HET METEN

VAN

WATERSTOF-IONENCONCENTRATIES

in bodemextracten en bodemsuspensies

DOOR

J. HUDIG en W. STURM.

(Ingekomen den 9en April 1919).

Overgedrukt uit de „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations", No. XXIII, 1919.

's-GRAVENHAGE,
GEBRS. J. & H. VAN LANGENHUYSEN.
1919.

Het meten van waterstof-ionenconcentraties in bodemextracten en bodemsuspensies,

DOOR

J. HUDIG en W. STURM.

(*Ingekomen den 9en April* 1919.)

Inleiding.

Sedert jaren is men bezig geweest den actueelen zuurgraad van grondextracten of -suspensies te bepalen. Tal van methoden vindt men in de literatuur aangegeven, waarvan wij hier slechts in 't kort de belangrijksten zullen noemen. Het spreekt van zelf, dat door gewone titratie geen juist beeld van den zuurgraad is te verkrijgen. De meeste grondextracten of -suspensies zijn immers gekleurd, zoodat de omslag van de indicator bijna of in 't geheel niet is waar te nemen. Dat men dan ook geen overeenstemmende waarden verkreeg, was niet te verwonderen. Daarbij komt nog, dat met de toename van de hoeveelheid loog steeds een sterker kleuring optreedt. Ook neemt de grond bij alcalisch worden steeds zuurstof uit de lucht op, hetgeen volgens sommige onderzoekers gepaard gaat met afsplitsing van humuszuur [1]). Wij kunnen dan ook veilig aannemen, dat die methode tot het verleden behoort. SVEN ODÉN [2]) bewees nog kortelings door titratie geen nauwkeurige bepalingen te kunnen verkrijgen.

In 1897 publiceerde TACKE [3]) zijn methode van aciditeitsbepalingen in gronden. Door de hoeveelheid CO_2 te bepalen, die door een grond bij kamertemperatuur van geslibd $CaCO_3$ werd afgesplitst, kreeg hij een maatstaf voor de aanwezigheid van de hoeveelheid zuur.

Een bezwaar was echter, bij welke temperatuur moet de neutralisatie geschieden? In de natuur beschikt men over den factor: tijd. In 't laboratorium is deze te vervangen, door bij hooger temperatuur te werken. TACKE deed daarom eveneens bepalingen bij verwarming en 't bleek, dat na neutralisatie in de koude, bij verhooging van

---

1) Chemiker Zeitung 21, 174 (1897).

2) Intern. Mitt. f Bodenkunde VI, 86 (1916).

3) Chemiker Zeitung 21, 174 (1897).

temperatuur opnieuw CO_2 werd afgesplitst, hetgeen waarschijnlijk berust op een ontleding van de organische stof. De methode TACKE is in 1908 verbeterd door SÜCHTING [1]).

VAN DAALEN [2]) toont aan dat de methode TACKE voor de bepaling van de hoeveelheid $CaCO_3$ voor te ontzuren gronden niet bruikbaar is.

BAUMANN en GULLY [3]) publiceerden in datzelfde jaar een coloriemetrische methode ter bepaling van de bodemaciditeit, die hierop berust, dat humuszuren uit joodzure zouten equivalente hoeveelheden jodium vrij maken. Daarna wordt gefiltreerd en aan het filtraat stijfsel toegevoegd. De kleurintensiteit is dan een maat voor den zuurgraad.

Kort daarop in 1909 verscheen een nieuwe methode van ALBERT [4]). Hij voegde bij elkaar MgO, grond en een ammoniumzout Het afgesplitste ammoniak werd opgevangen in H_2SO_4 van bekende sterkte. Ter verdrijving van alle ammoniak werd 20 minuten gekookt. Dus dit was eveneens een neutralisatie in de warmte.

Zoo bepaalt LIPPMANN [5]) het zuurgehalte door verschillende bacteriënkulturen. CHRISTENSEN [6]) qualitatief met lakmoespapier of azotobacterkulturen.

DAIKUHARA [7]) behandelt de gronden met neutrale zouten (KCl, NaCl, K_2SO_4, KNO_3) en titreert het filtraat. Als indicator gebruikt hij lakmoes, die juist de meest ongevoelige indicator is voor waterstofionen.

TRUOG [8]) gebruikt de Zns-methode om zure gronden te bepalen, Andere onderzoekers zijn WHEELER, HARTWELL and SANGENT [9]). VEITCH [10]) en RAMANN [11]).

HOPKINS, KNOX en PETTIT [12]) schudden de grond met 5 pct. NaCl-oplossing en titreerden daarna.

