

631. 414

BIBLIOTHEEK  
 INSTITUUT VOOR  
 BODEMVRUCHTBAARHEID  
 GRONINGEN

SEPARAAT

No. 17074

Cultura, 32ste Jaargang (1920).

### Autoreferaten.

→ *Pseudo-onregelmatige reeksen bij eene bodemsuspensie door D. J. Hissink, Chemisch Weekblad, 15 (1918). blz. 153—150).*

De stabiliteit van de eenvoudigste groep kolloïden — de suspensoiden — wordt beheerscht door de electriche lading van de deeltjes. Wanneer de lading van de deeltjes van een suspensoid systeem, bijv. door electrolyt-toevoeging, beneden zekere waarde daalt (kritische potentiaal) vindt uitvlokking plaats. Het tegengesteld geladen ion van de uitvlokkings-electrolyt speelt bij dit ontladings- en uitvlokkingsproces de hoofdrol. Het gelijkzinnig geladen ion kan het uitvlokkingsproces meer of minder tegenwerken, tengevolge waarvan eerst bij hogere concentraties van de toegevoegde electrolyt uitvlokking optreedt. Bij het ontladen van de suspensoiden bestaat eene merkwaardige wanverhouding tusschen één-, twee- en meerwaardige ionen, terwijl sommige ionen — als de H- en de OH-ionen en de ionen van zware metalen — een bijzondere plaats innemen en sterk uitvlokkend werken. Met de werkhypothese van FREUNDLICH, dat de ionen door de sol-deeltjes geadsorbeerd worden, — in verband met het eigenaardige beloop van de adsorptie-isotherm — kan men de sterke toeneming van de uitvlokkende werking der ionen met hunne valentie verklaren.

In de eerste plaats is nu nagegaan of de boven kort aangegeven uitvlokkings-theorie voor de suspensoiden systemen van HARDY, BREIDIG en FREUNDLICH ook van toepassing is op kleisuspensie's, wier deeltjes — zooals bekend is — electriche negatief geladen zijn. Onderzocht is het gedrag van  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ , HCl, NaOH, KOH, NaCl en KCl ten opzichte van een tweetal kleisuspensie's met deeltjes kleiner dan 0.4 micron en afkomstig van *oude kleigronden*, geheel vrij van koolzure kalk. Bij dit onderzoek zijn de volgende resultaten verkregen.

De invloed van de valentie der uitvlokkende kationen komt duidelijk voor den dag. De verhouding van de concentratie's, waarin de ionen Al, Ca en K en Na nagenoeg even sterke uitvlokking geven, is ongeveer als 1 : 8 : 500. Verder staat HCl (uitvlokkend H-ion) veel dichter bij de tweewaardige dan bij de éénwaardige kationen.  $CaCl_2$  vlokt in iets kleiner concentratie's uit dan  $CaSO_4$  (sterkere tegenwerking van het tweewaardige dan van het éénwaardige anion). De onderzochte hydroxyden bleken echter beter uit te vlokken dan de chloriden en wel  $Ca(OH)_2$  beter dan  $CaCl_2$  en KOH en NaOH beter dan KCl en NaCl, terwijl de theorie voor de negatieve suspensoiden en suspensie's juist het omgekeerde eischt. Eene verklaring voor dit afwijkend gedrag is tot nu toe niet gevonden. Tenslotte werkt het KCl sterker uitvlokkend dan NaCl (verschijnsel der lyotropie?).

Het gewone beloop van het uitvlokkingsproces is verder, dat bij zekere concentratie van de uitvlokkings-electrolyt uitvlokking plaats vindt, terwijl dit proces bij hogere concentratie's wat sneller verloopt. Het volgende verschijnsel kan zich echter ook voordoen. Bij uitvlokking, bijv. van een negatief geladen suspensoid, wordt het uitvlokkende kation in zoodanige hoeveelheid opgeladen, dat ontlading en uitvlokking volgt; bij minder kleine concentratie's

wordt het kation evenwel zóó sterk opgeladen, dat de kritische potentiaal — maar thans de positieve — overschreden wordt. We geraken wederom in een stabiliseeringsgebied, doch nu in een gebied, waarin de deeltjes positief geladen zijn. Bij nog grootere concentratie kan — thans door het anion — uitvlokking teweeggebracht worden. Dit verschijnsel van het optreden van twee stabiliseeringsgebieden met tegengestelde ladingen, gescheiden door en gevolgd door uitvlokkingzónen, wordt het verschijnsel van de onregelmatige reeksen genoemd.

