

# BODEMKUNDIG INSTITUUT, GRONINGEN.

De methode Comber voor het schatten van den zuurgraad  
van zure gronden <sup>1)</sup>

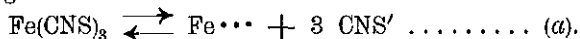
DOOR

DR. D. J. HISSINK.

(Ingezonden 21 Juni 1926).

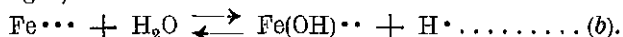
## 1. De rhodaan-reactie op ferri-ionen.

Zooals bekend is, is rhodaankalium (KCNS, dat is het kaliumzout van het rhodaanwaterstofzuur HCNS) een gevoelig reagens op ferri-ionen; zelfs een vrij verdunde ijzerchlorideoplossing geeft bij toevoegen van een oplossing van rhodaankalium een roode tint <sup>2)</sup>. Het optreden van de roode kleur berust op de vorming van ferrirhodanide (rhodaanijzer), dat is  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , dus het ferrizout van het rhodaanwaterstofzuur. Dit ijzerzout is zeer gemakkelijk oplosbaar in water, waarin het in ferri-ionen en rhodaan-ionen dissocieert volgens de vergelijking:



De beide ionen — Fe en CNS — zijn ongekleurd; de roode kleur is dus aan de ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  toe te schrijven. Er moet dus verband tusschen de roode kleur en de concentratie aan ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  bestaan. Daaruit volgt dus, dat de roode kleur versterkt wordt door alle middelen, die de ionisatie verminderen, die het evenwicht (a) dus naar links verplaatsen. Men kan dit bereiken door de concentratie aan ferri-ionen en aan CNS-ionen te vergrooten. Zoo zal eene even rose getinte oplossing, die ijzerchloride en rhodaankalium bevat, bij toevoeging zoowel van meer ijzerchloride als van meer rhodaankalium een sterkere roode tint verkrijgen.

Het kan ook voorkomen, dat er vrij veel ijzer in opgelosten toestand aanwezig is, maar niet voldoende in den vorm van ferri-ionen. Het ferri-ion heeft slechts zeer zwak basische eigenschappen; het gevolg hiervan is, dat het gemakkelijk met water hydrolyseert volgens de vergelijking <sup>3)</sup>:



Tengevolge van deze hydrolyse gaan er dus ferri-ionen verloren, wat weer van invloed is op de reactie (a); het evenwicht (a) wordt door het verdwijnen van ferri-ionen naar rechts verplaatst, het aantal

ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , neemt af, de roode kleur wordt minder. Omgekeerd zal de roode kleur moeten toenemen, wanneer de hydrolyse (b) teruggedrongen wordt. Men kan dit bereiken door de concentratie aan H-ionen te vergrootten, door dus de vloeistof aan te zuren. Zoö zal een even rood gekleurde oplossing door toevoëging van zoutzuur een roodere kleur aannemen; het evenwicht (b) wordt naar links verschoven en daardoor ook het evenwicht (a).

Er bestaat dus in waterige oplossingen, die voldoende ijzer en rhodaan bevatten, verband tusschen de concentratie aan  $\text{H}^+$  en de concentratie aan ferri-ionen; verder bestaat er verband tuschen de concentratie aan ferri-ionen en de concentratie aan ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , en ten slotte bestaat er verband tusschen de concentratie aan ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , en de roode kleur van de oplossing. Er bestaat dus in waterige oplossingen, die voldoende ijzer en rhodaan bevatten, verband tusschen de pH van de oplossing en de roode kleur van de oplossing <sup>5)</sup>.

Ik heb nagegaan, bij welke waterstof-ionenconcentratie de roode tint nog optreedt en gevonden, dat dit eerst bij vrij zure waterige oplossingen het geval is. Waterige oplossingen met een  $\text{pH} = 4$  geven de roode tint niet; zelfs bij een  $\text{pH} = 3$  is er nog weinig te zien. Eerst sterk zure oplossingen van een  $\text{pH} = 2$  geven een duidelijke roode kleur.