Toevoeging van neutrale zouten geeft verhooging van aciditeit en dus een onjuist beeld van den zuurgraad. Evenzoo is het contrôleeren met lakmoespapier onbetrouwbaar, daar blauw lakmoespapier door selectieve adsorptie van de base rood gekleurd wordt [13]). Het aantal

---

1) Zeitschr. f. Angew. Chemie 21, 151 (1908).
2) Chem. Weekblad 1906 Pag. 611.
3) Naturwissenschaftl Zeitschr. f. Forst u. Landw. schaft 1908.
4) Zeitschr. f. Angew. chemie 22, 532 (1909).
5) Ref. in Jahresber. Agric. 597 (1911).
6) Chemiker Zeitung 37, 1005, (1913).
7) Bull. Imp. Centr Agric. Exp. stat. Japan 2, (1914).
8) Soil acidity and methods for is detection; Science n. s. v. 42, No. 1084, pag. 505.
9) Journal of the Amer. chem, Soc, 22, 153.
10) Journal of the Amer. chem. Soc, 26, 637.
11) Zeitschr. f. Forst u. Jagdwesen 1899.
12) U. S. Dep. of Agric. Bull. 73. 114 (1903).
13) CAMERON. The soil solution (1911).

methoden is legio en alleen dat wijst er reeds op, dat men niet de juiste en afdoende methode had gevonden.

Toen de toepassing van de concentratieketen ter bepaling van [H·] meer ingang begon te krijgen bij de biologen, waren er tevens eenige onderzoekers die deze methode op grondextracten of -suspensies toepasten. We noemen o. a. SAIDEL [1]), G. FISCHER [2]) en GILLESPIE [3]). Van de Hollandsche onderzoekers geeft ABERSON [4]) in 1916 een uitvoerige mededeeling over zijn onderzoek van bodemextracten en suspensies met behulp van de concentratie in het licht. Jammer dat hij geen nauwkeurige omschrijving van zijn toestellen geeft. In Augustus 1917 verscheen een verhandeling van TYMSTRA over „vergelijkend onderzoek van eenige slijmzieke en niet slijmzieke gronden" [5]). De oorzaak van de slijmziekte waren sommige bacteriën in den bodem, zoodat het voor den onderzoeker van belang was den reeëlen zuurgraad van bodemoplossingen te kennen. Hij werkt met grondsuspensies. De moeilijkheid was, dat hij geen constante aflezingen kon verkrijgen. Eerst schreef hij dat toe aan bacteriewerking in het bodemextract, maar komt later, na toevoeging van thymol, daarvan terug. Volgens hem kan de z.g. schaukel-electrode van HASSELBALCH [6]) constante aflezingen geven, daar het ontbreken van een „Puffer" in de bodemextracten misschien de oorzaak zal zijn. [7]).

Het zijn vooral de Amerikaansche onderzoekers SHARP en HOAGLAND [8]) die een uitvoerige beschrijving geven van het bepalen van [H·] in bodem*suspensies*. Metingen in bodemextracten achten zij minder juist. Door reducties aan de electrode (Pt-zwart + waterstof) kan het evenwicht verbroken worden (bv. nitraten gaan over in NH_3) dat bij aanwezigheid van grond direct weder hersteld wordt. Ook wijken ze van den gewonen vorm van electrode af [9]). NOLTE [10]) toont eveneens aan dat voor een goed evenwicht bodem en oplossing met elkaar in aanraking moet zijn.

Verder zijn er nog enkele mededeelingen verschenen in de Duitsche literatuur van H. KAPPEN en ZAPFE [11]). Zij behandelden 10 gram grond met $^1/_1$ norm. KCl of 10 pct. Ca-acetaat mengsel gedurende

---

1) Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5, 147 (1915).
2) Ref. Zbl. f. Agrik. 43, 660 (1914).
3) Ref. Chem. Zentr. Blatt 1916 I, 524.
4) Cultura 28, 332 en 364 (1916) en
Mededeeling van de Rijks Hoogere L. T. en B. school 11 96, (1916).
5) Bull. van het Deliproefstation 9, Aug. 1917.
6) Biochem. Zeitschr. 49, 451 (1913).
7) Deze kwestie is niet alleen praktisch maar ook theoretisch allerminst zeker.
8) Journ. Agr. Research 7, 123 (1916).
9) STURM. Chem. Weekblad 1918, pag. 917.
10) Journ. f. Landwirtsch, 65 (1917).
11) Die landw schaftl. Versuchsst. 90, 321 (1917).

twee uur en bepaalden daarna de waterstofionenconcentraties. Een juist beeld krijgt men op deze wijze echter niet zooals we later zullen zien, hetgeen eveneens door andere onderzoekers is gevonden. KAPPEN [1]) vond in 1918 bij een onderzoek van de [H·] in wortelsappen, dat deze zeer beïnvloed werd door zouten en wijst op het belang daarvan voor het bodemonderzoek. Door toevoeging van neutrale zouten vonden wij een hoogeren zuurgraad. Vooral $BaCl_2$ scheen een sterke vermeerdering van [H·] tengevolge te hebben.