Bij de onderzochte kleisuspensie's werden geen onregelmatige reeksen waargenomen. Dat bij dit onderzoek geen uitvlokkingzónen zijn overgesprongen — wat meer gebeurd is — bewijst het feit, dat de kleideeltjes bij toevoeging van de uitvlokkingselectrolyten — in concentratie's, iets liggende beneden de grens van de uitvlokkingzône — nog steeds negatief-electrisch geladen bleken te zijn. En bij concentratie's, voorbij deze grens liggende, werd nooit meer stabiliseering waargenomen.

Geheel anders gedroeg zich evenwel eene bodemsuspensie, verkregen door niet al te krachtig schudden van een roodgekleurd zand van de Veluwe, (provincie Gelderland, Holland) met water en afhevelen van de deeltjes kleiner dan 2 micron. Deze deeltjes bezaten de volgende samenstelling (oplosbaar in sterk kokend HCl en in loog (methode van BEMMELLEN); berekend in procenten op bij 105<sup>o</sup> Celcius gedroogde massa.): SiO<sub>2</sub> 10.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32.4; K<sub>2</sub>O 4.0; andere basen (iets CaO) sporen; vastgebonden H<sub>2</sub>O 22.5; onoplosbare rest 21.8. Bij behandeling van deze suspensie met zeer kleine concentratie's basen van slechts enkele micromolen per Liter (dat is 0.000001 mol. per Liter) volgt reeds snelle uitvlokking. Bij ongeveer 0.04 millimol CaO per L. werd het tweede stabiliseeringsgebied betreden, terwijl bij ongeveer 0.5 millimol CaO per L. voor de tweede maal uitvlokking volgde. Hetzelfde geldt ook voor NaOH en NH<sub>4</sub>OH, met dit verschil, dat voor natronloog bij iets grootere concentraties dan voor kalk de eerste uitvlokkingzône bereikt werd, terwijl ook bij iets grootere concentraties voor de tweede maal stabiliseering plaats vond. Het begin van de tweede uitvlokkingzône ligt voor NaOH evenwel aanzienlijk verder dan voor Ca(OH)<sub>2</sub> en wel bij ongeveer 80 à 100 millimol per Liter, terwijl ammonia niet meer voor de tweede maal uitvlokte.

Men meent hier geheel het beeld van een onregelmatige reeks voor zich te hebben. Intusschen bleken al deze suspensies, in beide stabiliseeringsgebieden, *negatief* geladen te zijn. Om deze reden wordt van pseudo-onregelmatige reeksen gesproken.

Verder werd het gedrag van zoutzuur ten opzichte van de roode suspensie nagegaan. Reeds van de eerste sporen HCl (enkele micromolen per L.) af heeft eene stabiliseering plaats, die geleidelijk grooter wordt, om daarna weer af te nemen, terwijl van ongeveer 16 millimol HCl per L. af de uitvlokkingzône begint. De suspensies met HCl bleken alle, zelfs bij kleine concentraties, positief geladen te zijn. Natuurlijk moet er bij zeer kleine concentraties aan HCl een overgang van negatief naar positief geladen deeltjes optreden. De juiste ligging van dit iso-electrische punt dient nog bepaald te worden. Tevens moet nog worden nagegaan of in dit punt al of niet uitvlokking plaats vindt.

Eene verklaring van deze verschijnselen wordt niet gegeven. Het feit dat de roode suspensie bij kleine HCl concentraties bestendig is, terwijl het minimum van de stabiliteit bij kleine concentraties aan OH-ionen ligt, doet onmiddellijk aan het gedrag van kiezelzuursolen denken. Volgens de onderzoekingen van FLEMMING en BILLITER zijn alkalische en zeer zwak zure kiezelzuursolen negatief geladen, minder zwak zure solen daarentegen positief geladen. Het minimum van de stabiliteit van deze disperse systemen ligt bij zeer kleine alkalie-concentratie's, het maximum van de stabiliteit bij zwak zure oplossingen. Opmerkelijk is het, dat de kiezelzuursol bij de H-ionen concentratie, waarbij de maximum-stabiliteit ligt, electrisch neutraal is (emulsoid systeem). Mogelijk bezit de roode suspensie ten opzichte van zeer kleine concentratie's zuur en base eenzelfde emulsoid karakter als de kiezelzuursolen, terwijl zij zich ten opzichte van minder kleine concentratie's als een suspensoid gedraagt.

