeste typische Nederlandsche grondsoorten op hun zuurgraad onderzocht en wel volgens de potentiometrische methode. Overeenkomstig de theoretische beschouwingen, hierboven gegeven, is steeds de waterstofionenconcentratie van de waterige grondsuspensie gemeten. In enkele gevallen is eveneens de pH van de heldere filtraten [1]) bepaald. Daarbij bleken de filtraten altijd minder zuur dan de suspensie's te reageeren, wat trouwens ook voor de hand ligt. Zoo werden bijv. de volgende cijfers gevonden: suspensie 5,54 — filtraat 6,23; 7,59 — 7,74; 6,09 — 7,39; 7,09 — 7,52. Op onderdeelen van de methode kan hier niet worden ingegaan. We bepalen ons tot de volgende opmerkingen.

1. Deconcentratie. De waterige grondsuspensie's werden verkregen door 60 g. grond van den luchtdrogen grond met 200 c.c. water gedurende twee etmalen af en toe te schudden, waarna de geheele suspensie in het meetvat gebracht werd. Hoe meer grond men neemt, des te lager pH's verkrijgt men. Bij kleigronden is het verschil gering, bij humushoudende gronden kunnen de verschillen vrij groot worden, vooral wanneer de grond in vochtigen toestand, dus niet gedroogd, gebruikt wordt.

---

[1]) Heldere filtraten worden zeer eenvoudig verkregen door groote hoeveelheden grond met weinig water te schudden; zelfs bij zware kleigronden is, na eenige dagen stilstaan de bovenstaande vloeistof helder geworden. Zie ook Given, Dissertatie, Göttingen (1915). Het meten van dergelijke elektrolytarme vloeistoffen langs potentiometrischen weg levert echter onnauwkeurige resultaten.

2. Het drogen van den grond. De in tabel I medegedeelde pH-cijfers zijn alle gevonden door den grond in luchtdrogen toestand te gebruiken. Gaat men uit van den verschen, vochtigen grond, dan worden, vooral bij humushoudende gronden, altijd zuurdere pH's gevonden (vochtig 5,40 — luchtdroog 6,16; 5,55 — 6,87; 5,00 — 5,32; 5,06 — 5,59). De verschillen zijn soms vrij groot. De oorzaak van deze verschillen moet natuurlijk gezocht worden in het indrogen van de kolloïdale klei- en humusdeeltjes: de peptisatie van de gedroogde gelen vindt uiterst langzaam plaats [1]).

Uit het bovenstaande volgt, dat ook voor de methode ter bepaling van den zuurgraad van den grond de noodige afspraken gemaakt moeten worden.

Een gedeelte van de verkregen resultaten is in tabel I bijeengebracht. In de tabel komen voor de nummers B uit de analyseboeken, verder nadere bijzonderheden van de grondmonsters, de gehalten aan humus en koolzure kalk, het gehalte van den humus aan uitwisselbare kalk (CaO) en ten slotte de waterstofexponent (pH) van de waterige grondsuspensie (60 g. grond in luchtdrogen toestand met 200 c.c. water). De getallen van de vijfde kolom (het gehalte van de organische stof aan uitwisselbare kalk) geven alleen bij de gronden van de eerste vier rubrieken (B 1006—B 968), die geen klei of nagenoeg geen klei bevatten, de gehalten van de organische stof aan kalk weer. Bij de humusrijke kleigronden van rubriek 5 (grondmonsters B 800—B 908) is de uitwisselbare kalk gedeeltelijk aan de klei, gedeeltelijk aan den humus gebonden. De getallen van de vijfde kolom geven dus voor deze rubriek slechts bij benadering het gehalte van den humus aan kalk aan. Voor de zesde rubriek (kleigronden met weinig of zeer weinig humus) is in plaats van het humusgehalte het kleigehalte (deeltjes kleiner dan 0,02 millimeter middellijn, dus fractie I + II volgens ATTERBERG) medegedeeld. De cijfers van de vijfde kolom geven dus hier het kalkgehalte in de kleisubstantie aan.

Korte bespreking der resultaten.

Rubriek I. *Hoogveenhumus.* De bijna zuivere hoogveenhumus (asch- en CaO-gehalte op droge stof gelijk 1,76 pct. en 0,28 pct.) reageert sterk zuur (pH = 4).

Rubriek II. *Dalgronden* (mengsels van hoogveenhumus met zand). Deze gronden reageeren, al naar gelang van het kalkgehalte in de organische stof, van zuur (pH = 5) tot zwak alcalisch (pH = 7,5).

Rubriek III. *Laagveengronden.* De koolzure kalkbepalingen geven in deze sterk humushoudende gronden misschien iets te hooge cijfers. De lage gehalten (0,8 pct. en 0,7 pct.) zijn daarom tusschen haakjes geplaatst. De reactie van de onderzochte laag-

[1]) Zie ook deze Verslagen, n°. 24 (1920), blz. 221.

veengronden is van tamelijk zuur (pH = 4,5) tot zeer zwak alcalisch (pH = 7,1). Tengevolge van het hooge humusgehalte (88 pct.) reageert B 179, niettegenstaande de aanwezigheid van koolzure kalk, toch nog zwak zuur (pH = 6,2).

TABEL I. De Zuurgraad van eenige Nederlandsche gronden.

Grondmonster B No.	BODEMTYPE EN NADERE BIJZONDERHEDEN.	Gehalte van den luchtdrogen grond in procenten: aan humus (bij benadering).	Gehalte van den luchtdrogen grond in procenten: aan $CaCO_3$.	100 g. humus bevatten grammen uitwisselbare kalk (CaO).	Waterstofexponent (pH) van de waterige grondsuspensie.
1006	**I. Hoogveenhumus**	100	0	0,28	± 4
700—701	**II. Hoogveengronden** (dalgronden), zand met hoogveenhumus (meer of	19—27	0	1,4—1,9	± 5
479—481	minder met kalk bemest)	7— 8	0	2,4—3,0	± 6
480—702		7—16	0	4,6—4,7	± 7,5
898	**III. Laagveengronden** (laagveenhumus	69	(0,7)	2,3	4,5
156	met zand en een weinig klei ge-	63	(0,8)	n. b.	5,2
179	mengd)	88	2.2	n. b.	6,2
255		20	24,6	n. b.	7,1
964	**IV. Duingronden**, in gebruik voor de bloembollencultuur (narcissen). — zeer goed . . .	4,8	0	0,5	4,0
993	ziek	3,4	0	3,9	6.1
1003	gezond	3,7	0,1	5.5	6.7
966	ziek	2,34	1,65	6.88	7,27
968	gezond	2,35	1,62	6,72	7,27
997	gezond	1,5	0,7	7,4	7,30
	V. Humusrijke kleigronden (bovengronden).				
800	Oud grasland	n. b.	(0,2)	n. b.	5,0
338	Oud grasland	n. b.	(0,1)	n. b.	5,5
897	Kleigronden met laagveenhumus.	24	0.5	3,4	5,7
888		20	0,7	5,2	6,4
885		18	1,2	7,2	7,5
902		23	0,7	6,2	7,6
908		17	2,1	7,5	7,9

Grondmonster B No.	BODEMTYPE EN NADERE BIJZONDERHEDEN.	aan klei.	aan $CaCO_3$	100 g. klei bevatten grammen uitwisselbare kalk (CaO).	pH van de waterige grondsuspensie.
	VI Kleigronden met weinig en zeer weinig humus.				
825	Zeer oude kleigrond	61,0	0	0,40	6,4
459	Kniklaag	74,7	0	0,54	7,2
796	Dollardpolder (ingedijkt 1862)	66,0	8,6	0,96	7,6
509	Jonge zeepolder	38,1	3,9	n b.	7,5
457	Zeer oud land, later met kalk bemest. .	53,1	1,1	0,98	7,4
790	Dollardpolder (ingedijkt 1665)	71,3	0,2	0,93	7,2
883	Zandige klei	22,9	1,1	2,18	8,0
787	Kleigrond	52,2	0,6	1,07	7,5

Rubriek IV. Bij de *duingronden* valt onmiddellijk weer een verband tusschen den rijkdom van de organische stof aan kalk en den zuurgraad in het oog. Hoe hooger het kalkgehalte is, des te hooger is ook de pH, d.w.z. des te minder zuur reageert de grond. De zeer kalkarme grond B 964 met slechts 0,5 pct. kalk in de organische stof reageert al vrij sterk zuur (pH = 4); bij een gehalte van ongeveer 7 pct. kalk op organische stof wordt de reactie zwak alcalisch (pH 7,3).

Rubriek V. *Humusrijke kleigronden.* De oude kleigronden B 338 en B 800 zijn tot nu toe niet op humus onderzocht. Hun kalkgehalte (uitwisselbare kalk) is laag en dienovereenkomstig zijn de pH-waarden vrij zuur (5,0 — 5,5). De overige gronden van deze rubriek zijn zeer rijk aan humus (17 pct. — 24 pct.). Naarmate het gehalte aan kalk van de organische stof toeneemt (van 3,4 pct. — 7,5 pct.), stijgen ook de pH-waarden (van 5,7 — 7,9), d.w.z., dat ook hier de grond minder zuur reageert, naarmate de humus meer kalk bevat.

Rubriek VI. *Humusarme kleigronden.* De zuurste reactie van de gronden van deze rubriek bezit B 825, een oude kleigrond, vrij van humus en koolzure kalk en met zeer weinig kalk in de kleisubstantie (0,4 pct.); de pH is 6,4. Zoodra het kalkgehalte van de klei iets stijgt (zie B 459 met 0,54 pct. CaO en vrij van $CaCO_3$), wordt de reactie reeds zwak alcalisch (pH = 7,2). Veel stijgt de pH dan verder niet in de $CaCO_3$-vrije gronden, ook al stijgt het kalkgehalte tot bijna 1 pct.; men zie B 790, den bovengrond van den Oud-Nieuwlanderpolder (Groningen), nagenoeg vrij van $CaCO_3$ en met 0,93 pct. CaO in de klei; pH = 7,2. De gronden met $CaCO_3$ reageeren alle zwak alcalisch (pH = 7,4 — 7,6). De hoogste alcalische reactie bezit een zandige kleigrond uit den Haarlemmermeer, wiens kleisubstantie 2,18 pct. CaO gebonden houdt (pH = 8,0).

III. **Verband tusschen den zuurgraad van den grond en den plantengroei.**

Zooals hierboven reeds werd opgemerkt, is het nu eene zeer belangrijke vraag of en in hoeverre er een verband bestaat tusschen den zuurgraad van den grond en de processen, welke zich in den grond afspelen, in laatste instantie dus tusschen den zuurgraad en den plantengroei. Indien dit verband bestaat, moet verder worden nagegaan of er een optimumgebied voor den zuurgraad optreedt en vooral of dit optimumgebied breed of smal is. Deze vragen treden in het bijzonder bij humushoudende gronden en ook bij meer zandige gronden op den voorgrond. Bij de onderzochte Nederlandsche, humusarme kleigronden, die ook bij sterke onderverzadiging bijna neutraal reageeren, doet de invloed van de

onderverzadiging (armoede van de kleisubstantie aan kalk) zich meer op de kolloïdchemische processen gelden. Tengevolge van de uitspoeling van de kalk uit de kleisubstantie vindt eene langzame peptisatie van de kleideeltjes plaats, welke van ongunstigen invloed op de structuur van den grond is en welke met knikvorming eindigt.

Het is onze bedoeling niet, het onderwerp van het verband tusschen zuurgraad van den grond en plantengroei hier uitvoerig te behandelen. Wij zouden anders de interessante onderzoekingen moeten vermelden, die gedurende de laatste jaren op dit gebied — vooral in Amerika — verricht zijn. Wij willen er hier alleen op wijzen, dat het eene totaal verkeerde meening is, als zoude de optimumzuurgraad voor alle gronden en voor alle gewassen neutraal of zwak alcalisch zijn. Verschillende van de onderzochte zure gronden zijn uitstekend cultuurland, zoowel voor akker- als weidebouw. Uit enkele mededeelingen uit de praktijk is het ons verder bekend, dat het soms zeer gevaarlijk zijn kan om een zuur reageerenden grond met zooveel kalk te bemesten, tot zijne reactie neutraal wordt. Meer in het bijzonder vestigen wij de aandacht op de rubriek IV van tabel I, de duingronden, die voor de bekende cultuur van de bloembollen (narcissen, tulpen, hyacinthen) gebruikt worden. Van de onderzochte gronden droeg B 964 de mooiste narcissen en juist deze grond reageert het sterkst zuur (pH = 4). Tulpen kunnen op dezen grond eerst nà eene behoorlijke bemesting met kalk groeien. De andere narcissengronden van rubriek IV reageeren van zwak zuur tot zwak alcalisch (pH = 6,1 — 7,3). Op sommige van deze gronden stierven de planten af, op andere stonden zij goed. Een verband tusschen den ziektetoestand van de gewassen en den zuurgraad van de gronden kon nog niet worden vastgesteld. In den eenen tuin treft men zieke en gezonde plekken aan op alcalisch reageerenden grond, in den anderen tuin eveneens zieke en gezonde planten naast elkander op zuur reageerenden grond. Men krijgt wel den indruk, dat een meer zure reactie voor de narcissen de voorkeur verdient, maar dat deze planten toch ook zeer goed op zwak alcalisch reageerende gronden kunnen groeien [1]).

Dat sommige gewassen omgekeerd ook in vrij sterk alcalische gronden groeien kunnen, bewees een onderzoek van eenige gronden uit den Haarlemmermeer (zie tabel I, rubriek VI, B 880). In Maart 1921 werd onze aandacht gevestigd op een perceel tarweland, waarvan het eene gedeelte slecht, het andere goed zou staan. Eenig verschil konden we inderdaad constateeren. In Juli 1921 stond de tarwe evenwel op beide plekken meer dan schitterend. De grond is vrij zandig en bevat weinig humus. Wij volstaan hier met de volgende cijfers mede te deelen:

---

[1]) Dat komt ook met de ervaringen uit de praktijk overeen. Tulpen verlangen daar entegen een meer alcalischen grond.

B	Bovengrond.	Klei.	$CaCO_3$.	pH.
880	minder goede plek .	16,5 pct.	2,4 pct.	8,21
883	goede plek . . .	22,9 pct.	1,1 pct.	8,05

Hier werden dus op zeer lichte kleigronden, bij vrij sterk alcalische reactie, uitstekende resultaten verkregen.

De kalkbehoefte van den grond. Eene belangrijke kwestie, die de bodemkundigen de laatste decennia bezig houdt, is de vraag naar *de kalkbehoefte van den grond* (limerequirement of the soil). Alle methoden om deze kalkbehoefte te bepalen komen hierop neer, dat de hoeveelheid base bepaald wordt, noodig om den grond eene neutrale of zwak alcalische reactie te geven. Men kan dit onderzoek langs potentiometrischen of langs colorimetrischen weg doen. Men kan bijv. de hoeveelheid kalk bepalen, die noodig is om de bodemvloeistof bij toevoeging van phenolphtaleïne juist licht rose te kleuren (pH iets alcalischer dan 7). Of wel men bepaalt de hoeveelheid kalk, noodig om de roode kleur van lakmoes naar blauw te doen omslaan (pH = ongeveer 7). Men kan ook langs potentiometrischen weg bepalen, hoeveel base noodig is om den zuurgraad van de waterige grondsuspensie op zekere waarde, bijv. pH = 7 of pH = 8, te brengen [1]). Ten slotte zij nog de aandacht op de bicarbonaatmethode gevestigd [2]).

Het is nu wel opmerkelijk, dat vrijwel alle onderzoekers blijkbaar stilzwijgend uitgaan van de onderstelling, dat de meest gewenschte zuurgraad van de waterige bodemsuspensie of van de bodemoplossing de neutrale is. Desnoods wordt eene zwak alcalische reactie nog geoorloofd geacht, maar voor eene reactie aan den zuren kant (pH kleiner dan 7) bestaat toch groote vrees. Men neemt blijkbaar aan, dat de optimumzuurgraad van alle gronden en voor alle gewassen steeds de neutrale of de zeer zwak alcalische is. Dat deze onderstelling zeker niet juist is, werd reeds hierboven aan de narcissengronden toegelicht. Uit onderzoekingen van het proefstation te New-Yersey (Amerika) is verder gebleken, dat aardappelen het best groeiden en het minst ziek werden op zwak zure gronden. Of deze conclusie op alle aardappelgronden van toepassing is, zou een nader onderzoek moeten bewijzen.

Wij willen niet beweren, dat de cijfers, die aangeven, hoeveel kalk noodig is om de zure reactie van den grond te neutraliseeren (tot pH = 7 te brengen), geheel zonder beteekenis zijn. Ze kunnen iets tot vermeerdering van onze kennis van den onderzochten grond bijdragen. Maar het vraagstuk naar de kalkbehoefte van den grond is hiermede niet opgelost. Blijkens het bovenstaande

[1]) Zoo is o. a. door eenige Amerikanen de hoeveelheid base bepaald, die noodig is, om den zuurgraad (pH) van den grond tot resp. 7 — 8,3 — 10 te brengen. Zie: Relation of the calciumcontent of some Kansas soils to the soilreaction as determined by the electrometric titration by SWANSON, LATSHAW and TAGUE, J. of Agric. Research, Vol. XX, 1921, nº. 11, 855—868.

[2]) *Cultura, 1915, blz. 332.*

hangt dit vraagstuk ten nauwste samen met de vraag naar den optimum-zuurgraad van den te onderzoeken grond voor een bepaald gewas. En aangaande dezen optimum-zuurgraad voor verschillende grondtypen en verschillende gewassen is nog zoo goed als niets bekend. Dat deze optimum-zuurgraad steeds de neutrale zou zijn (pH = 7), is eene onderstelling, die door niets gewettigd is. Een breed arbeidsveld ligt hier nog open.

IV. De veranderingen van den zuurgraad van den grond.

Van even groote beteekenis als de zuurgraad zelf is de vraag naar de veranderingen, die de zuurgraad van den grond ondergaat, zoowel in den loop der eeuwen als gedurende één of eenige vegetatieperioden.

Bij de ontleding der organische stof ontstaan humuszuren en koolzuur. Deze zuren lossen eerst de koolzure kalk en daarnà de basen uit de klei en den humus op. In den loop der eeuwen wordt de grond armer aan basen, de verzadigingstoestand neemt af, de zuurgraad neemt toe. In den loop van ééne enkele vegetatieperiode zal de zuurgraad van den grond door de vorming van nieuwe hoeveelheden humuszuren en koolzuur wel geen noemenswaarde veranderingen ondergaan.

Zeer waarschijnlijk verandert de zuurgraad van den grond met het vochtgehalte. In droge perioden zal de grond zuurder of alkalischer reageeren. Een nader onderzoek in deze richting is gewenscht.