Met behulp van de reactievergelijking (b) kan men de verhouding (V) tusschen de hoeveelheid ijzer in gehydrolyseerden toestand en in ferri-ionenvorm berekenen. Noemen we de reactieconstante van (b) = K, dan is

$$K = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} \times C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Onder  $C_{\text{H}^+}$  wordt de concentratie (C) aan waterstofionen verstaan. Volgens BJERRUM <sup>6)</sup> is  $K = 25 \times 10^{-4}$ , zoodat

$$V = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{25 \times 10^{-4}}{C_{\text{H}^+}}$$

Wanneer  $C_{\text{H}^+}$  bekend is, kan dus V berekend worden. Voor  $\text{pH} = 5$ , dat is voor  $C_{\text{H}^+} = 0,00001$ , wordt  $V = 250$ , dat wil zeggen, dat het aanwezige ijzer voor verreweg het grootste gedeelte in den gehydrolyseerden vorm  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  voorkomt, terwijl de concentratie aan ferri-ionen zeer gering is. Voor  $\text{pH} = 2$ , dat is voor  $C_{\text{H}^+} = 0,01$ , wordt  $V = 0,25 = 1/4$ . Het aanwezige ijzer is dus voor  $4/5$  in den ferri-ionenvorm aanwezig en voor  $1/4$  in den  $\text{Fe}(\text{OH})$ -ionenvorm;  $V = \frac{1/5}{4/5} = 1/4$ . Bij een  $\text{pH} = 2$  zijn er dus veel ferri-ionen in oplossing, wat de roodkleuring versterkt.

Behalve de toevoëging van meer ijzer en rhodaan en het aanzuren van de oplossing, is er nog een vierde middel om de roode kleur te

versterken, resp. in kleurlooze vloeistoffen de roode kleur te verkrijgen, nl. de vervanging van het water door alcohol. Ook dit middel berust op het terugdringen van de dissociatie van de reactie (a). Terwijl toch het  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  in water sterk ioniseerend is, is dit in alcohol niet het geval; in alcohol treden dus meer roodgekleurde, ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  op. Vervanging van het water door alcohol heeft dus versterking van de roode kleur tengevolge, zooals het volgende in het laboratorium van Prof. Dr. W. REINDERS te Delft uitgevoerde onderzoek aantoont. Prof. REINDERS stond mij toe, deze resultaten hier op te nemen, waarvoor ik hem nogmaals mijn dank betuig. Bij  $\frac{1}{2}$  cc. van eene oplossing van  $\text{FeCl}_3$  in water werd gevoegd 18 cc., bevattende wisselende hoeveelheden water en alcohol (dus van 18 cc. water en 0 cc. alcohol tot 0 cc. water en 18 cc. alcohol) en 1 cc. van eene oplossing van  $\text{KCNS}$  in alcohol. De alcohol was van 95—96 %. Daarna werden de kleuren in de verschillende buisjes met elkander vergeleken, waarbij de lichtste tint = 100 werd gesteld. Het resultaat is in onderstaande tabel opgenomen.

$\frac{1}{2}$ cc $\text{FeCl}_3$ (in $\text{H}_2\text{O}$ ) + 1 cc $\text{KCNS}$ (in alcohol)		
waarbij		intensiteit van de roode kleur.
cc alcohol.	cc $\text{H}_2\text{O}$ .	
0	18	100
3	15	106
6	12	108
8	10	145
10	8	206
12	6	330
14	4	600
16	2	970
18	0	2100

Opmerkelijk is het, dat vooral de vervanging van de laatste 2 cc. water door alcohol met eene groote sprong in de intensiteit van de roode kleur (van 970 op 2100) gepaard gaat. Aangezien in de totaal 19,5 cc. vloeistof nog  $\frac{1}{2}$  cc. water aanwezig is, dat is ongeveer 2,5 %  $\text{H}_2\text{O}$  op alcohol, heb ik mij de vraag gesteld, wat de invloed van de vervanging van deze laatste hoeveelheid water door alcohol is. Deze is gebleken uiterst gering te zijn. Dit punt is voor de toepassing op het grondonderzoek van belang, omdat de luchtdroge grond steeds nog eenige procenten water bevat.