Waardoor wordt de aciditeit in den bodem veroorzaakt? Over deze vraag is heel wat strijd gevoerd, die nog heden niet tot een beslissing gekomen is. Bestaan er werkelijk z.g.n. humuszuren, die aan den bodem een zekere aciditeit geven of zijn het slechts adsorptie-verschijnselen? Zoo beweert VAN SCHERMBEEK [2]), dat „die Humussäure ein Wissenschaftlicher Lapsus sind."

BERZELIUS spreekt reeds van humuszuren en noemt humin- en krenzuur, maar ook andere zuren zooals azijnzuur en fosforzuur. Het gelukte PONTIN [3]) azijnzuur, appelzuur en fosforzuur aan te toonen. Het begrip zuur werd toen echter anders opgevat. BERZELIUS vatte zuren op als waterhoudende neg. oxyden, die zich met pos. oxyden tot zouten verbonden.

RITTER [4]) toonde in den bodem aan oxaalzuur, mierenzuur en boterzuur ontstaan door bacterie-werking.

STREMMA en ALBERT [5]) betwisten elkaar het bestaan van humuszuren en werpen de vraag op of de Tackensche-methode een neutralisatie of een adsorptie methode is. ALBERT [6]) zegt, dat de loodzandvorming alleen op die gronden plaats vindt, die organische zuren bevatten en neemt aan, dat er eveneens een absorptie-aciditeit bestaat. Volgens hem bepaalt men volgens TACKE alleen de vrije zuren, daar absorptie niet zoo spoedig kan plaats vinden. Hij haalt het onderzoek van SÜCHTING [7]) aan, die door uitvriezen de humus in twee gedeelten scheidde, n.l. in een colloidaal en een niet-colloidaal gedeelte. Het eerste reageerde niet zuur, terwijl het tweede met metalen waterstofontwikkeling gaf.

STREMMA [8]) beweert dat hij wel eens verkeerd begrepen wordt. In veenwater heeft hij nooit anders dan CO_2 gevonden en volgens hem

---

1) Die landw. schaftl. Versuchsst. 91, 1 (1918).
2) Journ. f. prakt. Chem. 75, 517 (1907).
idem 78, (1908).
Zeitschr. f. Forst u. Jagdwesen 587, 653, 719 (1903).
3) Kongl. Landbruks academien i. Stockholm Annaler 1, 240 (1813).
4) Centralbl. f. Bakteriologie 34, 577 (1912).
5) Chem Zentral bl. 1910 I, 758.
6) Zeitschr f. prakt. Geologie 17, 523 (1909). > hoe ka. dit?
7) Zeitschr. f. prakt. Geologie 19, 72 (1911).
8) Zeitschr. f. prakt. Geologie 17, 529 (1909).

kan de methode TACKE geen aanspraak maken op de bepaling van vrije humuszuren. BAUMANN verklaart immers CO_2 afsplitsing is het gevolg van een colloidale werking in den bodem. Bovendien zegt hij verder, neemt ALBERT slechts het bestaan van humuszuren aan in de hoop, dat ze ontdekt zullen worden.

Zeer uitvoerige onderzoekingen zijn gedaan door BAUMANN en GULLY [1]). Zij nemen aan, dat de oorzaak van de bodemaciditeit gezocht moet worden in adsorptie-verschijnselen. GULLY [2]) gaat zelfs verder en veronderstelt, dat alleen dan zuren ontstaan, indien op den bodem chemische reagentia (neutrale zouten) inwerken. Voor dien tijd zijn ze niet aanwezig. Hij wordt bestreden door SVEN ODÉN [3]) die het bestaan van vrije humuszuren aanneemt en dit tracht te bewijzen door een geleidbaarheidsonderzoek. Ook bereidde ODÉN [4]) een humuszuur op een bepaalde manier en volgens geleidbaarheidsmetingen zou dat drie-basisch zijn, met een moleculair gewicht van ± 1000. Bij 100° ontleedt het en gaat onder waterverlies over in een harde massa. Ten slotte zegt hij, de concentratieketen moet het uitmaken of we hier met werkelijke zuren te doen hebben.

Zonder een oordeel te vellen over de verschillende meeningen, lijkt ons het onderzoek van ODÉN niet overal even steekhoudend, evenmin als zijn bewering, dat alkalische humus geen zuurstof opneemt.