Verder is een belangrijke vraag, welke wijzigingen de zuurgraad van den grond ondergaat tengevolge van de bemesting, in de eerste plaats met neutrale zouten, als zwavelzure ammoniak, chilisalpeter, kaliumchloride, kaliumsulfaat, gips, enz. Deze zouten lossen in het grondwater op. Daarna vindt uitwisseling plaats tusschen de kationen der grondoplossing (K, Na, NH_4, Ca) en de uitwisselbare basen van den grond. Zooals boven reeds werd opgemerkt, speelt de kalk onder de uitwisselbare basen de hoofdrol. Bij bemesting, bijv. met chloorkali, vindt dus in hoofdzaak de volgende omwisseling plaats:

$$\text{Grond-Ca} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{Grond-K} + \text{CaCl}_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

Verder bevat de grond nog waterstofionen en ook deze zullen voor een deel tegen de K-ionen uit de grondoplossing uitwisselen volgens de onderstaande vergelijking:

$$\text{Grond-H} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{Grond-K} + \text{HCl} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

In de grondoplossing verschijnen dus de sterke zuren HCl, enz.; het gehalte aan waterstofionen wordt grooter dan in zuiver water, de oplossing wordt zuurder. De grond zelf wordt aanvankelijk

minder zuur [1]). De waterstofionenconcentratie in den evenwichtstoestand (*b*) hangt nu, behalve van de zoutconcentratie van de gebruikte KCl-oplossing, af van den *verzadigingstoestand* en van de *sterkte* van de klei- en humuszuren. Soms kunnen zelfs vrij zure pH's verkregen worden. De resultaten van deze onderzoekingen worden binnenkort gepubliceerd.

Wanneer waterstofionen uit de oplossing verdwijnen, wordt het evenwicht (*b*) naar rechts verschoven. Dit heeft bijv. plaats, wanneer het zoutzuur ijzeroxyd en aluminiumoxyd kan oplossen. De zuurgraad van de oplossing neemt in dergelijke gevallen soms weinig toe. Filtreert men evenwel de grond af en titreert daarna het heldere filtraat met natronloog (tegen phenolphtaleïne), dan verkrijgt men vrij hooge titreercijfers. Bij het titreeren scheidt zich dan ijzeroxyd en aluminiumoxyd af.

Sommige onderzoekers behandelen den grond met zouten van *zwakke* zuren, bijv. met kaliumacetaat en calciumacetaat. Het evenwicht (*c*):

$$\text{Grond-H} + \text{KAc} \rightleftharpoons \text{Grond-K} + \text{HAc} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

wordt dan, tengevolge van de geringe dissociatie van het azijnzuur (HAc), sterk naar rechts verschoven. Bij de potentiometrische metingen van de waterstofionenconcentratie vindt men slechts eene geringe stijging van den zuurgraad (pH). Titreert men evenwel thans het heldere filtraat met natronloog, dan verkrijgt men vrij hooge titreercijfers.

V. Verband tusschen den verzadigingstoestand en den zuurgraad van den grond.

In tabel II is eenig cijfermateriaal opgenomen, waaruit het innige verband tusschen den verzadigingstoestand en den zuurgraad van den grond blijken kan. Het betreft hier eene serie van zeer humusrijke kleigronden, rubriek V van tabel I, mengsels van klei met laagveenhumus. De gronden zijn afkomstig uit de drooggelegde plassen in de vroegere laagveenstreken van Zuid- en Noordholland.

Van de cijfers in tabel II behoeft alleen de grootheid V (de verzadigingstoestand van den grond) eene korte toelichting. Zooals bekend, geeft deze grootheid de verhouding weer tusschen de hoeveelheid basen, die de grond adsorptief gebonden houdt (S) en de hoeveelheid, die de grond totaal adsorptief binden kan (T). V is dan gelijk 100 S : T. Zoo bevat bijv. B 891 0,480 pct. CaO

[1]) Bij behandeling van den grond met eene KCl-oplossing worden waterstofionen uit den grond tegen kaliumionen uit de oplossing uitgewisseld. De grond wordt minder zuur. Bij het uitwasschen van de KCl-oplossing worden de K-ionen gedeeltelijk uitgewasschen; nà het uitwasschen is de grond zuurder geworden dan vóór de behandeling met KCl. Zie ook deze Verslagen, n°. 24 (1920), blz. 188—189.

in uitwisselbaren vorm, dus op 100 g. grond 480 milligram CaO of 480 : 28 = 17,2 milligramequivalenten (mE) kalk. Verder zijn nog 4,2 mE uitwisselbare K_2O, Na_2O en MgO aanwezig. 100 gr. van B 891 houden dus gebonden 17,2 + 4,2 = 21,4 mE basen (= S). Verder is gebleken, dat deze grond nog 96,7 mE kalk binden kan, naast de hoeveelheid, die hij reeds gebonden houdt. Over de wijze, waarop deze grootheid bepaald wordt, zal misschien spoedig nader bericht kunnen worden. Totaal kan B 891 dus 21,4 + 96,7 = 118,1 mE basen binden (= T). V wordt dus gelijk 100 × 21,4 : 118,1 = 18,1.

TABEL 2. Verband tusschen Verzadigingstoestand (V) en Zuurgraad (pH).

MENGSELS VAN KLEI EN LAAGVEENHUMUS (BOVENGRONDEN).

Grondmonster B No.	Verdere bijzonderheden.	Diepte in cM. onder maaiveld.	Gehalte van de droge stof in procenten aan: $CaCO_3$	Organische stof.	Uitwisselbare kalk (CaO)	100 gr. organische stof bevatten grammen uitwisselbare CaO.	pH van de waterige grondsuspensie	V = Verzadigingstoestand	Reaktie ten opzichte van lakmoespapier.	Grondmonster B No.
891	Bouwland, slecht stuk .	0—24	0,34	17,57	0,430	2,73	4,86	18,1	zuur.	891
812	Grasland . . .	2—22	0,46	34,02	0,983	2,89	5,21	20,2	sterk zuur.	812
897	Weideland met zure grassen.	5—15	0,51	23,55	0,801	3,40	5,66	26,7	zwak zuur.	897
805	Zeer goed grasland. . . .	2—10	0,35	16,21	0,833	5,14	6,01	38,0	zeer zwak zuur.	805
888	Bouwland . .	0—30	0,72	19,54	1,007	5,15	6,44	37,3	neutraal.	888
905	Bouwland . .	0—15	0.59	15,55	1,034	6,65	7,18	48,4	neutraal.	905
902	Weideland . .	5—28	0,70	23,22	1,439	6,20	7,59	49,9	neutraal.	902
885	Bouwland . .	0—30	1,23	18,34	1,314	7,16	7,47	53,5	alcalisch.	885
908	Grasland. . .	5—35	2,05	16,94	1,275	7,53	7,85	57,0	alcalisch.	908

De verzadigingstoestand van B 891 is slechts 18,1; deze grond reageert vrij zuur (pH = 4,86). Bij het stijgen van den verzadigingstoestand, zien wij ook de pH-waarden stijgen. Er doen zich kleine afwijkingen voor (B 805 en B 888; eveneens B 902 en B 885), maar over het geheel genomen valt het verband tusschen V en pH niet te ontkennen.

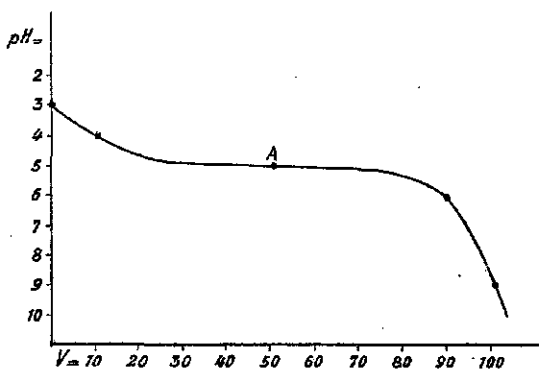
VI. Buffertoestand en bufferwaarde van den grond.

Wat onder deze beide grootheden te verstaan is, kan het best aan een bekend voorbeeld worden toegelicht. Een 0,1 normaaloplossing azijnzuur bezit een pH van ongeveer 3. We voegen nu bij bijv. 100 c.c. van deze oplossing natronloog en denken ons daarbij

het volume onveranderd. In de praktijk bereikt men dit door sterke natronloog te gebruiken; men heeft dan slechts kleine hoeveelheden noodig, zoodat het volume nagenoeg onveranderd blijft. Tegelijkertijd wordt de pH van de oplossing bepaald. Wij teekenen vervolgens deze pH als functie van den verzadigingstoestand V, door V op de horizontale as en pH op de verticale as uit te zetten. Wanneer bijv. bij de 100 c.c. 0,1 normaal azijnzuuroplossing 10 c.c. 0,1 normaal natronloog gevoegd is (of 0,1 c.c. 10 normaal NaOH), is het zuur voor één tiende gedeelte verzadigd; V is dan gelijk 10. Wanneer 100 c.c. 0,1 normaal natronloog (of 1 c.c. 10 normaal natronloog) toegevoegd is, is V gelijk 100. Aangezien de dissociatieconstante van het azijnzuur bekend is ($K = 1{,}8 \times 10^{-5}$), kunnen de pH-waarden uit de waarden voor V berekend worden (eenvoudigheidshalve is voor K de waarde 10^{-5} genomen):

V	pH
=	=
0	3
10	4
50	5
90	6
100	9

Bij toevoegen van natronloog daalt de kurve aanvankelijk vrij snel, in het midden verloopt ze vrijwel horizontaal, terwijl ze aan het einde weer vrij snel daalt. Tusschen de waarden V = 30



en V = 70 verandert de pH slechts weinig, van ongeveer 4,8 tot 5,2. Het differentiaalquotient $\frac{d\,pH}{d\,V}$ is hier zeer klein. Bij V = 50 is het differentiaalquotient nagenoeg nul. Wat wil dat nu zeggen? Bij een verzadigingstoestand gelijk 50 verandert de zuurgraad van de oplossing (pH) slechts weinig, of men op de kurve van af het punt A naar links of naar rechts gaat, d.w.z. of men kleine

hoeveelheden zuur of loog toevoegt zal in dit punt van weinig invloed op den zuurgraad pH zijn. Kleine veranderingen in den verzadigingstoestand veroorzaken in de omgeving van A slechts uiterst geringe veranderingen in den zuurgraad der oplossing. De oplossing buffert bij A, bevindt zich in buffertoestand. De bij dezen buffertoestand behoorende pH-waarde = 5 zou men de bufferwaarde der oplossing kunnen noemen. Het is duidelijk, dat men in dit geval het buffermengsel A verkrijgen kan door bijeen te brengen 50 c.c. 0,1 normaal azijnzuur en 50 c.c. 0,1 normaal natriumacetaat.

Het is nu van belang na te gaan, of deze buffertoestand ook bij de gronden optreedt, m. a. w. of de verzadigingstoestand van den grond zoodanig kan zijn, dat kleine veranderingen in dezen toestand slechts uiterst kleine veranderingen in den zuurgraad tengevolge hebben. De zuurgraad van een grond, die in dezen toestand verkeert, zal dus bij toevoegen van wat zuur en eveneens bij toevoegen van wat base weinig verandering ondergaan. Om uit te maken of dergelijke toestanden bij gronden voorkomen, zal men de pH als functie van V moeten nagaan. Bij dit onderzoek zal men goed doen eerst de drie bodemkomponenten, die op den zuurgraad van invloed zijn — de koolzure kalk, de kleisubstantie en de humussubstantie — afzonderlijk te onderzoeken. Een voorloopig onderzoek met een kunstmatig bereid humuszuur werd reeds uitgevoerd. Hierbij traden, zij het ook onduidelijk, een tweetal buffergebieden op en wel bij een pH van ongeveer 6 en bij een pH van ongeveer 10 à 11. Dat zou op de aanwezigheid van een tamelijk sterk en van een zeer zwak humuszuur wijzen.

Diese Verhandlung wird in etwas abgekurzter Form in den Verhandlungen der dritten internationalen bodenkundlichen Konferenz (Prag, 1922) aufgenommen.

De inwerking van oplossingen van neutrale zouten op den bodem.

Bijdrage tot de kennis van de bodemaciditeit

DOOR

DR. JAC. VAN DER SPEK.

(*Ingezonden* 21 *Juni* 1922.)

INHOUD.

Blz.

Hoofdstuk I.

Oudere onderzoekingen 162

Hoofdstuk II.

Bepaling van den waterstofexponent 167

1. De inrichting van de waterstofelektrode. 167

2. Gang der bepalingen 169

Hoofdstuk III.

De inwerking van oplossingen van neutrale zouten 171

Hoofdstuk IV.

De onderzoekingen van Kappen 185

Hoofdstuk V.

Het ontstaan van de adsorptief gebonden waterstofionen in den bodem 191

Hoofdstuk VI.

Eenige opmerkingen 193

Beschrijving van eenige in deze verhandeling aangehaalde en andere methoden (Hopkins, Veitch, Daikuhara, Truog) 198

Literatuuropgaven 200

HOOFDSTUK I.

Oudere onderzoekingen.

Sinds lang is het bekend, dat sommige gronden (zoowel humus- en veengronden, als klei- en minerale gronden) bij behandeling met oplossingen van neutrale zouten min of meer zure filtraten

geven. Het zuur-zijn van de filtraten werd daarbij bepaald door titratie met loog ten opzichte van een of andere indikator, gewoonlijk phenolphtaleïne. Het gevonden titercijfer was een maat voor den zuurgraad van het filtraat.

Dit verschijnsel is voor de eerste maal bij veen- en humusgronden waargenomen en wordt algemeen met den naam van „Neutralsalzzersetzung durch Humusstoffe" aangeduid.

Reeds in het jaar 1875 vond Eichhorn (1) bij onderzoekingen met een kunstmatig bereid humuszuur en met zoutzuur gezuiverden turf, dat de titer van oplossingen van ammoniumchloride en kaliumchloride, die met deze stoffen in aanraking waren geweest, ten opzichte van een $^1/_{20}$ normaal oplossing van kaliumhydroxyde merkbaar was toegenomen. Hieruit trok Eichhorn de conclusie: „Wir sehen, dass die Humussäure, bis zu gewissen Mengen natürlich nur, im Stande ist, aus Chlorammonium und Chlorkalium durch Ueberführen von Ammoniak und Kalium in unlösliche Form, Chlorwasserstoff aus diesen Verbindungen frei zu machen".

Ook König (2) constateerde, dat een oplossing van ammoniumchloride, na met hoogveenhumus in aanraking te zijn geweest, zuur reageerde en hij verklaart deze zure reactie „als Folge aufgelöster Humussäuren oder Salzsäure, die durch Einwirkung der Humussäuren aus dem Chlorammonium frei gemacht würde". Tevens vond hij, dat in de zure oplossingen ijzer met bloedloogzout aangetoond kon worden.

Volgens Tacke en Süchting (3) bevatten de humusstoffen onoplosbare zuren en Loew (4) schrijft de aciditeit van den zuren klei- en leemgrond aan de aanwezigheid van een onoplosbaar kleizuur in den grond toe. Ook Truog (5) meent, dat de bodemaciditeit door ware zuren veroorzaakt wordt. Bij het samenbrengen van grond en oplossingen van neutrale zouten moeten de bodemzuren met deze zouten een chemische reactie aangaan onder vorming van het zout van de bodemzuren, terwijl het zuur van het neutrale zout vrijgemaakt wordt.

Tot een geheel andere verklaring van de inwerking van oplossingen van neutrale zouten op den grond komt Veitch (6) bij zijn onderzoek over „comparison of methods for the estimation of soil acidity". Bij dit onderzoek heeft Veitch de bruikbaarheid van de NaCl-methode van Hopkins, Knox en Pettit (7) ter bepaling van de bodemaciditeit getoetst. Daartoe behandelde hij verschillende humus- en kleigronden met een oplossing van NaCl en titreerde de filtraten met $^1/_{20}$ normaal loog en phenolphtaleïne als indikator. Bij deze titratie ontstonden in de filtraten neerslagen, die hoofdzakelijk uit aluminiumhydroxyde naast kleine hoeveelheden ijzer- en mangaanhydroxyde bestonden. In twee gevallen was dit neerslag zinkhydroxyde. De totale hoeveelheid neerslag rekende hij als Al_2O_3 om in c.cM. $^1/_{20}$ normaal loog, nadat hij door titratie van de loog tegen een oplossing van alumi-

niumsulfaat van bekende sterkte bepaald had, met welke hoeveelheid Al_2O_3 een bepaalde hoeveelheid loog overeenkwam. Het verschil tusschen de getitreerde en de berekende hoeveelheid loog, welk verschil niet groot was, kon niet toegeschreven worden aan het neerslag, dat in het filtraat ontstond. Deze getallen, als ook de hoeveelheid loog, die noodig was voor de neutralisatie van de waterige extrakten van de gronden, heeft Veitch in een tabel samengesteld. Op grond van de gevonden resultaten komt hij tot de conclusie: „There is no setting free of appreciable quantities of hydrochloric acid and there is practically no reaction between the organic matter and the salt solution, whereby difficultly soluble organic acids are dissolved, but the acidity of the filtrate (or that acidity which is greater than would be given by water under the same conditions) is due to the solution of aluminia or some other acid-salt yielding base. It appears that the hydrated neutral silicates or aluminates are quite strongly attacked by the salt solution, resulting in the replacement of aluminium by sodium, or a breaking-up of the compound, and the consequent formation of an acid solution of aluminiumchloride. Quite a little silica also goes into solution and is partly precipitated during the titration".

Daikuhara (8) vond bij het toevoegen van ammonia of alkaliloog aan het filtraat van een zuren mineralen grond, die met een oplossing van een neutraal zout behandeld was, dat in dit filtraat een neerslag van hoofdzakelijk aluminiumhydroxyde ontstond. Deze hoeveelheid $Al(OH)_3$ kwam goed overeen met die, welke hij berekende uit de hoeveelheid loog noodig voor de neutralisatie van het filtraat. Daaruit concludeerde Daikuhara, dat een gedeelte van het aluminiumhydroxyde in zure minerale gronden tamelijk los gebonden is, omdat het reeds door een oplossing van een neutraal zout gemakkelijk in oplossing gebracht wordt, en dat de zure reactie, die door toevoeging van een oplossing van een neutraal zout aan een zuren grond in die oplossing ontstaat, op de vorming van een zuur aluminiumzout berust. Volgens Daikuhara adsorbeeren de bodemkolloïden aluminium- en ijzerverbindingen en uit deze verbindingen kunnen het aluminium en het ijzer door de base van het neutrale zout weer in oplossing gebracht worden.