*De nadeelige gevolgen van eene overstrooming van zout water op kleigronden (naar een voordracht, gehouden voor de vereeniging van Oud-leerlingen der Rijkslandbouwwinterschool te Groningen op 15 October 1918) door D. J. Hissink, Groningen (Holland).*

Reeds in 1906 vestigde de schrijver er in de Intern. Mitt. fur Bodenkunde VI, 142—151 de aandacht op, dat de oorzaak van de slechte werking van eene overstrooming van zout water op kleigronden in de eerste plaats gezocht moest worden in de inwerking van het keukenzout van het zeewater op de klei- en humusbestanddeelen van den bodem. Deze opvatting ging tegen de toenmaals heerschende meeningen (MAYER, MITSCHERLICH) in. Latere onderzoekingen hebben aangetoond, dat het hier gaat om de vervanging van in de humus- en kleisubstantie adsorptief gebonden kalk door natron. Waar toch de normale kleigronden op 100 moleculen uitwisselbare basen 1) gemiddeld 80 moleculen kalk, 13 moleculen magnesia, 2 moleculen kali en 5 moleculen natron bevatten, geven zieke kleigronden, afkomstig uit den in het jaar 1916 overstroomden Anna-Paulownapolder (provincie Noord-Holland) geheel andere cijfers. Een zeer zieke kleigrond gaf respectievelijk 38, 27, 7, 28; eenige minder zieke gronden gaven gemiddeld: 60, 20, 4, 16. Uit de oorspronkelijke „kalkkleigronden”, dat zijn kleigronden waarin de kalk onder de uitwisselbare basen de voornaamste plaats inneemt, terwijl de natron geheel op den achtergrond treedt, zijn door inwerking van het zeewater zieke „natronkleigronden” ontstaan; dat zijn kleigronden, waarin de natron onder de uitwisselbare basen meer naar voren komt.

De schrijver bestrijdt de opvatting, dat de nadeelige inwerking van kali- en natronzouten op de structuur van kleigronden veroorzaakt zou worden door de omzetting van de koolzure kalk in den bodem onder vorming van kalium- resp. natriumcarbonaat. 2). Ook bij afwezigheid van koolzure kalk vormen zich bij inwerking van NaCl zieke „natronkleigronden.” In 1906 genomen proeven toonden aan,

1) Eene publicatie over de methode ter bepaling van de uitwisselbare basen verschijnt binnenkort eene publicatie.

2) Robert Sachse und Arthur Becker, die landw. Versuchsstationen 43, 15; ook Boden und Bodenbildung von Dr. Georg Wiegner (1918), blz. 27 en de literatuur op blz. 84 (noot 61) van dit werk.

dat ook  $\text{CaCO}_3$ -vrije kleigronden door behandeling met eene keukenzoutoplossing dichtslibben (zie I. M. f. Bodenkunde, VI, 149). Eenige inwerking van het  $\text{NaCl}$  op de  $\text{CaCO}_3$  zal wel plaats vinden, doch het is het uitwisselingsproces van de adsorptief gebonden Ca-ionen van het kleihumus-complex tegen Na-ionen uit de bodemoplossing, hetwelk hier de hoofdrol speelt 1).

Ten overvloede zij er op gewezen, dat niet alléén de eigenlijke kleisubstantie de hierboven omschreven omzetting ondergaat, doch dat ook de in de humusstoffen adsorptief gebonden Ca-ionen tegen Na-ionen uitgewisseld worden. Tengevolge van dit laatste proces ontstaan meer of minder donkergekleurde bodemextracten. De beoordeeling van de kleur van de waterige bodemextracten (filtreeren door bougies) geeft eenige aanwijzing aangaande den ziekte-toestand van den grond. De ziekste grond, die ook het rijkst was aan uitwisselbare natron, gaf het donkerste bodemextract. Normale kleigronden en humusrijke zandgronden, waarin de humus grootendeels aan kalk (en magnesia) gebonden is, geven zwak stroogeel gekleurde waterige bodemextracten.