EHRENBERG en BAHR [5]) trachten langs thermischen weg het bestaan van vrije humus aan te toonen door na te gaan hoeveel warmte vrij komt bij neutralisatie en adsorptie van ammoniak. Mogelijk is langs dien weg veel te bereiken, hetgeen b.v. gebleken is uit de fraaie thermische onderzoekingen van TSCHENLINZEFF [6]) van organische magnesium-verbindingen, die ontstaan volgens de reactie van GRIGNARD.

KAPPEN [7]) heeft nog eens een uitvoerig onderzoek gedaan omtrent de uitwisseling van ionen in den bodem, maar geheel opgelost is de kwestie van het bestaan en de samenstelling van humuszuren daardoor niet.

---

1) Mitt. d. K. Bayr. Moorkulturanstalt 4, 82 en 96 (1910).
idem 5, 180 (1913).
2) Intern. Mitt. f Bodenkunde 5, 232 en 347 (1915).
3) Intern. Mitt f. Bodenkunde 6, 81 (1916).
4) Ber. d d. Chem. Ges. 45, 651 (1912).
5) Journ. f. Landw. 61, 427 (1913).
6) Ber. d.d. Chem. Ges. 38, 3664 (1905).
idem 39, 773, 1674, 1682, 1686 (1906).
Compt. rend 144, 90 (1907).
7) Landw. Vers. Stat. 89, 39 (1917).

HOOFDSTUK I.

Eigen onderzoek.

Zooals wij in de inleiding mededeelden is het meten van de waterstofionen in grondextracten of suspensies niet zoo'n eenvoudige kwestie als het wel lijkt. We hebben gezien hoe sommige onderzoekers over de moeilijkheden om een constante potentiaal te verkrijgen mededeeling doen, terwijl anderen cijfers geven zonder meer. Ze hebben dus die moeilijkheden niet gehad of ze geheel over het hoofd gezien.

We hebben bij den aanvang van ons onderzoek een bepaalde hoeveelheid grond [1]) met een bepaalde hoeveelheid water op een bepaalde wijze geschud. Het schudden geschiedde òf in een roteerend apparaat òf in een schudschommel met constante bewegingssnelheid meestal bij constante temperatuur. Na twee uur werd onmiddellijk de vloeistof door filtreerpapier (Schl. & Sch. N°. 602) afgefiltreerd en het filtraat in de bekende V-electrode van MICHAELIS [2]) gebracht. Voor de waterstofvulling gebruikten wij aanvankelijk geheel naar de eischen gereinigde waterstof die uit zink en zoutzuur werd bereid, later waterstof uit de bombe, welke behalve dat zij alkalisch en zuur $KMNO_4$ en sublimaat passeerde, ook zorgvuldig van zuurstof werd ontdaan (electrische oven met Pt zwart [3]). Alle maatregelen werden dus genomen om de proef te doen slagen. Onderstaande tabel, die slechts enkele waarnemingen uit velen weergeeft, toont aan: dat men bij elke hernieuwde bepaling niet de resultaten verkrijgt van de vorige; m. a. w. constante waarden zijn niet te verkrijgen.

Tabel I.

Hoeveelheid grond en water geschud bij 23° in de thermostaat.	PH.	Temp. in °C.	Opmerkingen.
200 gr. grond met 140 Ccm H_2O.			
1e bepaling	4,75	15	
2e „	5,50	16	
3e „	5,74	18	
50 gr. grond met 70 Ccm H_2O.			
1e bepaling	5,01	15	
2e „	5,92	18,5	
10 gr. grond met 70 Ccm H_2O.			
1e bepaling	6,42	16	
2e „	6,87	17	

[1]) Wij experimenteerden met humeuze zandgronden, die gezeefd werden door 1 m M zeef en daarna in het mengtoestel van HUDIG (Chem. Weekblad 1915, XII, pag. 984) voor de monstername gemengd werden. Hieraan moet zeer veel zorg besteed worden.

[2]) Die Wasserstoffionenkonzentration pag. 140

[3]) Sturm, Chem. Weekblad 15, 917 (1918).

De aflezing is overigens scherp en duidelijk, terwijl van een fout in onze toestellen geen sprake kan zijn daar metingen met Na-acetaat, HCl, NaOH of neutrale zouten goede constante waarnemingen opleverden, die geheel overeenstemmen met de cijfers der literatuur.

Het evenwicht, dat een aflezing mogelijk maakt, schijnt in een paar uur ingesteld te zijn. Er dient bij gezegd te worden, dat wij de waterstof met kleine bellen inleiden en niet zooals MICHAELIS aangeeft in éénmaal, doch telkens weer de groote gasbel door kantelen der electrode laten ontsnappen en dan weder opnieuw vullen. Dit wordt eenige malen bv. 30 à 50 maal herhaald.