Kappen (9) heeft bij zijn uitgebreide onderzoekingen „an sauren Mineralböden aus der Nähe von Jena" den zuurgraad van zijn grondmonsters volgens de methode van Daikuhara (8) bepaald. Hierbij bleek, dat slechts die grondmonsters, die ten opzichte van lakmoespapier *sterk zuur* reageerden, in staat waren met het kaliumchloride in reactie te treden, d.w.z. bij de titratie van de kaliumchloride-oplossing, waarmede deze gronden behandeld waren, was een aanzienlijke hoeveelheid (1,8 à 22,2 c.cM.) 0,1 N natronloog ter neutralisatie (t.o.v. phenolphtaleïne) van 100 c.cM. van deze oplossing noodig. Bij al deze gronden ontstond bij de titratie met natronloog een neerslag van aluminiumhydroxyde

in de oplossing. De overige door hem onderzochte gronden, die ten opzichte van lakmoespapier duidelijk zuur reageerden, bewerkten slechts een aciditeit van de KCl-oplossing, die met 0,1 tot 0,3 c.cM. 0,1 N natronloog overeenkwam. Een zekere werking op de KCl-oplossing oefenden echter ook de neutrale gronden uit en ook de onderzochte calciumcarbonaathoudende gronden wezen een verbruik van 0,1—0,2 c.cM. natronloog aan.

De hoeveelheid aluminiumoxyde berekend uit de hoeveelheid natronloog noodig voor de neutralisatie was volgens zeer nauwkeurige bepalingen altijd een weinig minder dan de hoeveelheid, die werkelijk gevonden werd. De loog verbruikt voor de neutralisatie en de hoeveelheid aluminium, die men in de KCl-oplossing vond, waren niet volkomen aequivalent.

Op grond van deze „annähernde Aequivalenz" en op grond van andere onderzoekingen, waarop ik later nog nader terug kom (blz. 185), komt Kappen tot de volgende voorstelling van de wijze, waarop sterk zure gronden aan de oplossingen van neutrale zouten een zure reactie verleenen. Bij behandeling van zure gronden met oplossingen van aluminium- en ijzerzouten wisselen de kolloïden van deze gronden calciumionen en ook wel andere een- en tweewaardige metaalionen tegen aluminium- en ijzerionen uit die oplossingen om. Wanneer nu daarna deze gronden met oplossingen van neutrale zouten in aanraking komen, dan wisselen de aluminium- en ijzerionen uit den grond wederom tegen de kationen uit deze zoutoplossingen uit. Aldus ontstaan in de oplossing van het neutrale zout aluminium- en ijzerverbindingen, die ten gevolge van een hydrolytische splitsing deze oplossing zuur maken.

De vraag, op welke wijze aluminium- en ijzer*zouten* in den bodem ontstaan kunnen, wordt door Kappen in twee volgende mededeelingen (10) beantwoord. Ik verwijs daarvoor naar de oorspronkelijke verhandelingen.

Wanneer Kappen in plaats van minerale gronden zure humusstoffen en veengronden met een oplossing van KCl behandelde, vond hij, dat de „annähernde Aequivalenz" tusschen de hoeveelheid loog verbruikt bij de titratie en de neergeslagen oxyden van aluminium en ijzer, welke bij de minerale gronden gevonden werd, hier over het algemeen niet meer bestond. Volgens quantitative bepalingen van deze oxyden was altijd slechts een gedeelte van het Al_2O_3, dat uit de titratiegetallen berekend kon worden, uit de oplossingen neergeslagen. Het door ionenuitwisseling in de KCl-oplossingen ontstane aluminiumchloride kon dus niet de eenige oorzaak van de aciditeit van de oplossingen zijn. Kappen houdt het voor het waarschijnlijkste, dat dit verschil hierdoor veroorzaakt wordt, dat een gedeelte van het aluminium, dat door ionenuitwisseling in aequivalente hoeveelheid door de „Rohhumus" en de „Moorsubstanz" aan de oplossing afgegeven is, als hydroxyde door de humusstoffen geadsorbeerd wordt. Ten gevolge van deze adsorptie moet het gehalte aan neergeslagen Al_2O_3 in de KCl-

oplossing afnemen en tegelijker tijd moet de waterstofionenconcentratie van de KCl-oplossing toenemen, verschijnselen, die Kappen bij zijn onderzoekingen ook waargenomen heeft.

Ook Rice (11) schrijft het zuur worden van oplossingen van neutrale zouten, wanneer deze met een grond geschud worden, toe aan het ontstaan van gehydrolyseerde aluminiumzouten.

Bij hunne onderzoekingen aan „Hochmoorsphagnen" en „Moostorf" vonden Baumann en Gully (12), dat bij behandeling van deze stoffen met oplossingen van neutrale zouten de hoeveelheid zuur, die daarbij vrijgemaakt werd, afhankelijk was 1. van den aard van het zout en 2. van de concentratie van de zoutoplossing. Uit chloriden werd de kleinste hoeveelheid zuur vrijgemaakt, iets meer uit sulfaten en het meeste uit zouten van zwakke zuren. Uit geconcentreerde oplossingen werd altijd naar verhouding minder zuur afgesplitst (dus meer base geadsorbeerd) dan uit verdunde. Daar van geen organisch, onoplosbaar zuur reacties bekend zijn, waarbij uit zouten van sterke minerale zuren onoplosbare, organische alkalizouten gevormd worden, terwijl het organische zuur vrijgemaakt wordt, wel echter kolloïden de minerale zuren uit hun zoutoplossingen afsplitsen kunnen; daar het eveneens een eigenschap der kolloïden is ten opzichte van verdunde oplossingen relatief sterker te reageeren dan ten opzichte van geconcentreerde; en daar ten slotte alle aan de „Hochmoorsphagnen" en „Moostorf" waargenomen verschijnselen op dezelfde wijze verliepen als bij de kolloïden, trokken Baumann en Gully de conclusie, dat het kolloïden en niet vrije, moeilijk oplosbare zuren zijn, die het hoogveen in staat stellen aan oplossingen van neutrale zouten een zure reactie te geven. De kolloïden adsorbeeren de base van het zout, terwijl het zuur van het zout in de oplossing achterblijft.

De inwerking van zoutoplossingen op zure gronden verklaart Harris (13) op grond van zijn adsorptieproeven met gronden en kaoline door een selektive adsorptie van de kationen van de zoutoplossing door de bodemkolloïden, terwijl een aequivalente hoeveelheid zuur in de oplossing achterblijft.

Eenzelfde verklaring van deze inwerking geven Cameron (14) en Parker (15).

De zure reactie, die oplossingen van neutrale zouten bij behandeling met humusstoffen vertoonen, is volgens Odén (16) hieraan toe te schrijven, dat door de humusstoffen geadsorbeerde organische zuren, die door eenvoudig uitwasschen niet te verwijderen zijn, van het adsorbeerende oppervlak verdrongen worden en in de oplossingen van de neutrale zouten terecht komen.

Kort samengevat kan men de opvattingen, die er bestaan omtrent de inwerking van oplossingen van neutrale zouten op gronden, waarbij deze oplossingen een zure reactie krijgen, aldus weergeven:

1. De gronden bevatten moeilijk oplosbare, weinig gedissocieerde ware zuren, die met de neutrale zouten een chemische reactie aangaan, waarbij het zout van het bodemzuur en het zuur van het neutrale zout gevormd worden.

2. De base of het kation van het neutrale zout vervangt aluminium en ijzer, dat de grond in den een of anderen vorm bevat, waarbij in de oplossing van het neutrale zout zure aluminium- en ijzerzouten ontstaan.

3. De grond of de bodemkolloïden adsorbeeren de kationen van de neutrale zouten in meerdere mate dan de anionen, waarbij een hoeveelheid zuur in de oplossing achterblijft.

4. De humusstoffen houden zuren geadsorbeerd, die door de neutrale zouten van het adsorbeerende oppervlak verdrongen worden.

Tot nu toe is de inwerking van oplossingen van neutrale zouten op gronden voornamelijk bij zure of met zuren behandelde gronden waargenomen en dan meestal op deze wijze, dat de oplossingen van die neutrale zouten, na behandeling met een grond, met een loogoplossing getitreerd werden. Dat ook neutrale en alkalische gronden met deze oplossingen reageeren, hieraan is maar weinig aandacht geschonken. En dat spreekt van zelf, daar deze inwerking niet door titratie van de oplossingen met loog is waar te nemen. Alleen de bepaling van den waterstofexponent van de gronden na behandeling met een oplossing van een neutraal zout kan ons de inwerking van deze zoutoplossingen op neutrale en alkalische gronden leeren kennen.

Ik heb nu op zeer verschillende, zoowel zure als alkalische gronden oplossingen van neutrale zouten laten inwerken en van deze gronden den waterstofexponent bepaald, zoowel na behandeling met water als met de oplossingen van de gebruikte zouten. De resultaten van deze onderzoekingen zijn in de volgende bladzijden medegedeeld.

In het volgende hoofdstuk zal ik echter eerst uiteenzetten, op welke wijze de waterstofexponent bepaald is.

HOOFDSTUK II.

Bepaling van den waterstofexponent.

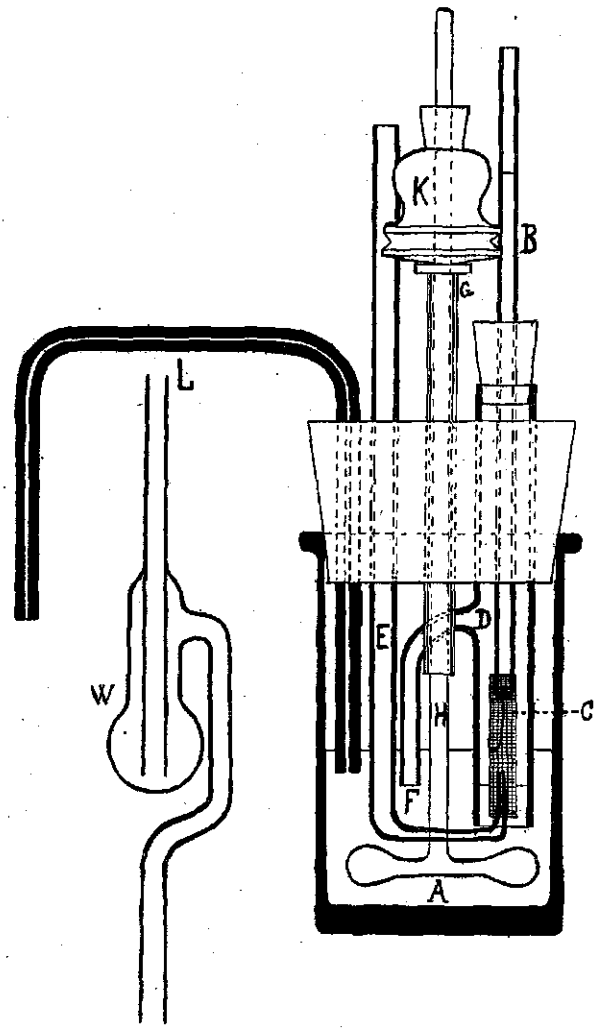
1. De inrichting van de waterstofelektrode.

In figuur 1 is in doorsnede de gebruikte elektrode, die in hoofdzaak overeenkomt met die door Hudig en Sturm (17) beschreven, in beeld gebracht.

Het glazen vat A, het eigenlijke elektrodevat, wordt door een caoutchouc stop gesloten. Door deze stop gaat in het midden een koperen buisje, waardoor de glazen roerder H steekt, waaraan van boven een houten klosje K is bevestigd. Dit klosje, voorzien

van een gleuf, kan met een roerinrichting verbonden worden. Door de caoutchouc stop gaat ook de glazen buis D. In deze buis steekt, met een caoutchouc stopje bevestigd, de elektrode, een

Figuur 1.



glazen buisje B van onderen voorzien van een cylindrisch gebogen platinagaasje C, maaswijdte ongeveer 324 mazen per c.M². E, de toevoerbuis voor de waterstof, mondt in de glazen buis D uit en steekt binnen in het cylindrisch gebogen platinagaasje. L is ten slotte een dikwandige kapillair gevuld met een agar-agar-gelatine gel, verzadigd met KCl. Dit gel is aldus te bereiden. 2 gram agar-agar en 1 gram gelatine laat men gedurende een nacht in 50 c.cM. gedistilleerd water zwellen. Den volgenden morgen verwarmt men deze gezwollen massa op een waterbad

(niet op de vrije vlam) en de agar-agar en gelatine lossen op. Nu voegt men aan deze vloeistof zooveel vast, fijn gepoederd KCl toe, totdat bij afkoeling enkele krystalletjes KCl uitkrystalliseeren. Hiervoor is ongeveer 18 gram KCl noodig. Men zuigt de kapillaire buisjes met de warme, met KCl verzadigde vloeistof vol en laat afkoelen, terwijl beide uiteinden van de buisjes in deze vloeistof uitmonden. Na afkoelen is de vloeistof van den sol- in den gel-toestand overgegaan. De buisjes kunnen nu gebruikt worden en dienen tot verbinding met de tusschen-elektrolyt, een verzadigde KCl-oplossing. Wanneer de buisjes niet gebruikt worden, bewaart men deze het beste in een glazen cylinder met ingeslepen deksel. In den cylinder doet men een weinig water, zoodat daarin een vochtige atmosfeer heerscht en het gel niet kan uitdrogen. Ik heb deze buisjes maanden kunnen gebruiken, zonder dat het gel zich in de kapillair terugtrok.

In de caoutchouc stop bevindt zich bovendien nog een glazen buisje (in de teekening niet zichtbaar), waardoor de toegevoerde waterstof uit het vat kan ontwijken.

2. Gang der bepalingen.

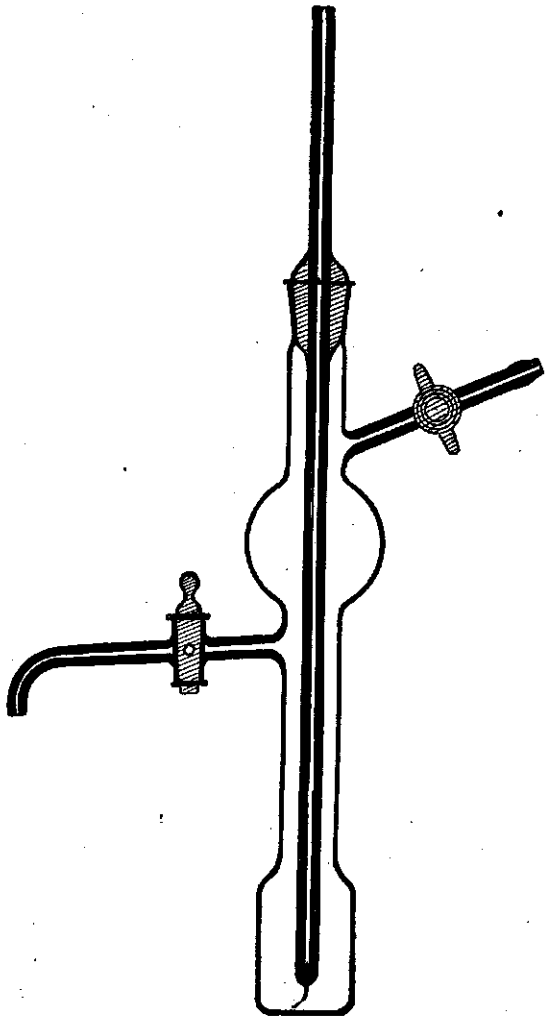
In een uitgestoomd fleschje met ingeslepen stop weeg ik van kleigronden 75 gram van den luchtdrogen grond af en voeg daarbij 250 c.cM. gedistilleerd water. Van humushoudende zandgronden neem ik zooveel gram, dat steeds 3 à 4 gram organische stof, op luchtdrogen grond berekend, aanwezig is. Deze fleschjes laat ik twee dagen staan, gedurende welken tijd zij tweemaal één uur per dag in een schudtoestel geschud worden. Daarna breng ik van deze grondsuspensies 120 c.cM. in het elektrodevat. De caoutchouc stop wordt op het vat gedaan, de platina elektrode in het buisje D gestoken en het elektrodevat tot den dikken bovenrand in een waterthermostaat van 18° C. gehangen (vijf van dergelijke vaatjes bevinden zich naast elkaar in de thermostaat). Na een paar uur wordt het agar-agar-gelatine buisje aangebracht, de roerder met de roerinrichting verbonden en het buisje E met de toevoerleiding van de waterstof. De waterstof ontneem ik aan een waterstofcylinder en wordt ter zuivering van mogelijk aanwezige zuurstof geleid door een alkalische pyrogallol-oplossing. Daar het geheele elektrodevat zich onder water bevindt, kan men in het vat zelf niet zien, hoe groot de toegevoerde waterstofstroom is. Daarom heb ik tusschen buis E en den waterstoftoevoer een soort waschfleschje W aangebracht. Met een klemkraantje, dat zich voor het waschfleschje bevindt, is nu de toegevoerde waterstofstroom te regelen en de snelheid daarvan wordt bepaald door het aantal gasbellen, dat door het water in het waschfleschje borrelt.

De waterstof gaat nu door buis E, strijkt langs het eerst vergulde en daarna geplatineerde platinagaasje, stroomt door het zijbuisje van buis D en borrelt bij F door de grondsuspensie. Een kwartier laat ik een langzamen stroom waterstof doorgaan, terwijl er flink geroerd wordt, voordat de eerste meting plaats heeft. Dit door-

leiden van waterstof door de suspensie en het roeren bespoedigen de instelling van het evenwicht. Tevens wordt de lucht, die zich in het elektrodevat boven de suspensie bevindt, verdreven en door waterstof vervangen. Mocht het gebruikte gedistilleerde water koolzuur bevat hebben, dan zal dit koolzuur wel niet van invloed op de instelling van het evenwicht en op de meting zijn, daar het zich bij het schudden van den grond met het water wel terstond met de adsorptief gebonden basen uit den grond zal vereenigd hebben.

Nadat gedurende een kwartier waterstof doorgeleid is, wordt de elektrode verbonden met een normaalkalomelelektrode (fig. 2), die zich eveneens in de thermostaat bevindt en den vorm heeft door Ringer (18) aangegeven.

Figuur 2.



De elektromotorische kracht van de keten wordt bepaald door gebruik te maken van de compensatie methode van Poggendorff-Du Bois-Reymond. Als nulpuntsinstrument gebruik ik een gesloten kapillair-elektrometer volgens Lippmann.

De meting heeft plaats terwijl èn geroerd èn waterstof doorgeleid wordt. In het begin wordt om het kwartier, daarna om het half uur gemeten. Voor de berekening van den waterstofexponent wordt die aflezing op de meetlat genomen, die als constant mag worden beschouwd.

Met deze opstelling en deze werkwijze heb ik steeds zeer bevredigende resultaten verkregen, zoowel bij oplossingen met bekende pH-waarden als bij grondsuspensies.

HOOFDSTUK III.

De inwerking van oplossingen van neutrale zouten.

Verschillende kleigronden en humushoudende zandgronden, waarvan men in kolom 2 en 3 van tabel 1 en 2 eenige bijzonderheden vindt, heb ik met een 10 procentige KCl-oplossing behandeld. 62,5 gram luchtdroge kleigrond werden in goed sluitende fleschjes met 250 c.cM. KCl-oplossing een uur in een schudtoestel geschud. Nadat de fleschjes een paar uur gestaan hadden, schudde ik ze nog eenmaal met de hand flink heen en weer, liet de grovere deeltjes even bezinken en deed 120 c.cM. in het elektrodevat ter bepaling van den waterstofexponent. De rest filtreerde ik dadelijk door een vouwfilter. In dit filtraat bepaalde ik in tweemaal 25 c.cM. (dus overeenkomende met 6,25 gram luchtroge grond) de kalk, die tegen het kalium uit de KCl-oplossing was uitgewisseld. Was in het filtraat ook aluminium en ijzer aanwezig, dan werd dit ook bepaald.