Een nieuw bewijs voor de boven aangegeven opvatting ziet de schrijver in de samenstelling van Dollardslib, kweldergrond en jongen poldergrond. Dollardslib en kweldergrond zijn zeer rijk aan „natronklei”; grond van den in het jaar 1862 ingedijkten Reiderwolderpolder bevat reeds aanzienlijk minder uitwisselbare natron dan de kweldergrond en het Dollardslib, is echter rijker aan uitwisselbare natron dan de normale Hollandsche kleigronden 2).

De bekende vruchtbaarheid van kweldergronden en jonge poldergronden bewijst, dat „natronklei” op zich zelf geen schadelijk bestanddeel voor den plantengroei is. Sommige onderzoekers zoeken ten onrechte de nadeelige werking van eene overstroming met zout water in eene alkalische reactie van het bodemwater. Zelfs de kweldergronden, met hun hoog gehalte aan uitwisselbare natron, gaven bodemextracten, wier PH weinig van 7 afweek. En ook in de door zeewater geteisterde kleigronden kon geen noemenswaardige alkalische reactie van het bodemwater geconstateerd worden. Wel splitst de natronklei eene kleine hoeveelheid  $\text{NaOH}$  in het bodemwater af, maar of deze hoeveelheid is te gering om het bodemwater een voor de plantenwortels gevaarlijke reactie te geven, of de alkalische reactie wordt door het bodemkoolzuur vrij spoedig geneutraliseerd.

Bij de oorzaak van de ziekte der zeewater-beschadiging spelen processen van kolloid-chemischen aard in eerste instantie een rol.

1) Dat de omzetting van de koolzure kalk door het keukenzout van het zee water — onder de omstandigheden, waarin dit in door zeewater overstromde polders, in kweldergronden en in slibafzettingen plaats vindt — zeer gering is, bewijst het feit, dat het Dollardslib, de kweldergrond en de jonge poldergronden practisch even rijk aan  $\text{CaCO}_3$  zijn. Onder andere omstandigheden, bijv. in een ariëd klimaat, treedt misschien de sodavorming sterk op den voorgrond.

2). In het Chemisch Weekblad, Deel 15 (1918), blz. 520, worden eenige cijfers over de gehalten aan uitwisselbare basen medegedeeld. Het cijfer van 1.38 pct. uitwisselbare natron in den kweldergrond (Groningen) is te hoog opgegeven. Het moet waarschijnlijk ongeveer de helft zijn. Toch bevat deze kweldergrond op de 100 uitwisselbare kationen nog ongeveer 50 K- en Na-ionen tegen 50 Ca- en Mg-ionen. In eene afzonderlijke publikatie zullen nadere cijfers medegedeeld worden.

Tot recht begrip van het kolloid-chemisch evenwicht in den bodem dient men goed in te zien, dat het *niet* de in het bodemwater opgeloste electrolyten zijn, welke de bodemdeeltjes uitvlokken of peptiseeren, maar dat deze laatste processen beheerscht worden door de op de oppervlakte van de bodemdeeltjes geadsorbeerde ionen. Wel komt er evenwicht tusschen de geadsorbeerde ionen en de in het bodemwater aanwezige ionen, welk evenwicht door de bekende adsorptie-isotherm van FREUNDLICH wordt uitgedrukt. Het is dus voor het kolloid-chemisch evenwicht in den bodem lang niet onverschillig, welke kationen het adsorbeerende klei-humus-complex gebonden houdt. Reeds de aanwezigheid van betrekkelijk kleine hoeveelheden K- en Na-ionen in dit complex oefent in voldoende mate eene peptiseerende werking uit, waardoor „natronkleigronden” in structuur ten achter staan bij de gezonde „kalkkleigronden”. Deze laatste zijn poreus, laten het water gemakkelijk door en drogen vlug op, wat de circulatie van de bodemlucht en de bodemwarmte bevordert. De zieke „natronkleigronden” vormen daarentegen een slibbige massa, die lang nat blijft, het water moeilijk doorlaat en dus langzamer opdroogt en waarin lucht en warmte minder gemakkelijker binnendringen. Het spreekt wel vanzelf dat zich in dergelijke physisch uiteenlopende bodemtypen ook zeer verschillende processen, zoowel van chemischen als bacteriologischen aard moeten afspelen.