De oorzaak der inconstantheid is gedeeltelijk opgehelderd door het feit, dat de H-ionenconcentratie in de electrode langzaam verandert zooals tabel II doet zien.

Tabel II.

Hoeveelheid grond en water geschud bij 23° C in de thermostaat.	P_H.	Temp. in °C.	Opmerkingen.
200 gr. grond, 140 Ccm H_2O.			
1e aflezing.	4,72	15	
2e „ na 20 uur	4,95	18,5	
3e „ „ 24 „	5,01	16	
4e „ „ 48 „	5,46	18	
5e „ „ 96 „	6,32	16,5	
50 gr. grond 70 Ccm H_2O.			
1e aflezing	5,01	15	
2e „ na 20 uur	5,46	18,5	
Nieuwe bepaling.			
1e aflezing.	5,92	17,5	
2e „ na 4 uur	5,73	17,5	
10 gr. grond, 70 Ccm H_2O.			
1e aflezing.	6,87	17	
2e „ na 1/2 uur	6,83	17	
3e „ „ 3/4 „	6,76	17	
4e „ „ 1 „	6,67	17,5	

We hebben gemeend, dat de filtratie onvoldoende geweest zou zijn. Daarom werden deze bepalingen herhaald, met een extract dat door filtratie door een pukal-filter was verkregen.

Tabel III toont aan, dat hiermede evenmin het gewenschte resultaat werd bereikt.

Tabel III. (Pukalfilter).

Hoeveelheid grond en water geschud bij 28° C. in de thermostaat.	P_H.	Temp. in °C.	Opmerkingen.
200 gr. grond met 140 Ccm water.			
1e aflezing	5,80	15	
2e „ na 20 uur	5,70	18,5	
Nieuwe bepaling.			
1e aflezing	6,77	11,5	
2e „ na 1 uur	6,75	16,5	
3e „ „ 2 „	6,75	17	
4e „ „ 20 „	7,28	16,5	
50 gr. grond met 70 Ccm water.			
1e aflezing	5,17	15	
2e „ na 20 uur	5,26	18,5	
Nieuwe bepaling.			
1e aflezing	6,26	11,5	
2e „ na 1 uur	6,22	17	
3e „ „ 2 „	6,28	17	
4e „ „ 20 „	6,15	17	

De nog scherper filtratie door het ultrafilter van HAMBURGER bracht wel iets betere cijfers, doch het extract werd zuurder. Er kwamen dus $H^{\cdot}$ vrij door het filtreeren. De waarnemingen werden niet constant, in zooverre eerst na 17 uur van een evenwicht sprake kon zijn. Tabel IV geeft dat aan.

Tabel IV. (Ultrafilter).

Hoeveelheid grond en water geschud bij 28° C. in de thermostaat.	P_H.	Temp. in °C.	Opmerkingen.
200 gr. grond met 140 Ccm H_2O.			
1e aflezing	5,28	17,5	
2e „ na 17 uur	4,61	19	
3e „ „ 21 „	4,61	16	
4e „ „ 41 „	4,69	19,5	
5e „ „ 99 „	4,69	20,5	

TYMSTRA [1]) spreekt eveneens over het niet verkrijgen van goede resultaten. Hij publiceert een groot aantal uitkomsten, waar niet te groote waarde aan gehecht kan worden, daar ze onderling veel

[1]) Bull. van het Deliproefstation 9 (1917).

verschil vertoonen. Hij tracht de oorzaak op te sporen, maar is daarin verhinderd door moeilijken aanvoer van toestellen, zoodat hij de z.g.n. „schaukel"-electrode, die hij noodig achtte wegens het „pufferarm" zijn van de bodemoplossing en waarmede hij goede resultaten hoopte te verkrijgen, niet kon toepassen.

Evenals wij, dacht hij in den beginne aan een mogelijke bacteriewerking, waardoor er in het bodemextract veranderingen optraden. Hij voegde daarom thymol aan de vloeistof toe, maar zonder resultaat, d.w.z. de potentiaal bleef veranderen.

Wij maakten een grondextract door te extraheeren met gedestilleerd water waaraan eenige milligrammen superol waren toegevoegd. Van te voren hadden wij ons van de desinfecteerende kracht van het superol overtuigd. Het bleek ons, dat nu evenmin een constante potentiaal was te verkrijgen. Bovendien reageerde het superol zeer zuur. Wij brachten dus H. in de vloeistof, hetgeen ons ongewenscht voorkwam. Steriliseeren van het extract bleek ons evenmin goede uitkomsten op te leveren, maar wel constateerden wij, dat de waterstofionenconcentratie was veranderd. Dat de oorzaak alleen aan bacteriewerking moet worden toegeschreven is buitengesloten. Mogelijk dat deze er wel iets toe bijdraagt. Blijven bodemextracten zeer lang staan, dan ontstaan er allerlei schimmelvormingen en tevens ziet men op den bodem een zandig neerslag ontstaan. Dit laatste wijst waarschijnlijk op de uitvlokking van een kolloidale opgeloste stof.