De kalkbepaling geschiedde als volgt:

Bij 25 c.cM. van het filtraat voegde ik 100 c.cM. gedistilleerd water en vervolgens een paar druppels methyloranje en 5 c.cM. verdund (10 procentig) zoutzuur. Nu voegde ik zooveel ammonia toe, dat na neutralisatie der oplossing nog 3 druppels verdunde ammonia in overmaat aanwezig waren. Een groote overmaat van ammonia moet men vermijden, omdat $Al(OH)_3$ in ammonia een weinig oplosbaar is. De vloeistof werd gekookt en wanneer hierbij een neerslag van aluminium en ijzer ontstond, filtreerde ik dit neerslag dadelijk warm af. Het neerslaan van aluminium en ijzer in filtraten van gronden moet met zorg geschieden. Deze vloeistof bevat altijd kalk, die door aantrekking van CO_2 uit de lucht in de ammoniakale vloeistof tegelijk met $Al(OH)_3$ en $Fe(OH)_3$ kan neerslaan. Daardoor kan men te hooge resultaten krijgen, vooral als de vloeistof veel kalk bevat, zooals bij gronden, die met een oplossing van een neutraal zout behandeld zijn, meestal het geval is. Men moet daarom het neerslag dadelijk warm affiltreeren en uitwasschen met ammoniumnitraathoudend water. Ook mag men de ammoniakale vloeistof niet te lang koken (19). Nadat het neerslag van aluminium en ijzer

was afgefiltreerd, werd de kalk in dit filtraat op de gewone wijze met ammoniumoxalaat bepaald.

De op deze wijze verkregen cijfers vindt men, uitgedrukt in procenten op droge stof, in kolom 6 van tabel 1 en 2. Kolom 8 bevat de waterstofexponenten van de KCl-suspensies.

Daar de humushoudende zandgronden een zeer uiteenloopend gloeiverlies bezaten, heb ik van elken grond zooveel genomen, dat overal evenveel organische stof, op luchtdrogen grond berekend, aanwezig was. Zoo heb ik van B 700 10 gram genomen en van B 960 213,2 gram. Verder heb ik geheel gehandeld als bij de kleigronden, alleen is de kalk in 2 × 50 c.cM. filtraat bepaald.

In tabel 1 en 2 is verder opgenomen in kolom 4 de $CaCO_3$ (in procenten op droge stof), die de gebruikte gronden bevat; in kolom 7 de waterstofexponenten van de waterige suspensies der gronden, terwijl in kolom 5 nog is opgegeven de totale hoeveelheid uitwisselbare kalk (20), die in de gronden aanwezig is. Bovendien bevat tabel 2 in kolom 9 nog het gloeiverlies (in procenten op luchtdrogen grond) van de verschillende zandgronden. De in de kolommen 4 en 5 van tabel 1 en in de kolommen 4, 5 en 9 van tabel 2 opgenomen cijfers zijn ontleend aan cijfermateriaal door Dr. Hissink verzameld. Dr. Hissink was zoo welwillend mij toe te staan deze gegevens in mijn tabellen op te nemen, ofschoon zij gedeeltelijk nog niet gepubliceerd zijn. Hiervoor ben ik hem zeer erkentelijk.

Tabel 1.

Grondmonster N°. B	Bijzonderheden betreffende de grondmonsters.	Diepte in c.M.	$CaCO_3$ in pct. op droge stof.	Totaal uitwisselbare CaO in pct. op droge stof.	Tegen KCl uitgewisseld in pct. op droge stof.		pH van de waterige suspensie.	pH van de KCl suspensie.
					CaO.	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$.		
891	Sterk humushoudende klei, profiel J. W. Kelder, Ter Aar (Z.-H.).	0—24	0,34	0,480	0,421	0,026	4,49	3,83
800	Knikprofiel Warfum. Teellaag (zode).	2½ - 12½	0,26	0,434	0,371	0	5,03	4,29
805	Kattekleiprofiel Zegwaard (Z.-H.).	0—10	0,35	0,833	0,651	0	5,86	5,08
825	Knikprofiel Warfumer—Zuiderhorn. Grijze klei (*geen* humus).	60—70	0	0,264	0,242	0	6,42	4,89
894	Kleigrond, profiel Gebr. Geertsema, Haarlemmermeer.	0—24	0,39	0,545	0,442	0	6,67	5,38
790	Oude Dollardklei, Nieuwolda.	2½—12½	0,205	0,723	0,615	0	7,17	5,93
885	Zwarte humushoudende klei, profiel A. A. van Wijk, Haarlemmermeer.	0—30	1,22	1,314	0,803	0	7,14	6,32
457	Knikprofiel Uitwierda	0—25	1,10	0,504	0,462	0	7,44	6,99
509	Zware kleigrond, Veenkamp, Uitwierda.	0—25	4,00	—	0,415	0	7,49	7,27
796	Jonge Dollardklei, Reiderwolderpolder.	Bovengrond (eenige spitten)	9,22	0,679	0,602	0	7,61	7 31

Tabel 2.

Grondmonster N°. B	Bijzonderheden betreffende de grondmonsters.	Diepte in c.M.	$CaCO_3$ in pct. op droge stof.	Totaal uitwisselbare CaO in pct. op droge stof.	Tegen KCl uitgewisseld in pct. op droge stof.		pH van de waterige suspensie.	pH van de KCl suspensie.	Gloeiverlies in pct. op lucht-drogen grond.
					CaO.	Al_2O_3+ Fe_2O_3.			
964	Narcissenland, Tuin Klinkenberg, Sassenheim.	0—20	0,06	0,025	0,0356	0,045	3,98	3,56	4,70
700	Humushoudende zandgrond, Sappemeer Oost.	Bovengrond, ± hoogstens 20 c.M.	0,12	0,488	0,402	0	4,31	3,90	22,82
960	Narcissenland, Tuin Mecklenburg, Sassenheim.	0—15	0,07	0,006	0,0096	0,003	4,41	3,56	1,07
701	Humushoudende zandgrond, Sappemeer Oost.	Bovengrond, ± hoogstens 20 c.M.	0,14	0,253	0,232	0	4,65	3,63	16,95
481	Dalgrond, Odoornerveen.	—	—	—	0,158	0	5,44	4,59	7,32
1001	Narcissenland, Langeveld, Noordwijkerhout.	0—20	0,12	0,216	0,183	0	5,97	5,11	4,50
480	Dalgrond, Odoornerveen.	—	—	—	0,258	0	6,81	5,36	7,46
997	Narcissenland, Nieuwenhuis, Lisse.	0—20	0,67	0,112	0,068	0	7,06	6,36	1,79
966	Narcissenland, Verdegaal, Noordwijkerhout.	0—20	1,65	0,161	0,110	0	7,30	6,84	3,05
999	Narcissenland, Langeveld, Noordwijkerhout.	0—20	0,28	0,306	0,214	0	7,41	6,29	4,31

Uit de waarden, die ik voor de waterstofexponenten van de waterige- en KCl-suspensies van de gronden heb gevonden, blijkt terstond, dat *alle* KCl-suspensies, zoowel van de zure als van de alkalische gronden, meer naar den zuren kant liggen dan de waterige suspensies. Alle gronden moeten dus bij de behandeling met de KCl-oplossing waterstofionen aan deze oplossing afgegeven hebben. Maar, evenals Kappen (9) en ook Rice (11) reeds gevonden hebben, alleen de KCl-oplossingen van de zuurste gronden bevatten aluminium en ijzer. König en Hasenbäumer (21) daarentegen vonden bij alle zure gronden (tot pH = 6,5) na behandeling met een KCl-oplossing in deze oplossing aluminium.

Om de zekerheid te hebben, dat de KCl-filtraten van de andere gronden geen aluminium en ijzer konden bevatten, heb ik nog genomen van:

B 800	360	gram	+ 600	c.cM.	10	procentige	KCl-oplossing.
B 805	360	„	+ 600	„	10	„	„
B 700	125	„	+ 500	„	10	„	„
B 701	175	„	+ 500	„	10	„	„
B 481	480	„	+ 600	„	10	„	„

Deze hoeveelheden grond zijn 2½ uur met de KCl-oplossing in aanraking geweest, waarvan 1 uur in een schudtoestel geschud. Daarna heb ik 120 c.cM. van de suspensies in de elektrodevaten gedaan ter bepaling van de pH; de rest heb ik door vouwfilters gefiltreerd. Van deze filtraten heb ik in 2 × 100 c.cM. de kalk en zoo noodig het aluminium en ijzer bepaald.

Het resultaat vindt men in tabel 3.

Tabel 3.

No. B	pH	Op 100 gr. droge stof mg.	
		$Al_2O_3 + Fe_2O_3$.	CaO.
800	4,30	0	342
805	5,02	0	572
700	3,88	0	382
701	3,75	8,1	171
481	4,58	0	154

Alleen dus weer bij de zuurste suspensie n.l. van B 701 werd in het filtraat een weinig aluminium gevonden. Voor de bepaling, waarvan het resultaat in tabel 2 is weergegeven, had ik van B 701 in bewerking 2,7 gram luchtdrogen grond of 2,45 gram droge stof. Ik had daar dus moeten vinden volgens bovenstaand getal van 8,1 milligram $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ per 100 gram droge stof ongeveer 0,2 milligram $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ en wel in 150 c.cM. vloeistof. Dergelijke kleine hoeveelheden zijn niet meer te bepalen.

Bij B 700, dat bijna even zuur reageert als B 701, is, zooals uit tabel 6, blz. 183 blijken zal, later ook een weinig neerslag van aluminium in het KCl-filtraat gevonden.

Dat de KCl-suspensie van een grond zuurder is dan de waterige suspensie van dien grond, kan dus in het algemeen niet toegeschreven worden aan aluminium- en ijzerzouten, die door behandeling met de KCl-oplossing uit den grond in deze oplossing zouden zijn overgegaan.

Ook is het moeilijk om aan te nemen, dat nog door den grond geadsorbeerde zuren, die dan door het KCl zouden verdrongen zijn, de vermeerdering van de waterstofionen in de KCl-suspensie zouden veroorzaakt hebben. Bij een alkalischen grond is dit toch zeker uitgesloten.

Vrij algemeen neemt men tegenwoordig aan, dat de kolloïde klei-humus-deeltjes van den grond adsorptief gebonden Ca-, Mg-, K- en Na-ionen bevatten. Men kan zich nu voorstellen, dat die kolloïde klei-humus-deeltjes behalve deze adsorptief gebonden ionen ook nog adsorptief gebonden H-ionen bevatten. De adsorptief gebonden ionen bevinden zich op de oppervlakte van de kolloïde deeltjes, zijn praktisch niet met water uit te wasschen, maar in staat met andere ionen van gelijke elektrische lading uit te wisselen. De bindingssterkte van de kolloïde klei-humus-deeltjes voor de verschillende adsorptief gebonden kationen is niet even groot. Volgens Hissink (22) zou de volgorde van deze bindingssterkte voor het kleicomplex zijn: Mg, Ca, NH_4, K, Na. Mg zou het sterkst gebonden worden.

De adsorptief gebonden waterstofionen geven den grond een zuur karakter. Hoe meer adsorptief gebonden waterstofionen, per kolloïde deeltje gerekend, een grond bevat, des te zuurder zal deze grond zijn. Bovendien zijn deze adsorptief gebonden H-ionen door andere kationen te vervangen en in dit opzicht kan men een grond, die adsorptief gebonden H-ionen bevat, als adsorptief onverzadigd met basen beschouwen. Hoe meer adsorptief gebonden H-ionen, per kolloïde deeltje gerekend, een grond bevat, des te adsorptief onverzadigder met basen zal deze grond zijn.

Wordt een grond, die adsorptief gebonden H-ionen bevat, met een oplossing van KCl geschud, dan zullen de K-ionen uit de oplossing met de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond omwisselen. In de KCl-oplossing zal daardoor HCl gevormd worden en de pH-waarde van een KCl-suspensie van een grond zal dus kleiner zijn dan die van de waterige suspensie van denzelfden grond. Maar tegelijker tijd zal de grond zelf armer aan adsorptief gebonden H-ionen worden en dus minder zuur. Door een grond herhaaldelijk met een KCl-oplossing te behandelen zal men dus praktisch bijna alle adsorptief gebonden H-ionen aan dien grond moeten kunnen onttrekken en de grond zelf zal dan niet meer zuur reageeren. Of dit inderdaad het geval is, zou door nader onderzoek moeten bevestigd worden. Wel geven o.a. König en Hasenbäumer (21) op, dat zij hebben kunnen vaststellen, dat een zure grond, die na eenmaal met een oplossing van KCl behandeld te zijn nog zuur reageerde, na zesmaal met die oplossing behandeld te zijn een neutrale reactie vertoonde. (Zie ook blz. 198).

Uit de tabellen 1 en 2 ziet men, dat alle gronden, ook de alkalische, waterstofionen aan de KCl-oplossing hebben afgegeven. Alle onderzochte gronden moeten dus adsorptief gebonden H-ionen

bevat hebben en al deze gronden — ook de alkalische — zijn adsorptief onverzadigd.

Bij behandeling van een grond met een KCl-oplossing heeft er ook een omwisseling plaats van K-ionen uit de KCl-oplossing met andere adsorptief gebonden kationen (Ca-, Mg-, K- en Na-ionen) uit den grond. Onder deze adsorptief gebonden ionen nemen de Ca-ionen de voornaamste plaats in (23).

Men kan zich nu voorstellen, dat bij de behandeling van een grond met een KCl-oplossing de volgende reactie zich afspeelt:

$$\text{grond} \left| \begin{matrix} Ca^{\cdot\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix} \right. + KCl \longrightarrow \text{grond} \left| \begin{matrix} Ca^{\cdot\cdot} \\ K^{\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix} \right. + KCl + CaCl_2 + HCl$$

Een gedeelte van de adsorptief gebonden Ca- (resp. Mg-, K-, Na-) en H-ionen uit den grond wisselen met K-ionen uit de oplossing om.

Uit bovenstaande vergelijking volgt, dat de hoeveelheid K-ionen, die uit de oplossing verdwijnen, niet aequivalent kan zijn aan het aantal Ca-, Mg-, K- en Na-ionen (dus het aantal kationen minus de H-ionen), die in de oplossing overgaan. Dit feit is reeds meermalen geconstateerd. Zoo schrijft o.a. Parker (15):

„I have concluded from analyses of extracts prepared by treating soils with potassium chloride and potassium acetate solutions that the base was adsorbed to a little greater extent than it was liberated by the soil, and that the excess of anion should be accounted for by the presence of the corresponding acid".

En Bogue (24): „It has been repeatedly proven that the base liberated by the soil is usually not nearly equivalent to the base adsorbed from the solution".

Alleen bij gronden, die geen adsorptief gebonden H-ionen bevatten, zou deze aequivalentie moeten bestaan. In alle andere gevallen moet de verdwenen hoeveelheid K-ionen aequivalent zijn aan de totale hoeveelheid kationen (dus Ca-, Mg-, K-, Na- plus H-ionen), die in de oplossing overgegaan zijn. Tot deze opvatting komen op grond van hun onderzoekingen ook Ōsugi en Uetsuki (25).

Bij waterhoudende amorphe silikaten vond Wiegner (26), dat de uitwisseling van de kationen volkomen aequivalent was.

Het feit, dat de grond bij behandeling met een zoutoplossing iets meer base uit de oplossing opnam, dan hij aan de oplossing afstond, heeft er toe geleid om bij den grond onderscheid te maken tusschen verdringende adsorptie en gewone of vrije adsorptie. De verdringende adsorptie, een adsorptie dus onder uitwisseling, zou meer op een chemisme berusten, terwijl de vrije adsorptie in physische verschijnselen te zoeken zou zijn.

Neemt men aan, dat de grond ook adsorptief gebonden H-ionen bevat, die door andere kationen te vervangen zijn; neemt men bovendien aan, dat de hoeveelheid kationen, die door den grond bij behandeling met een zoutoplossing opgenomen wordt, aequivalent is aan de totale hoeveelheid kationen, die door den grond aan de oplossing wordt afgestaan, dan is de vrije adsorptie toe te schrijven aan een omwisseling van deze adsorptief gebonden H-ionen uit den grond met de kationen uit de oplossing. De vrije adsorptie is dan ook een verdringende adsorptie en het geheele proces, dat zich afspeelt, wanneer een grond met een zoutoplossing behandeld wordt, is zuiver chemisch. Er heeft een chemische reactie plaats tusschen adsorptief gebonden ionen uit den grond (Ca-, Mg-, K-, Na- en H-ionen) en vrije ionen uit de oplossing en deze reactie is weer te geven door de volgende evenwichtsvergelijking:

$$\text{grond}' \left\{ \begin{matrix} Ca^{\cdot\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix} \right. + K^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows \text{grond}' \left\{ \begin{matrix} Ca^{\cdot\cdot} \\ K^{\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix} \right. + K^{\cdot} + Cl' + Ca^{\cdot\cdot} + Cl'' + H^{\cdot} + Cl'$$

Hoe meer adsorptief gebonden H-ionen de grond bevat, des te meer HCl zal er bij behandeling van dezen grond met een KCl-oplossing gevormd worden. Het gevormde zoutzuur kan, wanneer het evenwicht ingetreden is, niet meer op de basen uit den grond inwerken, daar in dat geval het evenwicht verbroken wordt. Maar het kan, wanneer de grond zeer veel adsorptief gebonden H-ionen bevat, zoo geconcentreerd worden, dat het op de aluminium- en ijzerverbindingen uit den grond gaat inwerken en van deze verbindingen iets oplost. In de KCl-oplossing zal men dan $AlCl_3$ en $FeCl_3$ vinden, zooals ook inderdaad bij zeer zure gronden, die dus zeer veel adsorptief gebonden H-ionen bevatten, het geval is.

Ook door meer grond te nemen kan men natuurlijk de hoeveelheid zoutzuur, die gevormd wordt, vergrooten en aldus bewerken, dat er $AlCl_3$ en $FeCl_3$ in de KCl-oplossing ontstaat.

Alles wat hier gezegd is met betrekking tot een KCl-oplossing, geldt m.m. ook ten opzichte van oplossingen van andere neutrale zouten.

Uit de opgestelde vergelijking volgt, dat de concentratie van de gebruikte zoutoplossing van invloed zal zijn op de hoeveelheid kationen, die uit de oplossing tegen andere kationen uit den grond omwisselen.

Reeds toonde Way (27) aan, dat uit een geconcentreerde oplossing van een zout meer base door den grond werd opgenomen dan uit een verdunde, maar dat naar verhouding uit de verdunde oplossing meer werd opgenomen dan uit de geconcentreerde.