Dat nu de kweldergrond en later de jonge poldergrond, die aanvankelijk ook nog rijk aan natronklei is, geen schadelijke gevolgen van deze natronklei ondervindt, meent schrijver te moeten toeschrijven aan de mooie, poreuse structuur van den kweldergrond. Het slib van de rivieren, dat zich onder invloed van het zeewater tot vlokken samenbalt, geeft bij het bezinken eene sponsachtige massa; op de slibafzettingen ontwikkelt zich vervolgens een krachtige plantengroei, waardoor de poreusheid van den bodem bevorderd wordt en behouden blijft. Dank zij deze poreuse structuur spoelen de zouten, alsmede een gedeelte van de adsorptief gebonden natron, na de indijking vlug uit. Door de aanwezigheid van de talrijke plantenwortels slaat de bodem bij dit uitspoelingsproces niet dicht en gaat de goede bodemstructuur dus niet verloren. Verder vindt na de inpoldering — tengevolge van betere toetreding van de lucht — eene intensieve ontleding van de organische stoffen in den bodem plaats, waardoor het porienvolume aanzienlijk vergroot wordt. Bovendien vormt zich bij deze ontleding koolzuur, dat door oplossen van de koolzure kalk van den bodem krachtig meewerkt tot omzetting van de natronklei in kalkklei. Op deze wijze is het te verklaren, dat jonge zeepolders bij het in cultuur-brengen zich zoo geheel anders gedragen dan oude door zeewater geteisterde kleigronden. Men dient evenwel in het oog te houden, dat het gevaar voor dichtslibben ook deze jonge zeepolders steeds boven het hoofd zweeft en dan wel in ernstige mate juist wegens hun grooten rijkdom aan natronklei. Het is de sponsachtige bodemstructuur, die ze tegen al de slechte gevolgen, die de natronklei brengen kan, behoedt en alles moet er dus op gericht zijn, om deze goede sponsachtige structuur te behouden. Vooral het te spoedig en het te intensief bewerken van jonge poldergronden, gevoegd bij eene slechte ontwatering, bevordert de dichtslibbing van den bodem; de grond wordt „zuchtig”.

De verbetering van een zieken natronkleibodem kan alleen af-

doende plaats vinden door vervanging van het teveel aan uitwisselbare natron door kalk. De meeste overstromde, zieke gronden bevatten nu weliswaar groote hoeveelheden koolzure kalk, doch deze zet zich in die oude, dichtgeslibde kleigronden te langzaam in bicarbonaat om. Hoe lang de ziekte-toestand duren kan, bleek bij onderzoek van een tweetal in Maart 1916 genomen grondmonsters uit den Bathpolder (provincie Zeeland, Holland), die in Maart 1906 ondergelopen was. Een van deze gronden, die in 1916 — dus 10 jaren na de overstroming — nog vrij ziek was, bevatte tegen 51 kalk nog 28 natron; de andere minder zieke grond 64 kalk tegen 20 natron; alles in den uitwisselbaren vorm 1). De raad wordt daarom gegeven de omzetting van de natronklei in de gezonde kalkklei door eene extra bemesting met eene in water oplosbare kalkverbinding te bespoedigen. Men is hier op gipsbemesting aangewezen. Proeven in het jaar 1918/1919 in den Anna-Paulownapolder genomen wijzen op eene goede werking van de gipsbemesting.

Ten slotte wordt het vraagstuk van de grondbewerking van „natronzieke” kleigronden besproken. Op grond van theoretische overwegingen wordt aangetoond, dat het werken in min of meer natten kleigrond altijd is af te keuren en dat deze waarschuwing vooral geldt voor zieke natronkleigronden. Uit den aard der zaak zal het in droge tijden, wanneer de grond soms tot steenharde kluiten indroogt, noodig zijn deze kluiten fijn te maken.