Nog een proef dient vermeld te worden, om de opmerking dat koolzuur bij de verandering van de ionenconcentratie in de electrode een rol zou spelen, te *ontgaan*. We hebben n.l. een hoeveelheid extract, verkregen door 100 gr. grond op de beschreven manier met 140 Ccm. gedestilleerd water te behandelen, in drie porties verdeeld. Een deel werd zoo gelaten, een ander deel gekookt en het derde in vacuum gedurende 24 uur boven NaOH geplaatst.

De metingen zijn in tabel V weergegeven.

Tabel V.

Aflezingen.	Temp. in °C.	PH.			Opmerkingen.
		Onbehandeld.	Gekookt.	Vacuum boven NaOH.	
1e aflezing	18,5	4,40	4,41	4,66	
2e „ na 2 uur	17	4,36	4,39	4,56	
3e „ „ 20 „	18	4,39	4,41	4,66	
4e „ „ 68 „	17,5	4,43	5,46	4,99	
5e „ „ 92 „	20	4,61	6,28	5,35	
6e „ „ 116 „	18	4,30	6,50	6,18	

Bij uitzondering geeft het onbehandelde extract een serie zeer bruikbare aflezingen; de beide behandelden veranderen tamelijk snel en worden minder zuur. Uitvlokking had hier niet plaats. De extracten bleven helder. Hiermede is dus aangetoond, dat de extracten *in de electrode* veranderen en het schijnt dat het gehalte aan colloidale stoffen hierbij een rol speelt. Immers hoe beter gefiltreerd hoe geringer de verandering in de electrode. Doch dit is slechts een indruk.

Dat de veranderingen hun oorzaak moeten vinden in het contact met het met waterstof beladen platinazwart, dus dat deze veranderingen waarschijnlijk berusten op een reductie, bewijzen de metingen in extracten die in een Jenakolfje bewaard werden. Onderzoekt men b.v. hiervan met tusschenruimte van 24 uur de waterstofionenconcentratie, dan vindt men b.v. telkens twee uur na het invullen in de electrode, cijfers, die lang niet die groote schommelingen geven. B.v. voor 200 gr. grond met 140 Ccm. gedestilleerd water bij 23° C. in de thermostaat:

Gemeten:	P_H.
1e monster na 24 uur	5,50
2e „ „ 48 „	5,74
3e „ „ 72 „	5,84

Dat er reductie in het grondextract kan plaats vinden, hebben wij geconstateerd door het volgende proefje te nemen:

Een extract werd met Pt-zwart gebracht in een Erlenmeyer en gedurende 3 uur geschud onder voortdurende waterstof-inleiding, nadat eerst alle lucht uit de kolf was verdrongen. Aldus hebben wij twee gronden behandeld, die wij I en II zullen noemen.

Grondextract I bij 17° C	P_H = 6,25
Na reductie	5,24
Grondextract II bij 18° C	P_H = 6,25
Na reductie	6,42

Hieruit blijkt dus wel dat de [H·] kan veranderen door reductie. De extracten blijven echter in de V-electrode eveneens veranderen bij staan. Nog duidelijker treden de veranderingen op wanneer men tracht in de extracten, die zeer weinig electrolyten bevatten, de geleidbaarheid te verhoogen door toevoeging van zouten bv. KCl.

Deze toevoeging ligt voor de hand, omdat men er in den regel scherper aflezingen door verkrijgt, hetgeen ook bij ons het geval is, maar de veranderingen in de electrode worden er niet door vermeden, integendeel ze worden karakteristieker, zooals tabel VI aangeeft.

Tabel VI.

Toevoeging van KCl aan het extract waardoor dat $\frac{n}{10}$ KCl sterk wordt.

Hoeveelheid grond en water geschud bij 23° C. in de thermostaat.	P_H	Temp. in °C.	Opmerkingen.
200 gr. grond met 140 Ccm H_2O.			
1e aflezing	6,26	15,5	
2e „ na 18 uur	6,57	18	
3e „ „ 42 „	7,10	18,5	
4e „ „ 69 „	7,00	21	
5e „ „ 90 „	7,51	17,5	
50 gr. grond met 70 Ccm H_2O.			
1e aflezing	3,94	15,5	
2e „ na 18 uur	3,46	18	
3e „ „ 42 „	3,31	18,5	
4e „ „ 69 „	3,33	21	
5e „ „ 90 „	3,27	17	
10 gr. grond met 70 Ccm H_2O.			
1e aflezing	5,12	15	
2e „ na 18 uur	4,56	18	
3e „ „ 42 „	4,57	18,5	
4e „ „ 69 „	4,78	21	
5e „ „ 90 „	5,13	17,5	

Bij deze metingen zijn de veranderingen in de electrode zeer groot.