## 2. Het reagens van Comber voor zure gronden.

COMBER toonde aan, dat er gronden zijn, die met een geconcentreerde oplossing van KCNS in water geschud, een meer of minder rood gekleurd filtraat geven. Bij gebruik van een alcoholische KCNS-oplossing werd de roode kleur aanzienlijk versterkt, terwijl sommige gronden, die met de waterige KCNS-oplossing geen roode kleur gaven, dit met eene alcoholische KCNS-oplossing wel deden. COMBER onderzocht nu verder eene serie gronden eenerzijds met zijn alcoholische KCNS-oplossing, bevattende 40 gram KCNS per liter alcohol van 95 à 96 % en anderzijds volgens de methode van HUTCHINSON-MACLENNAN op hun vermogen om Ca uit eene calciumbicarbonaat-oplossing vast te leggen. Alle gronden, die kalk adsorbeerden, gaven met het COMBER-reagens een roode of rose kleur; bij gronden, die geen kalk adsorbeerden, bleef het reagens kleurloos. Zooals hieruit blijkt, heeft COMBER zijn gronden niet op hun zuurgraad (pH) onderzocht <sup>7)</sup>.

Wanneer een grond een kleurlooze waterige of alcoholische KCNS-oplossing rood kleurt, dan moeten er ferri-ionen uit den grond in de oplossing zijn overgegaan, om met de rhodaan-ionen de roodgekleurde, ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  te vormen. Over de wijze, waarop deze ferri-ionen uit den grond in de oplossing overgaan, loopen de meeningen uiteen. Ook oplossingen van andere zouten werken op deze wijze op den grond in; naast het ijzer komt ook aluminium in oplossing. Sommigen meenen, dat hier een directe uitwisseling van kationen uit de oplossing tegen Fe en Al uit den grond plaats vindt; volgens anderen zouden de kationen uit de oplossing eerst tegen H-ionen uit den grond uitwisselen, waarna de zure oplossing ijzer en aluminium uit den grond in oplossing brengt. Een feit is het, dat de sterkte van het zuur van het zout, dat op den grond inwerkt, een rol speelt. Bij gebruik van eene oplossing van kaliumacetaat vond van DER SPEK <sup>8)</sup> alleen bij sterk zure gronden en dan nog slechts uiterst kleine hoeveelheden  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  in oplossing, terwijl bij inwerking van  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ongeveer  $4,5 \times$  meer  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  in oplossing ging. Ik ga hier niet nader op in; voor ons doel is het voldoende te weten, dat bij behandeling van een grond met oplossingen van zouten door onderlinge uitwisseling basen (Ca, Mg, K en Na) in oplossing gaan en dat bij zure gronden ook Al en Fe in de oplossingen verschijnen. De gronden moeten evenwel al vrij sterk zuur zijn, om weegbare hoeveelheden Al en Fe in oplossing te geven. CARR <sup>9)</sup> heeft gronden, die met het COMBER-reagens een goed roode kleur gaven, met verzadigde alcoholische oplossingen van verschillende zouten geschud, doch in de filtraten, na toevoeging van het COMBER-reagens, geen roode kleur waargenomen. Ik kan dit bevestigen en schrijf het in hoofdzaak toe aan de geringe concentratie van de gebruikte alcoholische oplossingen. Zoo bevat eene alcoholische KCl-oplossing slechts ongeveer 1 gram KCl per Liter. Eene equivalente alcoholische KCNS-oplossing gaf, met een goed zuren grond geschud, ook slechts een geringe rose tint. De voordeelen van het reagens-COMBER, het