---

*Bijdragen tot de kennis van de adsorptieverschijnselen in den bodem door D. J. Hissink, III en IV. (Chemisch weekblad, Deel 16 (1919), blz. 1128—1146).*

### *III. Over de bindingssterkte van den bodem voor adsorptief gebonden basen.*

Uitgaande van het feit, dat een gedeelte van de basen (kalk, magnesia, kali, natron en ook ammonïa), die in het klei-humus-complex van den bodem aanwezig zijn, daarin voorkomen in den uitwisselbaren vorm, betoogt de schrijver op grond van de groote snelheid, waarmede de evenwichtstoestand bij dit uitwisselingsproces intreedt, dat het hier gaat om eene ionen-reactie tusschen kationen uit de bodemoplossing en zeer gemakkelijk, dus aan de oppervlakte van de klei-humus-deeltjes gelegen, kationen in den bodem. De begrippen uitwisselbare kationen en adsorptief gebonden kationen zijn dus identiek. Op grond van het zeer éénzijdig vermogen van den bodem om alleen kationen te binden, wordt de oorzaak van deze adsorptie gezocht in de *chemische* attractie tusschen aan het oppervlak van de adsorbeerende bodemdeeltjes gelegen moleculen en de geadsorbeerde kationen. Alleen in de grenslaag treden dus chemische verbindingen in stöchiometrische verhoudingen op. Voor het geheele adsorbeerende deeltje is er echter geen sprake van de vorming van chemische verbindingen in stöchiometrische verhoudingen. Naarmate echter de adsorbeerende deeltjes kleiner zijn, het specifieke oppervlak dus grooter wordt, treden de stöchiometrische ver-

1). Zie Chemisch Weekblad 15 (1918), blz. 520.

houdingen minder op den achtergrond. En in geval iedere molecuul van het absorbens aan de oppervlakte ligt, gaat de adsorptieve verbinding in eene chemische verbinding over. Dit geval zou zich voordoen bij permutieten, bij welke lichamen — volgens SCHULZE — „nahezu jedes Molekül an der Oberfläche liegt”. Permutieten zouden dan adsorptie-verbindingen zijn, waarbij stöchiometrische verhoudingen optreden. Deze opvatting beslecht den strijd tusschen GANS, STREMMER e. a.

Na deze inleiding wordt de vraag gesteld, of de bodem de adsorptief gebonden basen alle even sterk vasthoudt. Onder verwijzing naar RAMANN, STREMMER, MAYER e. a. wordt aangetoond, dat men in de bodemkunde inderdaad van een verschil in bindingssterkte spreekt, doch het over de volgorde der basen niet eens is.

Aan de hand van de publicaties van WAY, MULDER, VAN BEMMELEN e. a. tracht de schrijver na te gaan op grond van welke feiten men tot deze volgorde in de bindingssterkte gekomen is. Alleen VAN BEMMELEN (Die Absorption, Dresden, 1910, blz. 127) vermeldt de volgende feiten. Wanneer even groote hoeveelheden van een en denzelfden grond onder gelijke omstandigheden van temperatuur, volume en tijd behandeld worden met equivalente oplossingen van  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verdwijnen de  $\text{NH}_4$ -ionen het meest uit de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -oplossing; dan volgen de K-ionen uit de  $\text{KCl}$ -oplossing; dan de Mg- en de Na-ionen, terwijl de Ca-ionen uit de  $\text{CaCl}_2$ -oplossing in de geringste hoeveelheid verdwijnen. Uit dit feit leidt VAN BEMMELEN af, dat de onderzochte grond de ammonia het sterkste bindt; daarop volgen dan kali, magnesia, natron en kalk.

De schrijver toont dan aan, dat van BEMMELEN de door hem geconstateerde feiten onjuist interpreteert. Door VAN BEMMELEN is n.l. over het hoofd gezien, dat de hoeveelheid van eene base, bijv. kali, die bij behandeling van grond met eene  $\text{KCl}$ -oplossing uit deze oplossing verdwijnt, niet alleen afhangt van de kracht, waarmede het klei-humus-complex van den bodem kali adsorbeert, maar ook van de verhouding, waarin de adsorptief gebonden kali in den grond in kwestie tot de overige adsorptief gebonden basen voorkomt. Zeer frappant treedt deze laatste factor op, wanneer de grond slechts één adsorptief gebonden base, bijv. kali en geen adsorptief gebonden kalk, magnesia, natron en ammonia bevat. Bij behandeling van een dergelijken grond, die men „kali-grond” zou kunnen noemen, met eene oplossing van  $\text{KCl}$ , dringen wel K-ionen uit de oplossing in den bodem, maar ze worden ook weer door K-ionen uit den bodem vervangen. Er verdwijnt dus geen kali uit de  $\text{KCl}$ -oplossing; dat uit dit feit echter niet de conclusie getrokken mag worden, dat deze „kali-grond” geen kali zou kunnen binden, ligt voor de hand.