Tot hetzelfde resultaat kwamen vele andere onderzoekers o.a. Aberson en Harris.

Volgens Aberson (28) gedraagt de ionen-adsorptie van den grond zich geheel volgens de adsorptie-isotherm.

Harris (13) heeft een zandigen leemgrond met $BaCl_2$-oplossingen van verschillende concentratie behandeld. De oplossingen werden voor en na de aanraking met den grond geanalyseerd en de hoeveelheid barium, die, zooals Harris zegt, door den grond geadsorbeerd was (die dus met andere kationen uit den grond was omgewisseld) uit het verschil bepaald.

Gebruik makende van de betrekking

$$x = a\,c^{\frac{1}{n}}$$

heeft hij de waarden voor $\frac{1}{n}$ berekend en vond daarvoor:

Normaliteit van de $BaCl_2$-opl.	Conc. van Ba-ionen. Grammen per 100 c.c.m.	Totale hoeveelheid geadsorbeerd Ba.	$\frac{1}{n}$.
0,8	3,3175	0,2375	0,437
0,4	1,8133	0,1983	0,374
0,2	0,9849	0,1550	0,395
0,1	0,5233	0,1125	0,414
0,07	0,3778	0,1109	0,372
0,04	0,2253	0,0819	0,405
0,02	0,1175	0,0580	0,421
0,01	0,0611	0,0413	0,437

De berekende waarden voor $\frac{1}{n}$ stemmen dus vrij goed overeen. Men moet hierbij in het oog houden, dat het zeer lastig is van een grond gelijke monsters te krijgen. Op grond van deze resultaten beschouwt Harris het proces, dat zich afspeelt, wanneer een grond met een oplossing van een neutraal zout behandeld wordt, als een adsorptieproces.

De hoeveelheid loog, die voor de neutralisatie van het filtraat van den grond na met een zoutoplossing behandeld te zijn, vereischt werd, vond Veitch (6) afhankelijk van de concentratie van de zoutoplossing.

Hetzelfde vond Daikuhara (8). Deze onderzoeker behandelde enkele gronden met KCl-oplossingen van verschillende concentratie en bepaalde door titratie met een $^1/_{10}$ N NaOH-oplossing de hoeveelheid zuur, die bij iedere concentratie in de KCl-oplossing was gevormd. Uit de op deze wijze verkregen cijfers construeerde hij kurven (abscis molen KCl per L., ordinaat c.cM. $^1/_{10}$ N NaOH per 100 gram grond), die zeer op adsorptiekurven geleken, maar de volgens de betrekking

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log c + \log a$$

geconstrueerde lijnen waren alleen bij de lagere concentraties rechte lijnen, bij de sterkere concentraties (in de buurt van het

verzadigingspunt) gingen zij tamelijk snel aan den abscis parallel loopen.

Niet alleen de concentratie van de gebruikte zoutoplossing is van invloed op het uitwisselingsproces van de kationen, maar ook het zout, waarvan men de oplossing gebruikt.

Volgens König (2) zou hoogveenhumus aanzienlijk meer ammoniak uit ammoniumcarbonaat dan uit ammoniumchloride vastleggen. Dit is in overeenstemming met de opgestelde vergelijking. Bij ammoniumcarbonaat wordt het weinig gedissocieerde koolzuur gevormd en bij ammoniumchloride het sterk gedissocieerde zoutzuur. In het eerste geval zal de reactie dus meer naar rechts verloopen, er zal dus meer ammoniak opgenomen worden, dan in het tweede geval.

Veitch nam waar, dat bij inwerking van een KCl-oplossing in plaats van een NaCl-oplossing op den grond, het filtraat zuurder was.

Ook Daikuhara vond, dat er een groot verschil bestond in den zuurgraad van de oplossing, wanneer hij den grond met verschillende zoutoplossingen van dezelfde concentratie behandelde. Volgens zijn onderzoekingen is de verhouding tusschen de hoeveelheden loog, die voor de neutralisatie van een bepaalde hoeveelheid van de filtraten der verschillende zoutoplossingen noodig is:

KCl (100), NH_4Cl (99), NaCl (51), $MgCl_2$ (46), $CaCl_2$ (45).

Deze verhouding is, wanneer verschillende kalizouten gebruikt worden:

KCl (100), KNO_3 (99), $KClO_3$ (90), K_2SO_4 (80), KJ (76).

Volgens de onderzoekingen van Harris wordt er veel meer zuur vrijgemaakt, wanneer de grond met een Na-acetaatoplossing wordt behandeld dan met een oplossing van KNO_3 en bij dit zout weer meer dan bij een oplossing van NaCl. Voor een bepaalde hoeveelheid filtraat waren noodig 98,0 c.cM. $^1/_{50}$ N alkali bij Na-acetaat, tegen 41,0 c.cM. bij KNO_3 en 27,3 c.cM. bij NaCl.

Kappen (9) heeft de minerale gronden, die hij onderzocht, behandeld met molaire oplossingen van KCl, Na-acetaat en Ca-acetaat. Bij de acetaatoplossingen was veel meer natronloog voor de neutralisatie van een bepaalde hoeveelheid van het filtraat noodig dan bij de KCl-oplossing en bij Ca-acetaat nog iets meer dan bij Na-acetaat. Bij gronden, die met een KCl-oplossing behandeld zoo goed als geen zuur filtraat gaven, was het filtraat na behandeling met een acetaatoplossing zeer duidelijk zuur. Volgens Kappen is dit verschillend gedrag van KCl en acetaten bij inwerking op zure gronden hierin gelegen, dat de acetaten, als verbindingen van sterke basen met zwakke zuren, in waterige oplossing gedeeltelijk hydrolytisch gesplitst zijn. De zure gronden hebben in het bijzonder voor basen een uitgesproken adsorptievermogen en zijn nu in staat uit de oplossingen van zulke hydro-

lytisch splitbare zouten een gedeelte van de hydrolytisch gevormde basen te binden, maar *zonder* ionenuitwisseling, waarbij tegelijker tijd een aequivalente hoeveelheid van het zuur in vrijheid komt. Bij veengronden vond Kappen hetzelfde verschijnsel, maar bij deze gronden heeft hij ook potentiometrisch den waterstofexponent van de filtraten bepaald. Daarbij vond hij, dat de filtraten der acetaten ondanks den veel grooteren titreerzuurgraad dan de filtraten van het KCl, een waterstofexponent bezaten, die zeer veel hooger was dan die der KCl-filtraten. En dit was volgens hem hieraan toe te schrijven, dat de dissociatie van zwakke zuren en daarmede de waterstofionenconcentratie door de aanwezigheid van de alkalizouten dezer zuren teruggedrongen wordt.

Volgens de opgestelde vergelijking was dit verschijnsel, dat Kappen waarnam, ook te verwachten. Alleen de verklaring er van is anders, dan die hij geeft. Het kation van het acetaat wisselt uit tegen andere adsorptief gebonden kationen uit den grond, waaronder ook H-ionen. Hierbij ontstaat vrij azijnzuur en dit azijnzuur is, als zwak zuur, zeer weinig gedissocieerd, terwijl door de aanwezigheid van alkali-acetaat de toch al geringe dissociatie nog meer teruggedrongen wordt. Daardoor zal de reactie, die plaats heeft, zeer ver naar rechts verloopen en men zal bij titratie van het filtraat een zeer groote hoeveelheid zuur vinden. Vrije waterstofionen zijn er evenwel in het filtraat niet veel aanwezig, zoodat de waterstofexponent van het filtraat niet heel veel van het neutrale punt zal verschillen.

In dit verband moet ik nog even wijzen op hetgeen Gillespie en Wise (29) gevonden hebben en wat volkomen in overeenstemming is met de opgestelde vergelijking. Gillespie en Wise behandelden gronden met Na-acetaatoplossingen van verschillende concentratie en vonden, dat hoe kleiner de concentratie des te kleiner was de hoeveelheid titreerbaar zuur, die vrijgemaakt werd, maar des te *grooter* was de waterstofionenconcentratie. En dit is duidelijk, omdat bij een zwakke Na-acetaatoplossing de dissociatie van het vrijgemaakte azijnzuur niet zoo sterk zal teruggedrongen zijn als bij een sterkere oplossing. Op grond hiervan schrijven Gillespie en Wise: „This suggested that this process, though not necessarily purely chemical, as maintained by Truog (5), has its chemical aspect, since it seems to be limited by high hydrogen-ion concentrations".

Behalve de aangehaalde onderzoekers hebben nog vele anderen den invloed van verschillende zoutoplossingen op den grond nagegaan.

Zoo vonden Kelley en Cummins (30) bij hun onderzoekingen „chemical effect of salts on soils" o.a., dat meer Na door den grond werd opgenomen als deze met 0,01 N oplossing van NaOH geschud werd dan met 0,01 N oplossing van Na_2CO_3 en bij behandeling met dit laatste zout weer meer dan bij behandeling met 0,01 N oplossingen van Na_2SO_4, $NaNO_3$ en NaCl. Tusschen deze laatste zouten was weinig verschil, ofschoon bij sulfaat iets

meer opgenomen werd dan bij nitraat en het minst bij chloride. Beschouwt men de opgestelde vergelijking, dan is dit duidelijk. Bij NaOH is de reactie het meest naar rechts verschoven, omdat er H_2O ontstaat. Bij Na_2CO_3 wordt H_2CO_3 gevormd, dat weinig gedissocieerd is en verloopt de reactie ook ver naar rechts. Bij de andere zouten ontstaan sterke minerale zuren en is het evenwicht het minst naar rechts verschoven.

Plummer (31) heeft de uitwerking, die een langdurige behandeling van verschillende gronden (clay loam, fine sandy loam, enz.) met eenzelfde meststof op de H-ionenconcentratie van die gronden heeft, nagegaan. Sommige gronden hadden 15 jaar lang jaarlijks dezelfde bemesting ontvangen. De H-ionenconcentratie werd gemeten aan grondsuspensies, waarbij hij nam 10 gram luchtdrogen grond met 100 c.cM. gedistilleerd H_2O. Hij vond, dat ammoniumsulfaat den zuurgraad van den grond aanzienlijk had verhoogd. Met K_2SO_4 was een geringe vermeerdering van de H-ionenconcentratie verkregen. Zuur phosphaat had nagenoeg geen verandering in de H-ionenconcentratie veroorzaakt, terwijl Na-nitraat den zuurgraad van den grond had verminderd.

Bij de beoordeeling van het opnemen van de base of het kation uit een zoutoplossing door den grond, moet men in het oog houden, dat dit opnemen of deze adsorptie hierin bestaat, dat het kation uit de oplossing uitwisselt tegen de adsorptief gebonden Ca-, Mg-, K-, Na- en H-ionen uit den grond. Bovendien moet men er aan denken, dat onder deze adsorptief gebonden kationen uit den grond het Ca-ion verreweg in de meerderheid is. Bij behandeling van den grond met een oplossing van een Ca-zout of van een K-zout zal men soms een groot verschil in het opnemen van het kation uit de oplossing door den grond kunnen waarnemen. Bij het Ca-zout zal het Ca-ion alleen kunnen uitwisselen tegen de adsorptief gebonden Mg-, K-, Na- en H-ionen uit den grond en daar het aantal hiervan meestal niet zoo heel groot is, zal de grond weinig Ca-ionen uit de oplossing opnemen. Bij het K-zout zal het K-ion uitwisselen tegen de adsorptief gebonden Ca-, Mg-, Na- en H-ionen uit den grond en dus zal de grond veel K-ionen opnemen.

Zelf heb ik ook nog enkele verschillende zoutoplossingen op eenige gronden laten inwerken. Bij 270 gram van de gronden B 891, B 800, B 825, B 885 en bij 135 gram van B 700 voegde ik 450 c.cM. van 0,5 N oplossingen van KCl, KCNS, K_2SO_4, K-acetaat en $CaCl_2$. Dit geschiedde 's middags om ongeveer 4 uur, waarna grond en oplossing eenige malen flink geschud werden. De grond en de zoutoplossing bleven gedurende den nacht met elkaar in aanraking en den volgenden morgen deed ik 120 c.cM. van deze suspensies in de elektrodevaten ter bepaling van den waterstofexponent. De rest filtreerde ik dadelijk door vouwfilters.

Van deze filtraten pipetteerde ik 4 maal 50 c.cM. af (bij B 700 4 maal 75 c.cM.). In tweemaal 50 c.cM. bepaalde ik de kalk, die tegen de kalium uit de zoutoplossing was uitgewisseld. De andere tweemaal 50 c.cM. titreerde ik met een KOH-oplossing van 0,102 N en phenolphtaleïne als indikator. Voor deze titraties werd gebruik gemaakt van een buret volgens Bang. Deze buret, een kapillaire buis, had een inhoud van 5 c.cM. verdeeld in 0,01 c.cM.

Was in de filtraten aluminium en ijzer aanwezig, dan sloeg dit, wanneer het weinig was, bij de titratie met loog niet terstond neer. Het duurde soms vrij geruimen tijd, voordat een vlokkig neerslag was waar te nemen. Bij de neutralisatie met ammonia voor de kalkbepaling ontstond in deze gevallen in de filtraten bij koken soms heelemaal geen neerslag, soms was dit eerst den volgenden dag te zien. Voor de bepaling van het aluminium en ijzer heb ik nu altijd het neerslag genomen, dat bij de titratie met loog ontstond. Dit neerslag werd afgefiltreerd en weer opgelost in warm verdund zoutzuur. Daarna werd het weer neergeslagen met ammonia en bepaald.

Bij de $CaCl_2$-oplossing heb ik de hoeveelheid kalk bepaald, die door de verschillende gronden was opgenomen. Deze hoeveelheid heb ik berekend uit het verschil van de hoeveelheden kalk, die in 10 c.cM. van de $CaCl_2$-oplossing voor en na de inwerking op de gronden werden gevonden.

De verkregen resultaten vindt men in de tabellen 4, 5 en 6.

Tabel 4.

No. B	Verbruikte c.c. m 0,102 N KOH berekend op 100 gr. droge stof.				
	$CaCl_2$.	KCl.	KCNS.	K_2SO_4.	K-acetaat.
891	13,5	9,8	6,2	12,2	79,1
700	9,8	2,74	2,95	5,1	99,5
800	2,64	1,85	1,89	1,85	43,5
825	0,29	0,21	0,21	0,18	8,69
885	0,53	0,36	0,37	0,59	2,34
	Kleur van de filtraten.				
891	licht geel	kleurloos	rood-bruin	licht geel	geel
700	licht geel	kleurloos	rood-geel	licht geel	geel
800	licht geel	nagenoeg kleurloos	iets rood-geel	stroogeel	stroogeel
825	kleurloos	kleurloos	kleurloos	kleurloos	kleurloos
885	licht geel	licht geel	geel	bruin-geel	geel

Tabel 5.

No. B	Waterstofexponent (pH) van de verschillende suspensies.					
	H_2O.	$CaCl_2$.	KCl.	KCNS.	K_2SO_4.	K-acetaat.
891	4,42	2,86	3,79	2,42	4,08	5,43
700	4,39	3,56	4,00	2,47	4,35	5,74
800	5,03	4,04	4,36	3,42	4,53	5,86
825	6,42	4,88	5,12	4,25	5,38	6,58
885	7,14	6,44	6,34	5,51	7,21	7,04

Tabel 6.

No. B	mgr. CaO op 100 gram droge stof				
	Opgenomen.	Uitgewisseld.			
	$CaCl_2$.	KCl.	KCNS.	K_2SO_4.	K-acetaat.
891	160,8	329,0	295,4	123,1	215,2
700	217,4	303,9	272,5	329,2	197,2
800	165,7	291,1	262,6	135,7	244,1
825	236,2	208,2	203,2	124,2	206,4
885	118,8	474,9	435,5	260,3	505,3
	Op 100 gr. droge stof werd gevonden mgr. Al_2O_3 + Fe_2O_3.				
891	22,9	18,5	10,0	22,5	4,0
700	13,2	2,1	Sp.	5,7	0
800	2,5	Sp.	Sp.	Sp.	0
825	0	0	0	0	0
885	0	0	0	0	0

Uit deze tabellen ziet men, dat K_2SO_4, behalve bij B 700, minder $K^{\cdot}$ tegen $Ca^{\cdot}$ uit den grond heeft uitgewisseld dan KCl. Maar K_2SO_4 wisselt daarentegen iets meer $K^{\cdot}$ tegen $H^{\cdot}$ uit dan KCl (tabel 4). Men zou dus verwachten, dat de waterstofexponent van de K_2SO_4-suspensies, vooral bij de gronden B 891 en B 700, lager zou zijn dan die van de KCl-suspensies. Dit is niet het geval, maar men moet bedenken, dat het gevormde HCl bij K_2SO_4 bij de gronden B 891 en B 700 iets meer aluminium en ijzer heeft opgelost dan bij KCl en daardoor bevatten de suspensies bij K_2SO_4 iets minder vrije H-ionen.

Bij B 885 is de waterstofexponent van de K_2SO_4-suspensie alkalischer dan die van de KCl-suspensie. B 885 is een zeer humusrijke grond. Waarschijnlijk heeft het K_2SO_4, gezien de kleur van

het filtraat, sterker op de humus ingewerkt dan het KCl, waardoor meer K-humaat gevormd is, waaraan de meer alkalische reactie van de K_2SO_4-suspensie is toe te schrijven.

KCNS wisselt iets minder $K^{\cdot}$ uit tegen $Ca^{\cdot}$ dan KCl, maar nagenoeg evenveel $K^{\cdot}$ tegen $H^{\cdot}$, behalve bij B 891, bij welken grond KCl meer $K^{\cdot}$ tegen $H^{\cdot}$ uitwisselt dan KCNS, wat ook zeer duidelijk blijkt uit de hoeveelheid $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ die gevormd is.

Waarom de waterstofexponent van de KCNS-suspensies zooveel kleiner is dan die van de KCl-suspensies, is niet duidelijk. Het meten van den waterstofexponent van de KCNS-suspensies had bovendien altijd het volgende eigenaardige verloop:

aflezing op de meetlat	nà	pH
219,0	¼ uur	2,99
231,0	½ „	3,42
229,0	1 „	3,35
223,5	1½ „	3,15
218,0	2 „	2,95

Men kan aannemen, dat na ¼ uur het evenwicht zich nog niet ingesteld heeft, maar dit pas na ½ uur het geval is. Bij langer waterstof doorleiden schijnen er dan omzettingen plaats te hebben, die den waterstofexponent weer doen dalen. Aan deze omzettingen kan de zeer zure reactie van de suspensies evenwel niet toegeschreven worden, want voor de berekening van den waterstofexponent van de suspensies heb ik steeds de hoogste aflezing op de meetlat, correspondeerende met de minst zure pH, genomen.