bekende reagens I, bevattende 40 gram KCNS op 1 liter alcohol van 95 à 96 %, zijn dus de volgende. In de eerste plaats bezit KCNS een groote oplosbaarheid in alcohol; er werken dus veel K-ionen uit de oplossing op den grond in. In de tweede plaats is het rhodaan-waterstofzuur een sterk zuur, wat mede van invloed is op de hoeveelheid Fe en Al, die in oplossing gaat. En ten slotte vindt de reactie in een alcoholisch milieu plaats, waardoor de vorming van ongedissocieerde moleculen  $\text{Fe}(\text{CNS})_2$  bevordert en het evenwicht ( $\alpha$ ) dus naar links verschoven wordt. Dit alles bevordert het optreden van de roode kleur. Als bijkomend voordeel van het COMBER-reagens I moet nog genoemd worden de omstandigheid, dat de grond na het schudden met de alcoholische oplossing snel bezinkt en volkomen heldere bovenstaande vloeistoffen geeft, wat de beoordeeling van de roode kleur vergemakkelijkt.

### 3. Verband tusschen de pH van den grond en de sterkte van de roode kleur met reagens I.

Ik kom thans tot de vraag, of er verband tusschen de pH van den grond en de sterkte van de roode kleur, die bij het schudden van den grond met het COMBER-reagens I optreedt, bestaat. Het is niet mogelijk dit verband theoretisch voor het systeem grond-alcohol-KCNS af te leiden, zooals dat voor het systeem  $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-KCNS}$  het geval was. Er blijft dus niets anders over dan langs empirischen weg na te gaan, of er verband bestaat.

COMBER spreekt van een kwalitatief reagens voor zure gronden, maar heeft de pH van de onderzochte gronden niet bepaald. Volgens onderzoekingen van Dr. VAN DER SPEK en mij, waaraan de analisten A. DEKKER en M. DEKKER medegewerkt hebben, treedt bij zeer zwak zure gronden van een pH van ongeveer 6,5 — 7,0 nooit eenige rose tint op. In zeer enkele gevallen werd ook bij zwak zure gronden (pH ongeveer 6 — 6,5) geen tint waargenomen, maar meestal geven deze gronden een licht rose tint, soms ook een zeer licht roode tint. Het COMBER-reagens blijkt dus zelfs uit zwak zure gronden voldoende ijzer in den ferri-vorm in oplossing te brengen, om eene door de kleur waarneembare hoeveelheid ongedissocieerde  $\text{Fe}(\text{CNS})_2$  moleculen te vormen <sup>10</sup>).

Om nu het verband tusschen de pH van den grond en de sterkte van de roode kleur na te gaan, is aanvankelijk geheel volgens de voorschriften van COMBER gewerkt. Daartoe werd een reagens I bereid, bevattende 40 gram KCNS in 1 liter alcohol van 95 à 96 %. 2 gram luchtdroge grond werden met 5 cc. van dit reagens I in nauwe met een kurk gesloten buisjes geschud en na bezinken de kleur waargenomen. De gebruikte buisjes waren alle van nagenoeg dezelfde afmetingen. Het komt hier natuurlijk vooral op de diameter van de kolom vloeistof aan, die practisch bij alle gelijk moet zijn.

De hoeveelheid losgebonden water in 2 gram grond is in den regel niet veel hooger dan 0,125 gram, zoodat per 5 cc. alcohol gewoonlijk niet meer dan 0,125 gram, dat is 2,5 % water, voorkomt, een bedrag,

dat, zooals wij zagen, geen waarneembaren invloed meer op de roode kleur uitoefent. Alleen gronden met een zeer hoog humusgehalte kunnen in luchtdrogen toestand meer water bevatten, doch van deze gronden kan minder grond afgewogen worden. Bij onderzoek bleek het evenwicht zich niet direct in te stellen; de roode kleur neemt na verloop van tijd toe <sup>11)</sup>. Dit is trouwens reeds in waterige en alcoholische oplossingen zonder grond het geval en bij toevoeging van grond ligt het voor de hand, dat langer tijd noodig zal zijn, vóór het evenwicht bereikt wordt. Men moet minstens één dag wachten. Het voorschrift is thans zóó, dat de grond den eersten dag af en toe met reagens I geschud wordt; dit wordt op den tweeden dag herhaald, waarna de kleur op den morgen van den derden dag beoordeeld wordt <sup>12)</sup>.