Een ander serie gaf geheel hetzelfde beeld. Zoo veranderden van het extract afkomstig van 200 gr. grond met 140 Ccm water, waaraan eveneens KCl tot $\frac{n}{10}$ concentratie was toegevoegd in de electrode:

Na 166 uur van P_H . 6,07 tot P_H . 8,23; een extract van 50 gr. grond met 70 Ccm gedestilleerd water op dezelfde wijze behandeld:

Na 166 uur van P_H . 4,42 tot P_H . 3,27 en een extract van 50 gr. grond met 70 Ccm gedestilleerd water op dezelfde wijze:

Na 166 uur van P_H . 5,52 tot P_H . 4,48.

Dit alles in de electrode; maar in een Jenakolfje bewaard leverden de metingen van die extracten in de electrode gebracht bij 1e aflezing (2 uur na de vulling met waterstof) achtereenvolgens

P_H . 6,26; 4,24; 5,12.

Men kan zich hierbij in allerlei speculaties verdiepen hoe de reductie plaats moet grijpen, doch dit schijnt ons onvruchtbaar, wanneer men niet eerst weet wat eigenlijk in het extract vervat is.

De humuslichamen zijn volslagen onbekend en dat zij het zijn, die de „reactie" mede beheerschen staat wel vast; ons zoeken naar ferro- of ferri- en Al-verbindingen in het extract, die bij de reactie van anorganische oplossingen zoo 'n rol spelen, bleef vruchteloos.

Opmerkelijk is, dat het extract:

200 : 140 alkalisch wordt
50 : 70 zuur
en 10 : 70 eveneens zuur doch minder dan het vorige.

Bovenstaande proeven toonen aan, dat van een grondextract, in de V-electrode, geen behoorlijke bepaling van de waterstofionenconcentratie is te verkrijgen. Er dient hierop gewezen te worden dat de humeuze zandgrond, waarmede bovengenoemde proeven werden verricht, een type is van de humushoudende zandgronden in het algemeen en dat andere zandgronden zich, zooals ons duidelijk bleek, geheel eender gedragen.

In de tabellen II, III, IV en V is de bijzonderheid opgenomen, dat de bereidingswijze van grooten invloed is op de H-ionenconcentratie van het extract.

Uit een andere reeks proeven geven wij enkele cijfers in tabel VII. De bedoeling was hierbij na te gaan den invloed van de hoeveelheid water, tijd van inwerking en temperatuur bij een zuren en een alkalischen grond.

Tabel VII.

Bewerking.	P_H. Zure grond.	P_H. Alkal. grond.	Temp. in °C.	Opmerkingen.
22.3340 gr. grond A met 100 Ccm H_2O 1 uur geschud bij 23° C.	5,29	—	17	A is een zure en B een alkalische grond. De hoeveelheid grond zoowel van A als van B is berekend op 2 gram gloeiverlies.
Id. idem met 200 Ccm H_2O	5,33	—	16,5	
Id. met 100 Ccm bij 18° C. 24 u. laten staan	5,78	—	17	
„ „ 300 „ „ 18° „ 24 „ „ „	5,50	—	17	
14.2156 gr. grond B met 100 Ccm H_2O 1 uur geschud bij 23° C.	—	7,46	19,5	
Id idem met 200 Ccm H_2O	—	7,09	17	
Id. met 100 Ccm bij 18° C. 24 u. laten staan	—	8,94	19,5	
„ „ 200 „ „ 18° „ 24 „ „ „	—	6,85	17	
22.3340 gr. grond A met 200 Ccm H_2O 45 min. gekookt; 2 × gefiltreerd . .	4,82	—	18	
Id. id. B 14.2156 gr.	—	6,20	18	
10 gr. grond A met 70 Ccm H_2O 3 uur bij 18° laten staan	5,73	—	19	
Id. 3 uur in den stoompot bij 100° C. .	4,34	—	19	
100 gr. grond A, 100 Ccm H_2O bij 18° C. laten staan	3,91	—	16,5	
100 gr. grond A, 70 Ccm H_2O, id. . .	4,25	—	16,5	

We zien dus, dat er verschillen ontstaan en dat door verhooging van temperatuur een vermeerdering van de H· is te constateeren, waaruit dus eveneens moet volgen, dat men in de warmte een ander neutralisatiepunt moet vinden. Ook SHARP en HOAGLAND [1]) vinden een verandering van waterstofionen bij verhitting.