De hoeveelheid $Ca^{\cdot}$, die bij K-acetaat tegen $K^{\cdot}$ uitwisselt, is nu eens meer, dan weer minder dan de hoeveelheid $Ca^{\cdot}$, die bij KCl tegen $K^{\cdot}$ uitwisselt. Maar bij alle gronden wisselt K-acetaat meer $K^{\cdot}$ uit tegen $H^{\cdot}$ dan alle andere zouten, zooals ook te verwachten was. De waterstofexponent van de K-acetaat-suspensies is daarentegen natuurlijk veel hooger dan die van de suspensies van de andere zouten wegens de geringe dissociatie van het gevormde azijnzuur, welke dissociatie bovendien nog teruggedrongen is door de aanwezigheid van acetaten. Bij B 891 is het gevormde azijnzuur zelfs zoo geconcentreerd, dat een beetje $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ er door opgelost is.

$CaCl_2$ wisselt meer $Ca^{\cdot}$ tegen $H^{\cdot}$ uit dan KCl $K^{\cdot}$ tegen $H^{\cdot}$. Toch kan het opnemen van kalk door den grond bij behandeling met $CaCl_2$ niet alleen toegeschreven worden aan een uitwisseling van $Ca^{\cdot}$ tegen $H^{\cdot}$. Immers bij B 825 wordt zeer veel kalk door den grond opgenomen, terwijl slechts zeer weinig waterstof aan de oplossing door den grond wordt afgestaan. B 891 neemt evenveel kalk op als B 800, maar B 891 geeft veel meer waterstof aan de oplossing af dan B 800. Men moet hier in het oog houden, dat er ook een uitwisseling plaats heeft van $Ca^{\cdot}$ tegen $Mg^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ en $Na^{\cdot}$.

Uit alle onderzoekingen omtrent de inwerking van oplossingen van neutrale zouten op den bodem blijkt ten duidelijkste het groote verschil in de inwerking van de verschillende zoutoplossingen op den bodem en bij bemesting met kunstmeststoffen zal met dit verschil terdege rekening gehouden moeten worden.

Aan den eenen kant wijzen de waargenomen verschijnselen, wanneer gronden met oplossingen van neutrale zouten behandeld worden, op een chemische reactie (de aequivalente uitwisseling van de kationen, het verloop van de reactie als een meer of minder gedissocieerde stof ontstaat), aan den anderen kant op adsorptieverschijnselen (de evenwichtstoestand wordt weergegeven door de adsorptie-isotherm, de inwerking van de verschillende zouten met eenzelfde kation of anion). Ook staat het wel zonder twijfel vast, dat er een reactie plaats heeft tusschen vrije ionen uit de oplossing en adsorptief gebonden ionen uit den grond.

Op grond van deze feiten zouden de bestaande opvattingen omtrent de inwerking van oplossingen van neutrale zouten op gronden met elkaar in overeenstemming te brengen zijn, wanneer de adsorptie opgevat werd als een chemische reactie tusschen vrije ionen eenerzijds en adsorptief gebonden ionen anderzijds, waarbij onder adsorptief gebonden verstaan moet worden, zich op de oppervlakte der kolloïde deeltjes bevindend, praktisch niet met water uit te wasschen en in staat tegen andere ionen van gelijke elektrische lading uit te wisselen.

Een dergelijke opvatting omtrent de adsorptie bij gronden had ook Way (27). Deze onderzoeker zag in de adsorptie eenvoudig een chemische werking, een omwisseling tusschen twee metalen, waarvan de één slechts in opgelosten toestand voorkomt.

HOOFDSTUK IV.

De onderzoekingen van Kappen.

In een verhandeling schrijven Lemmermann en Fresenius (32): „Es ist hauptsächlich das Verdienst Kappens durch systematische Untersuchungen saurer Mineralböden die eigentlichen Ursachen der sauren Reaktion dieser Böden festgestellt zu haben". Op grond van deze uitspraak is het toch zeker wel van belang de uitgebreide onderzoekingen van Kappen eens nader te beschouwen.

Kappen (33) onderscheidt in verband met zijn onderzoekingen drie vormen van bodemaciditeit. De eerste vorm, de aktive aciditeit, wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van vrije zuren en zure zouten in den bodem. Bij behandelen van den grond met water gaan deze zuren en zure zouten daarin over en kunnen in het waterig filtraat bepaald worden.

De tweede vorm van bodemaciditeit, door Kappen „Austauschazidität" genoemd, neemt men waar bij de behandeling van grond met oplossingen van echte neutrale zouten. Zij berust op de uit-

wisseling van de kationen van de neutrale zouten tegen aluminium- en ijzerionen uit den grond.

De derde vorm ten slotte, de zoogenaamde „hydrolytische Azidität" volgens Kappen, komt te voorschijn bij de behandeling van grond met oplossingen van zouten van sterke basen met zwakke zuren. Dergelijke zouten zijn in waterige oplossing gedeeltelijk hydrolytisch gesplitst. Door de kolloïde bestanddeelen uit den grond wordt een gedeelte van de hydrolytisch gevormde basen geadsorbeerd (zonder ionenuitwisseling), waarbij een overeenkomstige hoeveelheid zuur vrijgemaakt wordt. Dit herhaalt zich, totdat een evenwichtstoestand is bereikt.

Uit het voorafgaande is, meen ik, duidelijk genoeg gebleken, dat bij behandeling van grond met oplossingen van echte neutrale zouten niet in de eerste plaats aluminium- en ijzerzouten gevormd worden door uitwisseling van de kationen van de neutrale zouten tegen aluminium- en ijzerionen uit den grond. Wel heeft er een uitwisseling van de kationen van de neutrale zouten plaats, maar tegen adsorptief gebonden waterstofionen uit den grond, waarbij de overeenkomstige minerale zuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) in vrijheid komen. Wanneer de concentratie van deze zuren zeer groot wordt, kunnen zij op het aluminium en ijzer uit den grond inwerken en hiervan iets oplossen en in dit geval zal in het filtraat van de zoutoplossing na inwerking op den grond aluminium en ijzer gevonden worden. De concentratie van het zuur, dat ontstaat, is afhankelijk van de hoeveelheid adsorptief gebonden waterstofionen, en dus ook van de hoeveelheid grond, waarop de zoutoplossing inwerkt.

Daar bij de inwerking van een oplossing van een neutraal zout op den grond een uitwisseling plaats heeft van het kation van het neutrale zout tegen de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond, ten gevolge van welke uitwisseling de zoutoplossing zuur wordt, zou deze vorm van aciditeit „Austauschazidität" genoemd kunnen worden.

Om aan te toonen dat bij de behandeling van veengronden met een oplossing van kaliumchloride geen vrij zoutzuur gevormd wordt, dat het aluminium oplost, welk aluminium bij neutralisatie van het kaliumchloride-filtraat gevonden wordt, heeft Kappen (10) de volgende proef gedaan.

Een bepaalde hoeveelheid veengrond behandelde hij met een oplossing van KCl en titreerde 100 c.cM. van dit filtraat met een $NaOH$-oplossing. Hierbij ontstond een flink neerslag van hoofdzakelijk aluminiumhydroxyde. Wanneer de geheele hoeveelheid zuur, die met de verbruikte hoeveelheid loog correspondeerde, eerst in vrijen toestand was geweest en dit vrije zuur had daarna het aluminium opgelost, dan zou volgens Kappen bij directe inwerking van zoutzuur van dezelfde concentratie vrijwel dezelfde hoeveelheid aluminium uit den veengrond opgelost moeten worden. Liet hij zoutzuur van een zoodanige concentratie en zelfs zoutzuur,

dat nog eenmaal zoo geconcentreerd was, op dezen grond inwerken, dan bleek, dat zoutzuur van deze sterkte niet in staat was om maar een spoor aluminium of ijzer uit den veengrond op te lossen.

In verband met de opgestelde vergelijking is dit duidelijk. In het eerste geval heeft de volgende reactie plaats gehad:

$$\text{grond}\left\{\begin{matrix} H^{\cdot} \\ Ca^{\cdot\cdot} \end{matrix}\right. + KCl \rightleftarrows \text{grond}\left\{\begin{matrix} K^{\cdot} \\ H^{\cdot} \\ Ca^{\cdot\cdot} \end{matrix}\right. + KCl + CaCl_2 + HCl$$

Neemt men aan, dat de gebruikte veengrond zeer veel adsorptief gebonden H-ionen bevat heeft, dan moet er ook een groote hoeveelheid zoutzuur gevormd zijn. Dit zoutzuur kon ten gevolge van den evenwichtstoestand niet op de adsorptief gebonden Ca- (resp. Mg-, K-, Na-) ionen uit den grond inwerken. Daar het echter zeer geconcentreerd was, heeft het op de aluminium- en ijzerverbindingen uit den grond ingewerkt en hiervan iets opgelost.

Bij inwerking van dezelfde hoeveelheid zoutzuur op den veengrond heeft deze reactie plaats:

$$\text{grond}\left\{\begin{matrix} H^{\cdot} \\ Ca^{\cdot\cdot} \\ Ca^{\cdot\cdot} \end{matrix}\right. + HCl \rightleftarrows \text{grond}\left\{\begin{matrix} H^{\cdot} \\ H^{\cdot} \\ Ca^{\cdot\cdot} \end{matrix}\right. + CaCl_2$$

d.w.z. het zoutzuur is van zoodanige sterkte, dat het slechts op de adsorptief gebonden Ca- (resp. Mg-, K-, Na-) ionen uit den grond inwerkt en deze gedeeltelijk aan den grond onttrekt.

Kappen (9) heeft ook nagegaan of een ten opzichte van lakmoespapier neutraal reageerende grond onder invloed van aluminium- en ijzerzouten zuur werd. Daartoe liet hij een bepaalde hoeveelheid van een neutralen grond een uur lang onder schudden in aanraking met $^1/_{10}$ molekulaire oplossingen van de chloriden, sulfaten en nitraten van aluminium en ijzer. Nadat de grond bezonken was, werden de oplossingen afgeheveld en zoo lang door gedistilleerd water vervangen, totdat de zuuranionen van de gebruikte zouten volkomen uit den grond uitgewasschen waren. Nadat het laatste waschwater afgeheveld was, werd de grond met een oplossing van KCl gedurende een uur geschud. De KCl-oplossing werd afgefiltreerd en een bepaalde hoeveelheid hiervan getitreerd met 0,1 N loog. Deze filtraten verbruikten een aanzienlijke hoeveelheid loog voor de neutralisatie en daarbij ontstond een flink neerslag van aluminium- of ijzerhydroxyde. Op grond hiervan zegt Kappen:

„Die Behandlung des neutralen Tons mit den verschiedenen Al- und Fe-Salzen hat also überall dem Ton die charakteristische Eigenschaft der stark sauren Böden verliehen, die mit ihm in Berührung kommende neutrale Kaliumchloridlösung sauer reagierend zu machen".

Werd de neutrale grond op dezelfde wijze met suspensies van ijzerhydroxyde en aluminiumhydroxyde behandeld en daarna met een oplossing van KCl, dan waren de KCl-filtraten niet zuur en ontstond er geen neerslag van aluminium- en ijzerhydroxyde bij toevoeging van loog.

In dit verband moet ik wijzen op een onderzoek van Hissink (34).

Hissink heeft zeer fijn gepoederd calciumpermutiet eenigen tijd geschud met verdunde oplossingen van ijzerchloride. Bij filtratie liepen de vloeistoffen onmiddellijk volkomen kleurloos en helder door en bevatten geen spoor ijzer meer. De filtraten reageerden sterk op chloor en kalk en waren praktisch neutraal.

Volgens **Hissink** zal in eerste instantie hier wel de gewone omwisseling van ferri-ionen uit de oplossing tegen Ca-ionen uit de permutiet in aequivalente verhouding plaats gevonden hebben. Werd evenwel de ijzerhoudende permutiet door uitwasschen met water van $CaCl_2$ bevrijd en vervolgens met verschillende oplossingen (NH_4Cl, KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) bij gewone temperatuur en in de warmte uitgeloogd, dan ging hierbij geen spoor ijzer in oplossing. De ijzerhoudende permutiet bevatte het ijzer dus niet in den uitwisselbaren of adsorptief gebonden vorm. De kleur van de vloeistof en van de gevormde ijzerhoudende permutiet deden vermoeden, dat zich ijzerhydroxyde in meer of minder fijn verdeelden toestand gevormd had.

Dezelfde verschijnselen werden waargenomen bij behandeling van natrium- en kaliumpermutiet met oplossingen van ijzerchloride.

Het gevolg van deze omzetting tusschen calciumpermutiet en ijzerchloride was, dat de ontstane ijzerhoudende permutiet minder adsorptief gebonden kalk bevatte dan de oorspronkelijke calciumpermutiet. Daartegenover stond, dat de ijzerhoudende permutiet meer base (NaOH) kon binden dan de oorspronkelijke calciumpermutiet. De vrije adsorptie was dus door de omzetting toegenomen. Of deze vermeerderde vrije adsorptie aequivalent was aan de verdwenen hoeveelheid kalk of dat het bijgekomen ijzerhydroxyde het adsorptievermogen nog extra had doen stijgen, is niet nagegaan.

Vat men de vrije adsorptie op als een omwisseling van adsorptief gebonden H-ionen tegen andere kationen (blz. 177), dan moet de Ca-permutiet door de behandeling met een oplossing van ijzerchloride adsorptief gebonden H-ionen gekregen hebben. Hetzelfde verschijnsel zal zich wel voordoen, wanneer een grond met een oplossing van ijzerchloride wordt behandeld. De door den grond opgenomen ijzerionen zullen ook wel niet in den adsorptief gebonden vorm daarin voorkomen, maar de grond zal rijker aan adsorptief gebonden H-ionen geworden zijn. Wordt nu een dergelijke grond, na goed uitgewasschen te zijn, met een oplossing van KCl in aanraking gebracht, dan zal er in die oplossing een zeer groote hoeveelheid zoutzuur gevormd worden en dit zoutzuur

zal op het ijzer uit den grond inwerken en een gedeelte er van oplossen. Aldus is het te verklaren, dat Kappen bij neutralisatie van zijn KCl-filtraat een aanzienlijke hoeveelheid ijzer vond neergeslagen. Als men aanneemt, dat de door den grond opgenomen ijzer-ionen niet in den adsorptief gebonden vorm in den grond kunnen voorkomen, hetgeen volgens het onderzoek van Hissink zeer waarschijnlijk is, dan is de opvatting van Kappen, dat de K-ionen van de KCl-oplossing tegen de door den grond opgenomen Fe-ionen zouden uitwisselen, niet juist.

Natuurlijk vond Hissink bij het uitloogen van de ijzerhoudende permutiet met verschillende zoutoplossingen in de uitgeloogde vloeistof geen ijzer, daar het gevormde zoutzuur dadelijk weggevoerd werd en dus geen gelegenheid had om op het ijzer in te werken. Jammer dat bij deze proeven niet nagegaan is of de uitgeloogde vloeistof inderdaad zuur reageerde.

Bij de proeven van Kappen bleef het gevormde zoutzuur met den ijzerhoudenden grond in aanraking.

Zooals uit tabel 6, blz. 183 blijkt, is na behandeling van B 891 met een oplossing van K-acetaat in het filtraat van deze oplossing een weinig aluminium en ijzer gevonden. Ook Conner (35) vond bij behandeling van zure gronden en zuur silikaat met oplossingen van acetaten bij titratie van de filtraten dezer oplossingen met loog steeds een neerslag van aluminium en ijzer. Eveneens vonden Ōsugi en Uetsuki (25) bij behandeling van zure minerale gronden uit Japan met 0,1 N kalium-acetaat-oplossing vrij aanzienlijke hoeveelheden aluminium in de filtraten van deze oplossing. Bij behandeling van deze gronden met 0,1 N KCl-oplossing was de hoeveelheid aluminium, die in de filtraten gevonden werd, 10 à 20 maal grooter.

De veronderstelling van Kappen dat bij de behandeling van zure gronden met oplossingen van acetaten een anderen vorm van bodemaciditeit, door hem „hydrolytische Azidität" genoemd, optreedt, is bij bovenstaande gevallen niet juist. Ook in deze gevallen zou volgens Kappen een kleine hoeveelheid kation uit de acetaat-oplossing tegen Al-ionen uit den grond uitgewisseld moeten zijn en ook hier zou men te doen hebben met een „Austauschazidität".

Ook bij de behandeling van gronden met oplossingen van acetaten of in het algemeen van hydrolytisch splitsbare zouten zal men, evenals bij de behandeling van gronden met oplossingen van echte neutrale zouten, een uitwisseling van de kationen dezer zouten tegen de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond moeten aannemen. Bij deze behandeling zal een zwak, dus weinig gedissocieerd zuur gevormd worden en daardoor zal volgens de opgestelde vergelijking de uitwisseling van kation en waterstofion veel verder verloopen, er zal dus veel meer zuur gevormd worden dan bij de behandeling met oplossingen van echte neutrale zouten, waarbij een sterk gedissocieerd zuur ontstaat.

De beide vormen van bodemaciditeit, de „Austauschazidität" en de „hydrolytische Azidität" volgens Kappen, zijn dus beide onder één vorm samen te vatten en wel een „Austauschazidität", die berust op de uitwisseling van de kationen van de zouten tegen de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond.

Kappen heeft den zuurgraad van de gronden, die hij onderzocht heeft (zie blz. 164), ook langs potentiometrischen weg bepaald. Daartoe werd 100 gram grond met 200 c.cM. versch gedistilleerd water gedurende een uur in een schudapparaat geschud, door een vouwfilter gefiltreerd en de waterstofionenconcentratie van deze filtraten gemeten. Uit de resultaten van deze metingen blijkt, dat de waterige extrakten van de ten opzichte van lakmoespapier sterk zure gronden volgens de electrometrische methode slechts een pH-waarde van 6,07 tot 6,62 hadden. De ten opzichte van lakmoespapier duidelijk zure gronden hadden een pH-waarde van 6,80—6,96 en bij de neutrale gronden was deze waarde 7,12—7,82.

In plaats van het waterige extrakt heeft Kappen ook éénmaal de bodemsuspensie, nadat hij de snel bezinkende grovere deeltjes zich had laten afzetten, ter bepaling van de pH-waarde genomen. Bij het zuurste grondmonster vond hij voor de bodemsuspensie een pH-waarde, die veel lager was dan die voor het waterige extrakt van dat monster. De pH-waarden voor de suspensies der andere, minder zure grondmonsters waren ongeveer gelijk aan die der waterige extrakten (zij waren iets lager). Werden de gebruikte grondsuspensies gefiltreerd en de pH-waarden van deze filtraten bepaald, dan vond hij hiervoor weer dezelfde waarden als voor de extrakten der oorspronkelijke monsters. Over dit feit laat Kappen zich als volgt uit: „Die Erniedrigung des Wasserstoffexponenten ist nicht auf die Abgabe von mehr Wasserstoffionen an die Lösung zurückzuführen, sondern auf Einflüsse, die an den festen Boden selbst gebunden sind. Worin sie bestehen, darüber lässt sich keine Auskunft geben, möglich dürfte es aber sein, dass es sich hier um elektrische Einflüsse des festen Bodens handelt, denn jede Oberfläche ist ja der Sitz von elektrischen Kräften. Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass die Gegenwart festen Bodens die Resultate der elektrometrischen Messung fälschen kann, und da diese Gefahr bei Verwendung grösserer Bodenmengen vorauszichtlich nicht geringer wird, so wurde auf die Anwendung dieser Modifikation, deren Berechtigung durch Versuche nicht belegt worden ist, verzichtet" (zie blz. 195).