Op deze wijze werden een groot aantal gronden van bekende pH met reagens I behandeld. Zooals hierboven reeds werd opgemerkt, kleuren de gronden, die minder zuur dan 6,5 zijn, reagens I niet. Bij gronden zuurder dan 6.5 wisselden de kleuren af van zeer licht rose tot soms zwart rood (ondoorzichtig) toe. De beoordeeling van de roode kleur vond plaats door vergelijking met roode kleuren van verschillende sterkte, die bereid waren door aan reagens I opklimmende hoeveelheden van eene ijzerchlorideoplossing toe te voegen. Er bleek verband tusschen de pH van den grond en de sterkte van de roode kleur te bestaan. In het algemeen nam de sterkte toe, naarmate de grond zuurder was. Toch bleken er soms vrij groote onregelmatigheden op te treden. Wij hebben getracht hieraan tegemoet te komen.

In de eerste plaats bleek de hoeveelheid grond een rol te spelen. Dit was trouwens te verwachten. Ook bij de potentiometrische pH-bepalingen van de waterige grondsuspensies is de verhouding grond : water van invloed; bij sterkere concentratie's neemt de gemeten waterstofionenconcentratie toe, om ten slotte een maximum te bereiken (pH dus een minimum). Op grond van dit resultaat is voorgesteld de potentiometrische pH-bepalingen in zoo dik mogelijke, waterige grondsuspensie's uit te voeren <sup>13)</sup>. Ook bij de methode-COMBER traden sterkere roode kleuren op, naarmate meer grond per 5 cc. van reagens I genomen werd; d. w. z. bij gebruik van meer grond werd de pH zuurder getaxeerd. Bij humusrijke gronden (vanaf ongeveer 15 % à 20 % humus) traden bij gebruik van 2 gram grond of meer per 5 cc. van reagens I geen of zoo goed als geen waarneembare verschillen in de roode kleur meer op. Bij humuszandgronden met weinig humus waren nog kleurverschillen bij gebruik van 2 tot 3 gram waarneembaar; bij gebruik van 3 tot 4 gram grond werd nagenoeg dezelfde roode tint verkregen. Bij de gegeven voorschriften wordt getracht met dezen invloed van de hoeveelheid grond rekening te houden.

Verder gaven sommige zandige leemgronden nogal vrij groote afwijkingen van de vastgestelde schaal. Zoc werd bijv. een leemgrond met een pH = 4,7 bij gebruik van 2 gram grond op ongeveer 5,5

getaxeerd. Door ook hier in plaats van 2 gram 4 gram grond te gebruiken, werd de kleur ietsje rooder, zoodat een pH van ongeveer 5,5 tot 5 getaxeerd werd. Het verschil met de gemeten pH van 4,7 is dan al zóó gering, dat het voor eene globale taxatie wel gebruikt kan worden. Het is ons ook gelukt, in dit geval de oorzaak van het verschil op te sporen. Aan reagens I werd een kleine hoeveelheid ijzerhydroxyde toegevoegd, zoodat per liter 400 mgr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aanwezig was. Dit ijzerhydroxyde bevattende reagens moet vóór het gebruik geschud worden. 4 gram van den bovenbedoelden leemgrond gaven met 5 cc. van dit reagens een kleur, die volgens de schaal met een pH van 4,5 à 5 overeenkwam. Op grond hiervan hebben wij de conclusie getrokken, dat deze zure leemgrond zóó arm aan in rhodaanwaterstof-zuur oplosbare ferriverbindingen was, dat hij tengevolge hiervan niet die roode kleur kon geven, die met zijn gemeten zuurgraad overeenkomt. Bij een onderzoek van verschillende gronden met dit ijzerhoudende reagens I traden, behalve bij eenige zure, humusarme leemgronden, evenwel nagenoeg geen kleurveranderingen op. Ik heb daarom gemeend, mij bij het gewone COMBER-reagens te moeten houden en mij er toe bepaald op de mogelijkheid van afwijkingen bij zure humusarme leemgronden te wijzen <sup>14)</sup>.