De door VAN BEMMELEN en anderen gemaakte fout is tot nu toe onopgemerkt gebleven, waarschijnlijk wel omdat tot nu toe eene methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen in den bodem ontbrak. Het is den schrijver nu gelukt deze basen met voldoende nauwkeurigheid te bepalen 1). Uit een uitgebreid onderzoek, dat zich over een groot aantal kleigronden uitstreckte, is gebleken, dat deze gronden op 100 uitwisselbare kationen gemiddeld

1) Zie noot 1, blz. 3.

bevatten 79 Ca-, 13 Mg-, 5 Na- en 2 Ka-ionen, terwijl  $\text{NH}_4$ -ionen niet voorkwamen. De maxima en minima wijken in normale kleigronden niet veel van deze gemiddelde cijfers af. In de onderzochte humushoudende zandgronden domineert de kalk in mindere mate onder de adsorptief gebonden basen.

Het is nu direct duidelijk dat dergelijke gronden — wanneer er geen verschillen of althans geen groote verschillen in adsorptieve bindingssterkte van den bodem voor de vijf kationen optreden — uit oplossingen van  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en  $\text{KCl}$  relatief zeer veel  $\text{NH}_4$ - en K-ionen zullen adsorbeeren; daarna volgen de oplossingen  $\text{NaCl}$  en  $\text{MgCl}_2$ , terwijl uit de  $\text{CaCl}_2$ -oplossing weinig Ca-ionen naarden bodem zullen verhuizen, omdat de kationen, waarmede de adsorbeerende bodemcomplexen verzadigd zijn, voor ongeveer 80 pct. uit Ca-ionen bestaan. De eerste conclusie is dus dat de onderzoekingen van van BEMMELEN en anderen ons niet kunnen inlichten omtrent het verschil in adsorptieve bindingssterkte van den bodem voor de vijf onderzochte kationen en dat dus tot heden aangaande dit verschil niets bekend is.

Door den schrijver zijn nu voorloopige onderzoekingen over de verschillen in adsorptieve bindingssterkte van den bodem voor de 5 kationen Ca, Mg, K, Na en  $\text{NH}_4$  ingesteld. Deze proeven zijn genomen geheel in den geest als door van BEMMELEN geschied is, echter onder inachtneming van de volgende voorzorgsmaatregelen.

1). Gewerkt wordt met een bodem (resp. met kunstmatig bereide aluminium-kiezelzuur- en humuspreparaten), die slechts één adsorptief gebonden base bevatten.

2). De concentraties van de aangewende oplossing worden niet te sterk genomen, opdat het evenwicht niet te veel naar de eene zijde verschoven wordt, waarbij men gevaar zou loopen dat de verschillen in verdringend vermogen — zoo ze bestaan — geheel op den achtergrond geraken.

3). Omdat het eene ionenreactie is, die zich bij het verdringingsproces afspeelt, moeten ionen-equivalente oplossingen met elkander vergeleken worden.

Als voorloopig resultaat van een onderzoek met een ammoniumkleigrond — dat is een kleigrond, die alleen uitwisselbare  $\text{NH}_4$ -ionen bevat en practisch vrij is van uitwisselbare Ca-, Mg-, K- en Na-ionen — wordt medegedeeld, dat de volgorde van de bindingssterkte van het kleicomplex voor de vijf kationen is: Mg, Ca,  $\text{NH}_4$ , K, Na. Tusschen de kationen Mg, Ca,  $\text{NH}_4$  en K is het verschil in bindingssterkte onderling niet groot; de Na-ionen worden heel wat zwakker gebonden. Deze resultaten zijn nog als van zeer voorloopigen aard te beschouwen.