Volgens Kappen zouden de bovengronden niet in staat zijn met een oplossing van kaliumchloride te reageeren d.w.z. bij behandeling met een dergelijke oplossing deze zuur te maken. Bijna uitsluitend ondergronden en gronden die niet in kultuur gebracht zijn, zouden hiertoe in staat zijn. Uit de tabellen 1 en 2

blijkt, dat deze opvatting niet juist is, daar ik op één uitzondering na (B 825) met bovengronden en met in kultuur gebrachte gronden gewerkt heb.

HOOFDSTUK V.

Het ontstaan van de adsorptief gebonden waterstoflonen in den bodem.

Deze vraag moet nu nog besproken worden: hoe ontstaan de adsorptief gebonden waterstofionen in den bodem?

Wascht men gronden met een verdund zuur uit en daarna met water, totdat in het waschwater het anion van het gebruikte zuur niet meer aan te toonen is; behandelt men deze gronden vervolgens met een oplossing van een neutraal zout, dan zullen zij meer base uit de zoutoplossing opnemen en meer zuur in de zoutoplossing doen ontstaan dan de oorspronkelijke gronden.

Verdunde zuren schijnen in de eerste plaats de adsorptief gebonden Ca- (resp. Mg-, K-, Na-) ionen aan den grond te onttrekken. In de plaats van deze ionen komen dan adsorptief gebonden waterstofionen. Deze adsorptief gebonden H-ionen maken, dat een met een verdund zuur behandelde grond bij behandeling met oplossingen van neutrale zouten, meer basen uit deze zoutoplossingen opneemt en deze zoutoplossingen zuurder maakt dan de niet met zuur behandelde grond.

Volgens onderzoekingen van Harris (13) maakt het nagenoeg geen verschil met welk zuur ($^1/_{20}$ N H_2SO_4, HCl, oxaalzuur, azijnzuur) een grond behandeld wordt, er worden nagenoeg evenveel basen aan den grond onttrokken. De organische zuren zouden iets minder basen aan den grond onttrekken. Om den invloed van de concentratie van het zuur op het onttrekken van basen aan den grond na te gaan heeft Harris een grond met $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{40}$, $^1/_{80}$ N oplossingen van H_2SO_4 behandeld. Nadat de grond met de verschillende zuuroplossingen behandeld was, werd hij goed uitgewasschen en vervolgens in aanraking gebracht met een normaal oplossing van KNO_3. In alle gevallen was voor de neutralisatie van een bepaalde hoeveelheid van de KNO_3-filtraten nagenoeg evenveel loog noodig. De verschillende zuuroplossingen hadden dus alle even sterk op den grond ingewerkt.

Wanneer een grond bij behandeling met een zuur een gedeelte van dit zuur geadsorbeerd houdt en wel in een onoplosbaren vorm, om dit zuur bij behandeling met een oplossing van een neutraal zout weer af te geven, dan moet de geadsorbeerde hoeveelheid zuur afhankelijk zijn van de concentratie van het zuur, waarmee die grond behandeld is. Aangezien blijkt, dat dit niet het geval is, verwerpt Harris deze opvatting (zie blz. 166).

Daikuhara (8) heeft een paar gronden met 2 procentige oplossingen van verschillende zuren behandeld. 200 gram grond werden met 1000 c.cM. van de zuren drie dagen lang in aanraking gelaten, daarna gefiltreerd, goed uitgewasschen, gedroogd

en vervolgens met een oplossing van KCl behandeld. Door titratie werd de hoeveelheid zuur, die door behandeling van den grond met de KCl-oplossing in deze oplossing gevormd was, bepaald. Na behandeling van den grond met oxaalzuur, werd de geringste hoeveelheid zuur in de KCl-oplossing gevonden, met azijnzuur iets meer en met mierenzuur het meeste. Deze laatste hoeveelheid was ongeveer gelijk aan die, welke bij de met zoutzuur en zwavelzuur behandelde gronden gevonden werd.

Uit de analyse-resultaten van de extrakten van deze gronden met de verschillende zuren bleek, dat de zuren naar verhouding het sterkst op de basen van de gronden hadden ingewerkt. Het oxaalzuur had het minst op de basen ingewerkt, maar had daarentegen de grootste hoeveelheid SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 uit den grond opgelost, zelfs meer dan de beide mineralen zuren. In verband hiermede is het begrijpelijk, dat de grond na behandeling met oxaalzuur zoo weinig zuur in de KCl-oplossing gevormd heeft. Het oxaalzuur heeft weinig adsorptief gebonden basen door adsorptief gebonden H-ionen vervangen, terwijl het bovendien een groot gedeelte van den zetel der adsorptief gebonden H-ionen heeft opgelost.

Wordt een grond met veel geconcentreerd zuur b.v. zoutzuur gekookt, dan worden, zooals van Bemmelen (36) reeds aangetoond heeft, niet alleen de adsorptief gebonden Ca- (resp. Mg-, K-, Na-) ionen aangetast, maar ook de kolloïde deeltjes (vermoedelijk ijzer-aluminium-silikaten), die den zetel van de adsorptief gebonden ionen zijn. Daardoor zal het aantal van deze kolloïde deeltjes verminderen en dit heeft ten gevolge, dat de grond minder adsorptief gebonden ionen, en dus ook minder adsorptief gebonden H-ionen, zal bevatten. Een dergelijke grond zal natuurlijk na goed uitgewasschen te zijn minder basen kunnen opnemen en bij behandeling met oplossingen van neutrale zouten deze minder zuur maken.

In dit verband wil ik even wijzen op een onderzoek van Ōsugi in Morioka (Japan), dat ik bij Daikuhara zonder literatuuropgave vond aangehaald.

Ōsugi heeft eenige zure gronden met zoutzuuroplossingen van verschillende concentratie behandeld. 20 gram luchtdroge grond werden na de inwerking van de HCl-oplossingen uitgewasschen, gedroogd en met 50 c.cM. 1 normaal KCl-oplossing behandeld. Na 5 dagen werd de bovenstaande vloeistof met $^1/_{10}$ N NaOH getitreerd. Daarbij werden de volgende c.cM. loog verbruikt:

	I.	II.	III.
oorspronkelijke grond	4,9	3,4	3,6
behandeld met 1 pct. HCl (koud) . . .	6,6	8,7	10,6
„ „ 5 „ HCl (koud) . . .	11,1	13,0	9,2
„ „ 5 „ HCl (warm) . . .	12,0	12,3	8,6
„ „ 10 „ HCl (warm) . . .	6,9	6,4	4,1
geconcentreerde HCl (warm)	3,8	3,3	1,8

Door behandeling met verdund zuur is de grond dus rijker, door behandeling met sterk zuur armer aan adsorptief gebonden H-ionen geworden.

Osugi en Uetsuki (25) hebben waargenomen, dat hoe verder de verweering van gesteenten voortgaat, des te meer voornamelijk de basen oplossen en verdwijnen. Aan den anderen kant neemt de hoeveelheid zuur, die bij behandeling met een oplossing van een neutraal zout in deze oplossing gevormd wordt (dus de hoeveelheid adsorptief gebonden H-ionen) en het vermogen om basen te adsorbeeren, des te meer toe.

In de natuur zullen dus ook zure oplossingen, die op den bodem inwerken, aan dezen de basen, en onder deze basen voornamelijk de kalk, onttrekken. In de plaats van deze basen treden dan waterstofionen.

Onder deze zure oplossingen zullen het koolzuurhoudende bodemwater en de zure humusoplossingen wel de voornaamste plaats innemen.

De minerale gronden die Kappen onderzocht heeft, lagen bijna alle onder een bedekking van zure humus. De uit de zure humus in den daaronder liggenden grond wegzakkende zure oplossing zal aan deze gronden de adsorptief gebonden basen wel onttrokken hebben. In de plaats daarvan zullen adsorptief gebonden H-ionen gekomen zijn, die aan deze gronden een meer of minder sterk zuur karakter gegeven hebben.

In het algemeen zullen alle oorzaken die de kolloïde klei-humusdeeltjes rijker aan adsorptief gebonden H-ionen maken, den grond minder alkalisch of zuurder maken en dit zal in hoofdzaak gepaard gaan met een onttrekking van adsorptief gebonden Ca-ionen aan deze deeltjes, dus met een ontkalking van den bodem.

HOOFDSTUK VI.

Eenige opmerkingen.

De opvatting dat de kolloïde klei-humus-deeltjes adsorptief gebonden H-ionen bevatten, geeft tot enkele opmerkingen aanleiding.

De oudste methode om de reactie van den grond te bepalen is het onderzoek met lakmoespapier (37). Daartoe moet men het lakmoespapier met den grond, die met water goed nat gemaakt is, in aanraking brengen. Men brengt het lakmoespapier dus feitelijk in aanraking met de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond. Het zal nu van het aantal adsorptief gebonden H-ionen afhangen, welke reactie het lakmoespapier zal aantoonen. Wascht men een grond, die ten opzichte van lakmoespapier zuur reageert, herhaaldelijk met water uit, dan reageert het waschwater, wanneer die grond tenminste geen vrij zuur bevat, niet of nagenoeg niet zuur

ten opzichte van lakmoespapier. Na herhaaldelijk uitwasschen met water zal de grond zelf toch zuur ten opzichte van lakmoespapier blijven reageeren. De adsorptief gebonden H-ionen schijnen dus praktisch niet met water uit te wasschen te zijn.

Over het feit dat lakmoespapier niet met het waterig extrakt van gronden, maar wel met de gronden zelf reageert, schrijft Harris: „It this effect (dat lakmoespapier met den grond in aanraking daarmede reageert) is due to the presence of the hydrogen ion, we must assume that the hydrogen ions are held in some mysterious way to the soil particles themselves and are not free, to migrate through the solution in the usual manner. If we cannot assume that the hydrogen ions are bound in this manner by the soil particles, then it is necessary to assume that the reddening of the litmus is due to something other than the hydrogen ions. in which case this something cannot be a true acid".

De adsorptief gebonden vorm is dus „the mysterious way", waarop de waterstofionen door de gronddeeltjes gebonden zijn.

Om de reactie van den grond te bepalen schudden Baumann en Gully (38) den grond met een oplossing van joodkalium en kaliumjodaat, filtreeren en voegen bij het filtraat stijfseloplossing. Is de grond zuur, dan heeft er blauwkleuring plaats.

De reactie die zich hier afspeelt, kan men nu zoo verklaren, dat de K-ionen van het kaliumjodide en kaliumjodaat met de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond tegen elkaar uitwisselen. Door deze uitwisseling ontstaat $HJ + HJO_3$, waaruit weer vrij jodium gevormd wordt.

König en Hasenbäumer (21) vonden, dat het waterig filtraat van een grond, die volgens de jood-methode zeer zuur was, met deze methode niet de minste reactie vertoonde. Volgens bovenstaande opvatting van de reactie, die zich bij de jood-methode afspeelt, is dit begrijpelijk. De adsorptief gebonden H-ionen, waartegen de K-ionen van het kaliumjodide en kaliumjodaat uitwisselen, gaan niet in het waterig filtraat over.

Deze qualitative methode van Baumann en Gully ter bepaling van den zuurgraad van den grond is later door Stutzer (39) in een quantitative omgewerkt. Het afgescheiden jodium werd met een oplossing van thiosulfaat getitreerd.

Lemmermann en Fresenius (40) hebben aangetoond, dat deze quantitative methode tot foutieve resultaten aanleiding geeft, daar het afgescheiden jodium weer gedeeltelijk door de bodembestanddeelen geadsorbeerd wordt. Genoemde onderzoekers drukken zich hierover aldus uit: „Bei zwei Böden die gleichen Säuregrad besitzen, aber verschiedenen Gehalt an adsorbierenden Bestandteilen (Humus, Eisen, Ton), werden also bei der Prüfung nach der Jodmethode verschiedene Aciditätswerte resultieren müssen".

Om het adsorbeeren van het afgescheiden jodium te voorkomen

zou men deze methode aldus kunnen veranderen. Men schudt den grond alleen met een oplossing van joodkalium. De K-ionen uit deze oplossing zullen dan met de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond omwisselen, waardoor HJ gevormd wordt. Men filtreert nu en voegt aan dit filtraat, dat dus slechts HJ bevat, een weinig KJO_3 en daarna stijfseloplossing toe. Ook nu zal er vrij jodium afgescheiden worden, maar de bodembestanddeelen, die dit jodium zouden kunnen adsorbeeren, zijn niet meer aanwezig. Voorloopige proeven hebben aangetoond, dat met deze gewijzigde jood-methode de bepaling van den zuurgraad van den grond betere overeenstemming geeft met de pH-waarden langs potentiometrischen weg verkregen, dan volgens de oorspronkelijke methode.

Neemt men aan, dat de grond adsorptief gebonden H-ionen bevat, welke H-ionen bij behandelen van den grond met water nagenoeg niet in het water overgaan, dan moet men ook aannemen, dat er bij een grondsuspensie een potentiaalverschil tusschen de gronddeeltjes en de vloeistof bestaat. Dit potentiaalverschil meet men niet, wanneer men den waterstofexponent van het waterige extrakt van den grond bepaalt. Daar de adsorptief gebonden H-ionen den grond gedeeltelijk zijn zuur karakter verleenen, zal men om den juisten zuurgraad van den grond te kennen, dit potentiaalverschil ook moeten bepalen. Daarom is steeds de waterstofexponent van de bodemsuspensie bepaald (41). Voor den waterstofexponent van een waterig extract en van een waterige suspensie van den grond zal men dus verschillende waarden moeten vinden. Inderdaad vond K a p p e n verschil tusschen deze beide pH-waarden en om deze reden heeft hij het meten van den waterstofexponent van grondsuspensies verworpen (zie blz. 190). Ook A b e r s o n (42) schijnt reeds waargenomen te hebben, dat een grondsuspensie een andere pH-waarde geeft dan een waterig extrakt van den grond.

Zelf heb ik dit ook meermalen geconstateerd. Van verschillende gronden heb ik 22,5 gram luchtdrogen grond met 225 c.cM. gedistilleerd water gedurende een week in aanraking gelaten. Grond en water werden in dien tijd herhaaldelijk met de hand geschud. Van deze grondsuspensies werd een gedeelte gebruikt ter bepaling van den waterstofexponent; de rest filtreerde ik door bougies en bepaalde van deze filtraten eveneens langs potentiometrischen weg de pH-waarden.

De volgende pH-waarden werden voor de verschillende gronden gevonden:

grondsuspensie	grondextrakt
7,59	7,74
7,11	7,34
5,54	6,20
6,09	7,39
7,09	7,52

De pH-waarden van de extrakten zijn, zooals te verwachten was,

iets alkalischer. Bij de extrakten is immers het potentiaalverschil gronddeeltjes-vloeistof niet bepaald.

Hetzelfde verschijnsel namen König en Hasenbäumer (21) waar. Voor den waterstofexponent van het waterige filtraat van 30 gram grond, die met 100 c.cM. water één uur geschud waren, vonden zij langs potentiometrischen weg 5,36 en voor dien van de grondsuspensie 4,12.

Liet ik bovenstaande gronden slechts twee uur met het water in aanraking, in welken tijd grond en water slechts éénmaal met de hand geschud werden, dan vond ik voor de suspensies en de extrakten langs potentiometrischen weg de volgende pH-waarden:

grondsuspensie	grondextrakt
6,73	5,93
6,39	5,89
4,50	5,18
5,19	5,12
6,53	5,68

De pH-waarden van de grondsuspensies zijn allemaal meer naar den zuren kant, dan die gevonden werden, wanneer grond en water een week met elkaar in aanraking geweest waren. Vermoedelijk is dit verschil hieraan toe te schrijven, dat bij deze bepalingen luchtdroge grond gebruikt is. Door het drogen van den grond hebben in den grond verschillende veranderingen plaats (indrogen van gels) en deze veranderingen zullen bij toevoeging van water aan den gedroogden grond zich niet zoo spoedig herstellen. Bovendien is na twee uur misschien nog niet alles, wat uit den grond kan oplossen, in oplossing gegaan. Dit laatste is misschien ook de oorzaak van de zeer lage pH-waarden, die voor de grondextrakten na twee uur gevonden werden. Elektrolyt-arme vloeistoffen toch zijn potentiometrisch zoo goed als niet te meten. Misschien is bij deze extrakten ook het koolzuur uit de lucht, dat bij de filtratie door de bougies in de vloeistoffen gekomen is, van invloed op de metingen geweest.

Om den zuurgraad van den grond te bepalen zijn twee methoden in gebruik (43), n.l.:

de potentiometrische en
de kolorimetrische.

De kolorimetrische methode berust hierop, dat men aan een extrakt van den grond een bepaalde kleurstof toevoegt, waarvan de kleur afhankelijk is van het aantal waterstofionen in de oplossing, waarmede die kleurstof samengebracht wordt. De kleur, die het bodemextrakt met deze kleurstof aanneemt, vergelijkt men met de kleur, die verschillende oplossingen van bekende pH-waarden met haar vertoonen. Het bodemextrakt en de oplossing,

die met de gebruikte kleurstof dezelfde kleur heeft als het bodemextrakt, hebben denzelfden waterstofexponent.

Een waterig extrakt van den grond is voor deze methode niet te gebruiken, omdat, wanneer de grond geen vrij zuur bevat, er nagenoeg geen waterstofionen uit den grond in het water overgaan. Daarom behandelt men gewoonlijk den grond met zoutoplossingen en voegt aan de filtraten hiervan de kleurstof toe.

Daar het nu gebleken is, dat de hoeveelheid zuur, die bij behandeling van den grond met een zoutoplossing in die oplossing gevormd wordt, afhankelijk is 1°. van het gebruikte zout, 2°. van de concentratie van de zoutoplossing en 3°. van de hoeveelheid grond die genomen wordt, is het duidelijk, dat de pH-waarde, die men kolorimetrisch voor het filtraat van de zoutoplossing en dus voor den grond vindt, van genoemde factoren afhankelijk zal zijn en dus niet den juisten zuurgraad van den grond zal weergeven.

De eenigste methode om den juisten zuurgraad van den grond te bepalen is de potentiometrische, waarbij men gebruikt maakt van een grondsuspensie.