Ook sommige hoogveengronden (vrij onvergane hoogveenhumus) bleken niet in de schaal te passen. Zij kleurden het reagens I zwak rood en werden op een pH van ongeveer 5,5 — 6 getaxeerd, terwijl bij meting de pH aanzienlijk zuurder bleek te zijn, tot ongeveer 4,5 toe. Bij andere zure hoogveengronden traden evenwel goed roode kleuren op, die vrijwel met de gemeten pH overeenkwamen <sup>15)</sup>.

Ten slotte gaven sommige gronden geen roode, doch gele kleuren; ook trad soms een groene kleur op (aanwezigheid van mangaan). In deze gevallen is de methode-COMBER niet te gebruiken.

Op grond van de bovenstaande resultaten zijn nu voorschriften voor de methode-COMBER gegeven. Een exemplaar van deze voorschriften wordt op aanvraag gaarne toegezonden. Doch zelfs bij het nauwkeurig opvolgen van deze voorschriften treden nog vele en soms niet onaanzienlijke afwijkingen van de gemeten pH's op, ook al zondert men de onvergane hoogveenhumusgronden en de zure humusvrije, zandige leemgronden uit. Wij hebben deze afwijkingen evenwel nooit hooger dan hoogstens 1 in de pH gevonden. Eene *nauwkeurige* taxatie van de pH geeft de methode-COMBER dus niet. Maar wel kan de methode, bij nauwkeurig opvolgen van de voorschriften, dienen om een globalen indruk van den zuurgraad van den grond te verkrijgen. Ik heb daarom de pH-waarden volgens COMBER ook steeds op globale wijze aangegeven (aldus: pH ongeveer 7 — 6,5; ongeveer 6,5 — 6; ongeveer 6 — 5,5; enz.). Sommigen meenen, dat ik beter gedaan had, geen pH-waarden te geven, doch te spreken van zeer zwak zuur, zwak zuur, enz. Ik geloof, dat de pH thans voldoende is ingeburgerd, om deze grootheid ook in de praktijk te kunnen gebruiken.

Ten slotte waarschuw ik er nog voor, dat bij een zoo samengesteld medium als de grond is, steeds verrassingen mogelijk zijn. Het is daarom gewenscht, af en toe de COMBER-pH's te controleeren. En op nieuwe grondtypen mag de methode zonder voorafgaand onderzoek niet worden aangewend.

Ik meen hiermede de zwakke zijden van de methode-COMBER, zooals deze thans vrij veel in Nederland wordt toegepast, voldoende in het licht gesteld te hebben. Onwillekeurig vraagt men zich af, hoe het dan toch komt, dat deze methode na vier jaar — het eerst werd de methode door een landbouwer aangewend in Juli 1922 — zich zóó heeft ingeburgerd, dat de zgn. COMBER-toestellen reeds thans aan ongeveer 750 personen in Nederland zijn afgeleverd en dat niettegenstaande sinds Juni 1923 geen letter meer door mij over deze methode gepubliceerd is <sup>16)</sup>. Ik meen het antwoord op deze vraag te moeten zoeken in de omstandigheid, dat de methode vooral *vergelijkenderwijze* wordt aangewend, en wel ten eerste voor het schatten van den zuurgraad van verschillende plekken in één en hetzelfde perceel en ten tweede voor het nagaan van de veranderingen, die de zuurgraad van één en hetzelfde perceel in den loop der jaren onder invloed van bemesting, plantengroei en klimaat ondergaat. En dit is de sterke zijde van de methode, omdat de verkregen pH-taxaties van de gronden van verschillende plekken van éénzelfde perceel, resp. van verschillende jaren van éénzelfde plek, zij mogen dan absoluut wat te hoog of te laag zijn, onderling toch zeer goed overeenstemmende waarden opleveren. Wat ik hier bedoel, moge aan een enkel voorbeeld worden toegelicht. De 5 verschillend bemeste veldjes van een proefveld gaven pH's oploopende van 5,9 tot 6,3. De COMBER's werden getaxeerd van ongeveer 5,5 tot bijna 6, dat is ongeveer 0,5 pH te zuur. De 5 roode tinten van de 5 buisjes verschilden alle iets in kleur en liepen in dezelfde volgorde op, als de pH afliep (roodste kleur in den grond pH = 5,9; minst roode kleur in den grond pH = 6,3).