De schrijver wijst aan het slot op eenige practische gevolgen. Bij overstrooming van kleigrond met zeewater ontstaat „natronklei”; dat is klei, waarin de natron onder de in het klei-humus-complex adsorptief gebonden basen minder op den achtergrond treedt dan in normale kleigronden. De regens spoelen uit dezen natronkleigrond vrij spoedig een deel van de zwak-adsorptief-gebonden natron weg;



de bodem verschuift daardoor in de onverzadigde richting 1).

*IV. Opmerkingen over de wijze waarop het ijzer in permutiet en in grond gebonden voorkomt.*

Volgens de opvatting, gegeven in de voorafgaande derde verhandeling, zijn de begrippen uitwisselbaar en adsorptief gebonden identiek. Het is gebleken dat Ca, Mg, K, Na en  $\text{NH}_4$  in de kunstmatig bereide permutieten alsmede in het humuscomplex in den bodem zoo goed als geheel en in het kleicomplex van den bodem voor een groot deel in den uitwisselbaren en dus in den adsorptief gebonden vorm aanwezig zijn. De vraag rijst hoe andere kationen zich in dit opzicht gedragen. In deze richting heeft de schrijver eenige oriënteerende onderzoekingen verricht, die op het ferri-ion betrekking hebben.

Bij behandeling van fijn gepoederd calciumpermutiet met verdunde oplossingen van  $\text{FeCl}_3$  wisselden *alle* ferri-ionen uit de oplossing tegen Ca-ionen uit de permutiet uit. Het filtraat bevatte geen spoor ijzer meer. Aangezien de reactie slechts in ééne richting verloopt, is het duidelijk dat de ferri-ionen niet in den adsorptief gebonden vorm en dus niet als ionen op de oppervlakte van de permutietdeeltjes aanwezig blijven. Ten overvloede is dit nader aangetoond door behandeling van de ijzerhoudende permutiet met oplossingen van  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  en  $\text{CaCl}_2$ , waarbij geen spoor ijzer in oplossing ging. Voor de verklaring van dit verschijnsel wordt verwezen naar NERNST, Theoretische Chemie, 1913, blz. 560—561.

Het gevolg van deze inwerking van  $\text{FeCl}_3$ -oplossing op permutiet is dat de verdringende adsorptie van de permutiet daalt. Daartegenover staat eene stijging van de gewone of vrije adsorptie, welke ook geconstateerd werd. Permutieten bezitten nl. naast de verdringende adsorptie ook de eigenschap van de vrije adsorptie, welk feit tot nu toe niet gereleveerd werd. De ijzerhoudende permutieten bezitten nu dit vermogen in hoogere mate. Mogelijk is deze eigenschap practisch te benutten.

Het bovenstaande is van belang voor de kennis omtrent de plaats van het ijzer in den bodem. Uit de onderzoekingen van VAN BEMMELEN was reeds bekend, dat het in het verweeringscomplex A aanwezige ijzeroxyd voor bijna 100 pct. in verdund zoutzuur oploste. VAN BEMMELEN trok daaruit de conclusie, dat het  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in zwak gebonden vorm in dit complex A voorkwam. Thans blijkt, dat het kleicomplex het  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  niet in den adsorptief gebonden vorm bevat. Een krachtige steun voor deze onderstelling is nog het feit, dat bij het extraheeren van normale kleigronden met  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en  $\text{NaCl}$  nooit ijzer in oplossing ging. Wel vindt, zoowel bij permutieten als in den bodem, wederzijdsche uitvlokking plaats van de electricch negatief geladen permutiet-, resp. kleideeltjes en de electricch positief geladen ijzerhydroxyddeeltjes.

1) In eene voorloopige mededeeling (Adsorptief onverzadigde gronden door D. J. HISSINK; Verkort verslag van de voordracht, gehouden voor het Technologisch Gezelschap te Delft (Holland) op 8 Maart 1913) voert de schrijver als nieuwe grootheid in de bodemkunde in de relatieve verzadigingstoestand of de verzadigingsgraad van den bodem. Over dit onderwerp hopen wij binnenkort eene verhandeling te kunnen publiceeren. (Noot van de Redactie).