Men zal nu moeten nagaan van welke factoren deze methode afhankelijk is om op deze wijze te komen tot een methode, die zoo nauwkeurig mogelijk den zuurgraad van den grond leert kennen. Voorloopige proeven hebben reeds aangetoond, dat het van zeer groot belang is in welken toestand men den grond gebruikt, in natuurvochtigen toestand of luchtdroog. Bovendien zal nagegaan moeten worden de invloed, dien de verhouding grond-water en dien de tijd gedurende welken de grond met het water in aanraking gelaten wordt, op den waterstofexponent hebben. De variaties, die men bij deze methode kan aanbrengen, zijn zoo vele, dat zij een nauwkeurig onderzoek van alle factoren, waarvan de methode afhankelijk is, zeer gewenscht maken.

Uit het bovenstaande blijkt wel, dat de potentiometrische methode ter bepaling van den zuurgraad van den grond alleen in handen kan gegeven worden van hen, die volkomen met die methode vertrouwd zijn.

Zoolang men nog niet beschikt over een internationaal vastgestelde werkwijze voor de bepaling van den zuurgraad van den grond, zal het in elk geval noodig zijn, dat iedere onderzoeker bij zijn cijfermateriaal nauwkeurig opgeeft, op welke wijze het verkregen is.

Ten slotte rust op mij de aangename plicht Dr. Hissink dank te zeggen voor zijn welwillende raadgevingen bij het samenstellen van dit onderzoek. Dat mij voor dit onderzoek een zeer uitgebreide, met veel zorg samengebrachte en geanalyseerde collectie grondmonsters ten dienste stond, is de verdienste van Dr. Hissink en ik ben hem zeer erkentelijk voor het gebruik dat ik van deze collectie en van het cijfermateriaal heb mogen maken.

Beschrijving van eenige in deze verhandeling aangehaalde en andere methoden (Hopkins c.s., Veitch, Daikuhara, Truog).

De NaCl-methode van Hopkins, Pettit en Knox (7) om den zuurgraad van den grond te bepalen bestaat hierin: men schudt 100 gram grond met 250 c.cM. 5 procentig of 1 normaal NaCl-oplossing gedurende 3 uur, filtreert en titreert 125 c.cM. van het gekookte, heldere filtraat met $^1/_{20}$ N loog en phenolphtaleïne als indikator. De verbruikte hoeveelheid loog vermenigvuldigd met 3 geeft den zuurgraad van den grond weer, uitgedrukt in c.cM. $^1/_{20}$ N loog noodig om 100 gram grond te neutraliseeren. De factor 3 werd gebruikt in plaats van de natuurlijke factor 2 om de volgende reden. Zij verwijderden zoolang de eene helft van de heldere zoutoplossing, vulden het volume weer met de 5 procentige oplossing aan, schudden en titreerden als te voren, totdat zij niet langer een zure oplossing kregen. Zij vonden, dat de grond dan neutraal was ten opzichte van lakmoespapier. De totale hoeveelheid zuur die op deze wijze vrij gemaakt werd, namen zij als maat voor den zuurgraad van den grond. De hoeveelheid loog die noodig was om deze totale hoeveelheid zuur, dus om 100 gram grond, te neutraliseeren bedroeg gemiddeld ongeveer 3 maal de hoeveelheid loog noodig voor de eerste titratie.

Later vonden zij, dat het beter was de factor 4 te gebruiken. Volgens Veitch is de factor 4 voor gronden die een gemiddelde hoeveelheid organische stof bevatten, te hoog. Bij dergelijke gronden is het waarschijnlijk, dat de factor kleiner dan 3 zou kunnen zijn.

Harris (13) toonde aan, dat als men verschillende zouten neemt, de totale hoeveelheid loog die men moet toevoegen, voor elk zout anders is. Hij liet 100 gram grond met 250 c.cM. normaal oplossing van verschillende zouten 2 à 3 uur onder herhaaldelijk schudden in aanraking. De verkregen suspensie centrifugeerde hij, pipetteerde 100 c.cM. van de heldere vloeistof af en titreerde deze met $^1/_{50}$ N loog. De rest van de vloeistof schonk hij van den grond af en herhaalde de behandeling. Dit zette hij voort, totdat het bedrag aan zuur dat hij vond, zeer gering was en de grond niet langer zuur reageerde ten opzichte van lakmoespapier. Op deze wijze vond hij, dat voor de eerste titratie noodig was bij gebruik van een KNO_3-oplossing 41,0 c.cM., van een Na-acetaat-oplossing 98,0 c.cM. en van een NaCl-oplossing 27,3 c.cM. $^1/_{50}$ N loog. Na den grond 10-maal met de zoutoplossingen behandeld te hebben, had hij in *totaal* moeten toevoegen bij KNO_3 71,8 c.cM., bij Na-acetaat 243,0 c.cM. en bij NaCl 60,2 c.cM. loog.

De zuurgraad, die men volgens bovenstaande methode vindt, is dus geheel afhankelijk van het gebruikte zout.

Veitch heeft een andere methode voor de bepaling van den

zuurgraad van den grond ingevoerd, de z.g. „kalkwater"-methode. [Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1120 (1902)].

Deze methode is een wijziging van de methode van Tacke [Chem. Zeitung **21**, 174 (1897)] en verloopt als volgt:

Aan driemaal 10 gram grond voegt men 50 à 60 c.cM. gedistilleerd water toe en verschillende hoeveelheden $^1/_{20}$ N kalkwater-oplossing, b.v. 10, 20 en 30 c.cM. Men dampt in éénmaal op het waterbad in, brengt het residu met 100 c.cM. gedistilleerd water in een goed sluitende Jena-flesch over en laat gedurende de nacht staan, terwijl men zoo nu en dan schudt. Men filtreert (het filtraat moet helder zijn of slechts zwak troebel), pipetteert 50 c.cM. in een Jena-Erlemeyertje, voegt een paar druppels phenolphtaleïne toe en kookt tot een rose kleur verschijnt of, wanneer de oplossing kleurloos blijft, tot een volume van ongeveer 5 c.cM. Blijft een van de oplossingen kleurloos en wordt de volgende rose gekleurd, dan herhaalt men de proef met drie nieuwe hoeveelheden grond en met hoeveelheden kalk-water, die tusschen de voor deze twee oplossingen gebruikte hoeveelheden inliggen en slechts 1 of 2 c.cM. verschillen.

Op deze wijze kan men zeer nauwkeurig uitmaken, bij welke hoeveelheid $^1/_{20}$ N kalk-water-oplossing een rose tint optreedt. Deze hoeveelheid is dan noodig om 10 gram van den gebruikten grond te neutraliseeren en de zuurgraad van den grond wordt uitgedrukt in c.cM. $^1/_{20}$ N kalk-water-oplossing noodig voor de neutralisatie van 10 gram grond.

Veitch vond zelf, dat niet drogen van den grond met het kalkwater een lageren zuurgraad geeft, zoowel bij gronden met veel organische stof, als met een gemiddelde hoeveelheid organische stof.

Bij gronden, die praktisch geen organische stof bevatten, is het verschil tusschen drogen en niet drogen veel kleiner.

Drogen aan de lucht of op het waterbad (bij 100° C.) geven ongeveer dezelfde resultaten.

De bepaling van den zuurgraad van den grond volgens de methode van Daikuhara (8) geschiedt op de volgende wijze: men brengt bij 100 gram luchtdrogen grond 250 c.cM. normaal KCl-oplossing. Na vijf dagen, terwijl men in dien tijd zoo nu en dan schudt, of na een uur schudden in een schudtoestel, pipetteert men van de bovenstaande vloeistof 125 c.cM. af, kookt om het CO_2 te verdrijven en titreert met 0.1 N NaOH-oplossing en phenolphtaleïne als indikator.

De totaal-aciditeit van den grond is met deze methode evenmin te bepalen als volgens de NaCl-methode van Hopkins c.s. Ook bij deze methode is de totaal-aciditeit afhankelijk van het gebruikte zout.

Een andere methode om den zuurgraad van den grond te bepalen, welke methode vooral in Amerika veel toepassing vindt,

is die van Truog [E. Truog, Science N. S. **40**, 246 (1914)]. Nadat Truog gevonden had, dat zure gronden, wanneer zij met zinksulfide en water gekookt werden, zwavelwaterstof ontwikkelden, heeft hij de volgende methode uitgewerkt.

In een Erlemeyer-kolf van 300 c.cM. inhoud weegt men 10 gram grond af en voegt hieraan toe 1 gram $CaCl_2$, 0,1 gram zinksulfide en 100 c.cM. water. Men schudt flink en verwarmt. Nadat de inhoud een minuut gekookt heeft, legt men een vochtig loodacetaat-papiertje over de opening van de kolf en zet het koken twee minuten voort, waarna het papiertje verwijderd wordt. Indien de grond zuur is, zal het papiertje aan den onderkant meer of minder zwart worden naar gelang van den zuurgraad van den grond.

Het $CaCl_2$ wordt toegevoegd om de methode gevoeliger te maken. Volgens Truog reageert het $CaCl_2$ met de betrekkelijk onoplosbare bodemzuren en vormt een geringe hoeveelheid zoutzuur, dat uit het zinksulfide snel H_2S vrijmaakt. Het mengsel wordt een minuut gekookt, voordat het loodacetaat-papiertje op de kolf wordt gelegd, ten einde het meeste CO_2 uit te drijven en aldus alle proeven meer in dezelfde conditie te brengen.

Volgens hetgeen in de voorafgaande bladzijden uiteengezet is, heeft bij deze methode misschien een geringe uitwisseling van het Zn van het zinksulfide tegen de adsorptief gebonden kationen en dus ook tegen de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond plaats, waardoor een weinig H_2S gevormd wordt. Immers om de methode gevoeliger te maken wordt $CaCl_2$ toegevoegd. Door de uitwisseling van het Ca-ion van het $CaCl_2$ tegen de adsorptief gebonden H-ionen uit den grond ontstaat HCl, dat uit het zinksulfide H_2S vrijmaakt.

Of deze methode den juisten zuurgraad van den grond leert kennen is nog te betwijfelen. Door toevoeging van een ander zout dan $CaCl_2$ wordt misschien meer zuur en derhalve meer H_2S gevormd. Bovendien is de hoeveelheid zuur en dus de hoeveelheid H_2S, die gevormd wordt, grooter, naarmate men meer grond neemt.

Literatuuropgaven.

(1) H. Eichhorn, Landw. Jahrbücher **4**, 1 (1875).

(2) A. König, Landw. Jahrbücher **11**, 1 (1882).

(3) Br. Tacke en H. Süchting, Landw. Jahrbücher **41**, 717 (1911).

(4) O. Loew, Porto Rico Agric. Exp. Sta., Bull. **13** (1913); Zeitschr. Landw. Versuchs-Stationen Oesterr. **12**, 461 (1909); Landw. Jahrbücher **46**, 161 (1916).

(5) E. Truog, Science N.S. **42**, 505 (1915); Journ. Physical Chem. **20**, 457 (1916).

(6) F. P. Veitch, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 637 (1904).

(7) C. G. Hopkins, J. H. Pettit en W. H. Knox, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chemistry, Bull. **73**, 114 (1903).
(8) G. Daikuhara, Bull. of the Imp. Centr. Agric. Exp. Sta. Japan, **2**, 1 (1914).
(9) H. Kappen, Landw. Versuchs-Stationen **88**, 13 (1916).
(10) H. Kappen, Landw. Versuchs-Stationen **89**, 39 (1917); H. Kappen en M. Zapfe, Landw. Versuchs-Stationen **90**, 321 (1917).
(11) F. E. Rice, Journ. Physical Chem. **18**, 355 (1914); **20**, 214 (1916); zie ook: F. E. Rice en S. Ōsugi, Soil Science **5**, 333 (1918).
(12) A. Baumann en E. Gully, Mitt. der K. Bayr. Moorkulturanstalt **4**, 31 (1910).
(13) J. E. Harris, Science N. S. **40**, 491 (1914); Journ. Physical Chem. **18**, 355 (1914); **21**, 454 (1917).
(14) F. K. Cameron, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils, Bull. **30**, 60 (1905); Journ. Physical Chem. **14**, 320 en 393 (1910); „The Soil Solution" (Easton, Pa.), 1911.
(15) E. G. Parker, Journ. Agric. Research **1**, 179 (1913); Journ. Ind. and Eng. Chem. **6**, 831 (1914).
(16) Sven Odén, Kolloidchem. Beihefte **11**, 75 (1919).
(17) J. Hudig en W. Sturm, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations **23**, 85 (1919).
(18) W. E. Ringer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **60**, 341 (1909).
(19) F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, band II, 5. Auflage, Leipzig 1911, blz. 72.
(20) Zie voor de methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen in den bodem: D. J. Hissink, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations **24**, 144 (1920).
(21) J. König en J. Hasenbäumer, Landw. Jahrbücher **55**, 185 (1920).
(22) D. J. Hissink, Chemisch Weekblad **16**, 1128 (1919).
(23) D. J. Hissink, Chemisch Weekblad **15**, 517 (1908).
(24) R. H. Bogue, Journ. Physical Chem. **19**, 665 (1915).
(25) S. Ōsugi en T. Uetsuki, Bericht des Ōhara Instituts für landw. Forschungen in Kuraschiki, Provinz Okayama, Japan, **1**, 27 (1916).
(26) G. Wiegner, Journ. für Landwirtschaft **60**, 111 en 197 (1912).
(27) J. Th. Way, Journ. of the Royal Agric. Soc. of England **11**, 313 (1850); **13**, 123 (1852); **15**, 491 (1854).
(28) J. H. Aberson, Mededeelingen van de Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool **5**, 1 (1912).
(29) L. J. Gillespie en L. E. Wise, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 796 (1918).

(30) W. P. Kelley en A. B. Cummins, Soil Science 11, 139 (1921).
(31) J. K. Plummer, Journ. Agric. Research 12, 19 (1918).
(32) O. Lemmermann en L. Fresenius, Zeitschr. für Planzenernährung und Düngung, Wissenschaftlicher Teil, 1, 12 (1922).
(33) H. Kappen, Landw. Versuchs-Stationen 96, 277 (1920).
(34) Dr. J. Hissink, Chemisch Weekblad 16, 1128 (1919).
(35) S. D. Conner, Journ. Ind. and Eng. Chemistry 8, 35 (1916).
(36) J. M. van Bemmelen, Die Absorption, Dresden 1910.
(37) Journal für Landwirtschaft 7, 389 (1862).
(38) A. Baumann en E. Gully, Naturw. Zeitschr. für Land- und Forstwirtschaft 6, 1 (1908).
(39) A. Stutzer, Biochem. Zeitschrift 18, 173 (1917); zie ook: A. Stutzer en W. Haupt, Journ. für Landwirtschaft 63, 33, (1915).
(40) O. Lemmermann en L. Fresenius, Journ. für Landwirtschaft 69, 95 (1921).
(41) Ook Sharp en Hoagland [L. T. Sharp en D. R. Hoagland, Journ. Agric. Research 7, 123 (1916)] achten het juister den waterstofexponent van bodemsuspensies te meten. Aan de geplatineerde platina-elektrode die waterstof geabsorbeerd houdt, kunnen reducties plaats hebben (nitraten bijv. kunnen overgaan in NH_3), waardoor het evenwicht verbroken wordt, maar bij aanwezigheid van grond stelt zich dit direct weer in.
De eerste die den waterstofexponent van bodemsuspensies bepaalde, is Fischer [G. Fischer, Kühn-Archiv (Halle) 4, 1 (1914)]
(42) J. H. Aberson, Cultura 30, 35 (1918).
(43) E. A. Fischer, Journ. of Agric. Science 11, 19 en 45 (1921).

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

Afdeeling voor algemeen bodemkundig onderzoek (Directeur Dr. D. J. HISSINK).

EENIGE ALGEMEENE BEGRIPPEN OVER DEN ZUURGRAAD EN DE ROL, DIE DEZE BIJ VERSCHILLENDE PROCESSEN SPEELT door Dr. D. J. HISSINK.

DE ZUURGRAAD VAN DEN GROND door Dr. D. J. HISSINK en Dr. JAC. VAN DER SPEK.

DE INWERKING VAN OPLOSSINGEN VAN NEUTRALE ZOUTEN OP DEN BODEM. BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE BODEMACIDITEIT door Dr. JAC. VAN DER SPEK.

Overgedrukt uit de „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations" No. XXVII, 1922.

'S-GRAVENHAGE — GEBRS. J. & H. VAN LANGENHUYSEN — 1922.

(30) W. P. Kelley en A. B. Cummins, Soil Science **11**, 139 (1921).
(31) J. K. Plummer, Journ. Agric. Research **12**, 19 (1918).
(32) O. Lemmermann en L. Fresenius, Zeitschr. für Planzenernährung und Düngung, Wissenschaftlicher Teil, **1**, 12 (1922).
(33) H. Kappen, Landw. Versuchs-Stationen **96**, 277 (1920).
(34) D. J. Hissink, Chemisch Weekblad **16**, 1128 (1919).
(35) S. D. Conner, Journ. Ind. and Eng. Chemistry **8**, 35 (1916).
(36) J. M. van Bemmelen, Die Absorption, Dresden 1910.
(37) Journal für Landwirtschaft **7**, 389 (1862).
(38) A. Baumann en E. Gully, Naturw. Zeitschr. für Land- und Forstwirtschaft **6**, 1 (1908).
(39) A. Stutzer, Biochem. Zeitschrift **18**, 173 (1917); zie ook: A. Stutzer en W. Haupt, Journ. für Landwirtschaft **63**, 33, (1915).
(40) O. Lemmermann en L. Fresenius, Journ. für Landwirtschaft **69**, 95 (1921).
(41) Ook Sharp en Hoagland [L. T. Sharp en D. R. Hoagland, Journ. Agric. Research **7**, 123 (1916)] achten het juister den waterstofexponent van bodemsuspensies te meten. Aan de geplatineerde platina-elektrode die waterstof geabsorbeerd houdt, kunnen reducties plaats hebben (nitraten bijv. kunnen overgaan in NH_3), waardoor het evenwicht verbroken wordt, maar bij aanwezigheid van grond stelt zich dit direct weer in.
De eerste die den waterstofexponent van bodemsuspensies bepaalde, is Fischer [G. Fischer, Kühn-Archiv (Halle) **4**, 1 (1914)]
(42) J. H. Aberson, Cultura **30**, 35 (1918).
(43) E. A. Fischer, Journ. of Agric. Science **11**, 19 en 45 (1921).

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

Afdeeling voor algemeen bodemkundig onderzoek (Directeur Dr. D. J. HISSINK).

EENIGE ALGEMEENE BEGRIPPEN OVER DEN ZUURGRAAD EN DE ROL, DIE DEZE BIJ VERSCHILLENDE PROCESSEN SPEELT door Dr. D. J. HISSINK.

DE ZUURGRAAD VAN DEN GROND door Dr. D. J. HISSINK en Dr. JAC. VAN DER SPEK.

DE INWERKING VAN OPLOSSINGEN VAN NEUTRALE ZOUTEN OP DEN BODEM. BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE BODEMACIDITEIT door Dr. JAC. VAN DER SPEK.

Overgedrukt uit de „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations" No. XXVII, 1922.

'S-GRAVENHAGE — GEBRS. J. & H. VAN LANGENHUYSEN — 1922.