Ten slotte merk ik nog op, dat het feit, dat de methode COMBER zich zóó snel in de praktijk heeft ingeburgerd, er op wijst, dat de praktijk reeds met een globale kennis van den zuurgraad van den grond hare voordeelen weet te doen.

---

#### *Resumé.*

#### *The Comber method for the estimation of the acidity of acid soils.*

The relation between a) the pH of watery solutions containing sufficient Fe and CNS, and b) the red colour of the solution, together with the influence which the substitution of alcohol for water had on the intensity of the red colour, was studied. In watery solutions the red tint first appeared when the hydrogen ion concentration was fairly high (pH lower than 4).



The COMBER reagent (a practically saturated solution of KCNS in 95—96 % alcohol) was turned pink by soils with a pH of 6,5 and upwards. The advantages of this reagent are : 1/ the great solubility of KCNS in alcohol; 2/ the strength of the HCNS and 3/ the alcoholic medium.

With the aid of a colour scale made by adding increasing quantities of  $\text{FeCl}_3$  to the COMBER reagent, the red colour imparted to the reagent by a large number of soils of widely divergent types was compared with the pH of these soils. Generally speaking, there was found to be a relation between the pH and the red colour. In investigating sandy soils with little humus, however, more soil must be used per 5 cc. reagent. Acid sandy loam soils practically devoid of humus gave lighter red colours than was to be expected from their pH; the red colour was sufficiently deepened by using a reagent containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (400 mgms per liter). Peat soils consisting largely of unhumified organic matter sometimes gave red colours considerably below what was anticipated in view of their pH.

With the exception of some unhumified peat soils and acid loam soils there was a sufficient relation between the red colour with the COMBER reagent and the pH of the soils to allow of at least a rough estimation of the pH on the basis of the red colour. On comparing soil samples from various parts of one and the same plot or soil samples from one and the same spot taken in successive years, the pH's estimated by means of the COMBER method gave values which — whether somewhat too high or too low — were found to differ from each other in pretty nearly the same ratio as the actual pH's.

With so composite a medium as the soil, however, it is always desirable to check results. For new types of soil the method should not be used without previous investigation.

#### NOTEN.

1) Naar een voordracht, gehouden voor de Wetenschappelijke Afdeling van het Natuurkundig Genootschap te Groningen op Zaterdag 13 October 1923.

2) Zonder verdere bijvoeging wordt onder eene „oplossing” steeds een oplossing in water verstaan.

3) Ik laat hier de verdere hydrolyse van  $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$  tot  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nu buiten beschouwing. Volgens E. MÜLLER (Das Eisen und seine Verbindungen) zou het ferri-ion niet verder dan tot  $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$  hydrolyseeren, terwijl het vaste  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in eene waterige suspensie alleen  $\text{Fe}(\text{OH})^{++} + 2 (\text{OH})^-$  in oplossing zou brengen.

4) De concentratie aan waterstofionen wordt gewoonlijk door de grootheid pH uitgedrukt. Zie o. m. deze Verslagen N°. XXVII, blz. 133—145.

<sup>5)</sup> Men kan berekenen, dat de concentratie aan ongedissocieerde  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ -moleculen evenredig is met de derde macht van de waterstofionenconcentratie.

<sup>6)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*.

<sup>7)</sup> De eerste publicatie van COMBER „A qualitative test for sour soils” verscheen in het laatst van 1920 in *The Journal of Agricultural Science*, Volume X (1920). Later is door SAINT, een assistent van COMBER, een onderzoek naar het verband tusschen de pH, de roode kleur en de kalkbehoefte van den grond ingesteld (zie *Base Exchange in Soils*, A general Discussion held by the Faraday Society, December 1924, 594—598). In het algemeen vindt SAINT verband tusschen de roode kleur en de pH. Er zijn evenwel uitzonderingen; de grootste is wel deze, dat een grond, met eene pH = 4,9 getaxeerd zou worden als pH ongeveer 5,5 à 6.

<sup>8)</sup> Deze Verslagen, N<sup>o</sup>. XXVII, blz. 188, tabel 6.

<sup>9)</sup> R. H. CARR, *Measuring soil toxicity, acidity, and basicity*; *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **13**, 931 (1921).

<sup>10)</sup> Dergelijke gronden geven met eene geconcentreerde waterige KCl-oplossing geschud, geen weegbare hoeveelheden Al en Fe in oplossing; zelfs is dit met de meeste gronden met een pH van ongeveer 5 à 6 nog niet het geval. Zeer leerrijk in dit opzicht zijn de cijfers in Dr. VAN DER SPEK's verhandeling (t.a.p., zie noot 8), blz. 172—174, tabel 1, 2 en 3.

<sup>11)</sup> COMBER heeft hier reeds op gewezen en nà hem SAINT (zie noot 7, blz. 597). SAINT trekt hieruit de conclusie, dat „iron and aluminium would appear to come into solution as a secondary effect to the increase of the hydrogen ion concentration of the system”.

<sup>12)</sup> Veel langer mag men niet wachten, omdat daarnà de kleur weer verminderen kan.

<sup>13)</sup> Zie de publicatie van Dr. D. J. HISSINK en Dr. JAC. VAN DER SPEK, deze Verslagen, N<sup>o</sup>. XXXI, blz. 247.

<sup>14)</sup> Ook SAINT (t.a.p. blz. 598) meent de lichtroode kleur bij sommige vrij zure gronden aan een gebrek aan ijzer in den grond te moeten toeschrijven. Hij bepaalt ook de „titratable acidity” en vindt deze weer op de goede hoogte. Indien deze „titratable acidity” aan de in oplossing gegane hoeveelheid Al + Fe is toe te schrijven, moet de verhouding van Al : Fe in even zure gronden, die verschillende roode kleuren, doch een gelijke „titratable acidity” geven, verschillend zijn. SAINT heeft deze verhouding niet bepaald. CARR (t.a.p., noot 9, blz. 931) merkt op, dat het filtraat bij alle onderzochte zure gronden nà behandeling met het COMBER-reagens een overmaat aan Al boven Fe bevat. Zooals hierboven reeds is opgemerkt, kan aan het bezwaar van het voorkomen van weinig oplosbaar ijzer in voldoende mate tegemoet gekomen worden, door meer grond te nemen. Hoe weinig ijzer in een geschikten vorm slechts in zure

gronden behoeft voor te komen, om de roode kleur te geven, volgt uit een onderzoek van CARR (t.a.p. blz. 932). In 1922 heb ik aan verschillende personen in Nederland het ijzeroxyde bevattende reagens I doen toekomen, met het verzoek te willen nagaan of zich kleurverschillen bij het gebruik van de beide reagentia I (met en zonder ijzeroyde) voordeden. Slechts een enkele heeft mij bericht, dat zich geen of althans geen noemenswaarde kleursverschillen voordeden; van de anderen heb ik geen antwoord ontvangen.

<sup>15)</sup> Ook CARR (t.a.p. blz. 932) heeft dit gedrag reeds bij sommige „muck soils” opgemerkt. Hij meent, dat de „acidity of these soils is of organic nature and much less harmful to growing plants. Several muck soils showing an acid reaction to litmus and no color with potassium thiocyanate solution did not correspond to liming in the field”. Voorzichtigheidshalve wordt eraan toegevoegd: „However, less extensive work has been done by the writer on the muck soils than on other types”.

<sup>16)</sup> In Mei 1926 verschenen eenige Verhandelingen over de toepassing van de methode in de praktijk. In een dezer artikelen werd voorgesteld de reagentia I en II zelf te maken (met brandspiritus). Ik heb hiertegen gewaarschuwd (Veldbode, Mei 1926).