[1]) Journ. Agric. Research 7, 123 (1916).

CONNOR [1]) constateerde een vermindering van waterstofionen, wij het tegendeel. Mogelijk dat het aan het verschil van gebruikte grondsoort ligt, daar wij al onze proeven deden met een humeuzen zandgrond.

Dit is een vanzelfsprekend resultaat; de oplossingsreactie is afhankelijk van de massa's. Het evenwicht hangt dus af van de hoeveelheden der reagentia, die er aan deelnemen.

Men zal dus al dadelijk inzien dat, om de „reactie van een grond" te bepalen, men *altijd* een conventioneele afspraak moet maken over de verhouding grond, water en temperatuur, waarbij die reactie bedoeld is. Nu kan men die òf zeer eng nemen, en den practischen toestand, waarin een cultuurgrond verkeert nadoen, zooals SHARP en HOAGLAND en ook ABERSON voorstaan en waarop wij later terugkomen, òf veel wijder — en dan kunstmatig: bij een verhouding van b.v. 50 gr.: 70 Ccm. H_2O.

Voor wij ons in deze kwestie verdiepten, scheen het ons van veel belang naar een methode te zoeken, die wel constante bepalingen gaf.

HOOFDSTUK II.

De roer-electrode.

Het zijn SHARP en HOAGLAND [2]) die eveneens moeilijkheden hadden bij het verkrijgen van een constante potentiaal in bodemextracten. Uitvoerig gaan ze echter niet op die kwestie in. Alleen maken ze de opmerking dat grondonderzoek, d.w.z. waterstofionen meten in grondextracten, zeer veel zorg eischt. Verder melden ze dat voor het verkrijgen van goede resultaten bodem en extract bij elkaar in de electrode moeten zijn. Over de vermoedelijke oorzaak van het niet constant zijn der potentiaal zeggen zij: „het is niet onmogelijk, dat aan de met waterstof beladen platina-electrode reducties van nitraten tot ammoniak plaats vinden, waardoor de vloeistof alkalischer wordt". Ook CO_2 uit bicarbonaten kan een rol spelen. Bewijzen doen ze het echter niet en zij maken attent op de „Schaukel-electrode" van HASSELBALCH [3]), die geschikt is voor CO_2-houdende en z.g.n. „pufferarme" vloeistoffen [4]). Ook is deze zeer geschikt voor vloeistoffen die los gebonden O_2 bevatten. In dat geval moet men de electrode slechts heel weinig indompelen, daar de vloeistoflaagjes, die met de electrode

---

1) Acid. soils and the effect of acid phosphate and other fertilizers upon them, Journ. Indus. and Engin. chemie V 8, no. 1, pag. 35.

2) Journ. Agric. Research 7. 123 (1916).

3) Biochem. Zeitschr. 30, 317, (1911).

4) idem 49, 451 (1913).

in aanraking zijn, gereduceerd moeten worden, hetgeen noodzakelijk is voor een constante potentiaal. Dat alles kan door schudden bereikt worden.

SHARP en HOAGLAND geven daarna een beschrijving van de door hen gebruikte electrode en van de ermede verrichte metingen op, en besluiten, dat die electrode de oplossing brengt. Toch moet men de gevonden resultaten nog met eenig voorbehoud aannemen. Bovendien achten de onderzoekers nauwkeurige metingen voor gronden en voedingsmiddelen niet noodig.

De onderzoekingen, die wij met een dergelijke electrode deden, bleken echter vrij goede resultaten op te leveren. Wij konden daarbij constateeren, dat hoe zuurder de grond des te sneller de instelling was. Bij minder zure of alkalische gronden kon de instelling verkregen worden, door de electrode met inhoud een tijd te schudden, hetgeen SHARP en HOAGLAND eveneens hebben toegepast. Het meten van waterstofionen, in alkalische vloeistoffen, die ook H_2CO_3 bevatten eischte bijzondere voorzorgen, daar H_2CO_3 gemakkelijk CO_2 afsplitst. Snelle instelling was dan zeer gewenscht.

Al deze moeilijkheden hebben ons na herhaaldelijk probeeren en zoeken op het idee gebracht, de electrode beschreven door SHARP en HOAGLAND te wijzigen, zoodat ze voor onze metingen meer geschikt was.

Zooals zij reeds betoogden moesten wij grond en vloeistof bij elkaar houden. Immers de veranderingen, die wij vaststelden in de V-electrode zullen ook wel optreden in de door ons beschreven electrode, doch ze zullen onmiddellijk geneutraliseerd worden door het in oplossing komen van nieuw organisch materiaal. Het voordeel om grond en oplosmiddel bij elkaar te hebben is te evident om er langer bij stil te staan.

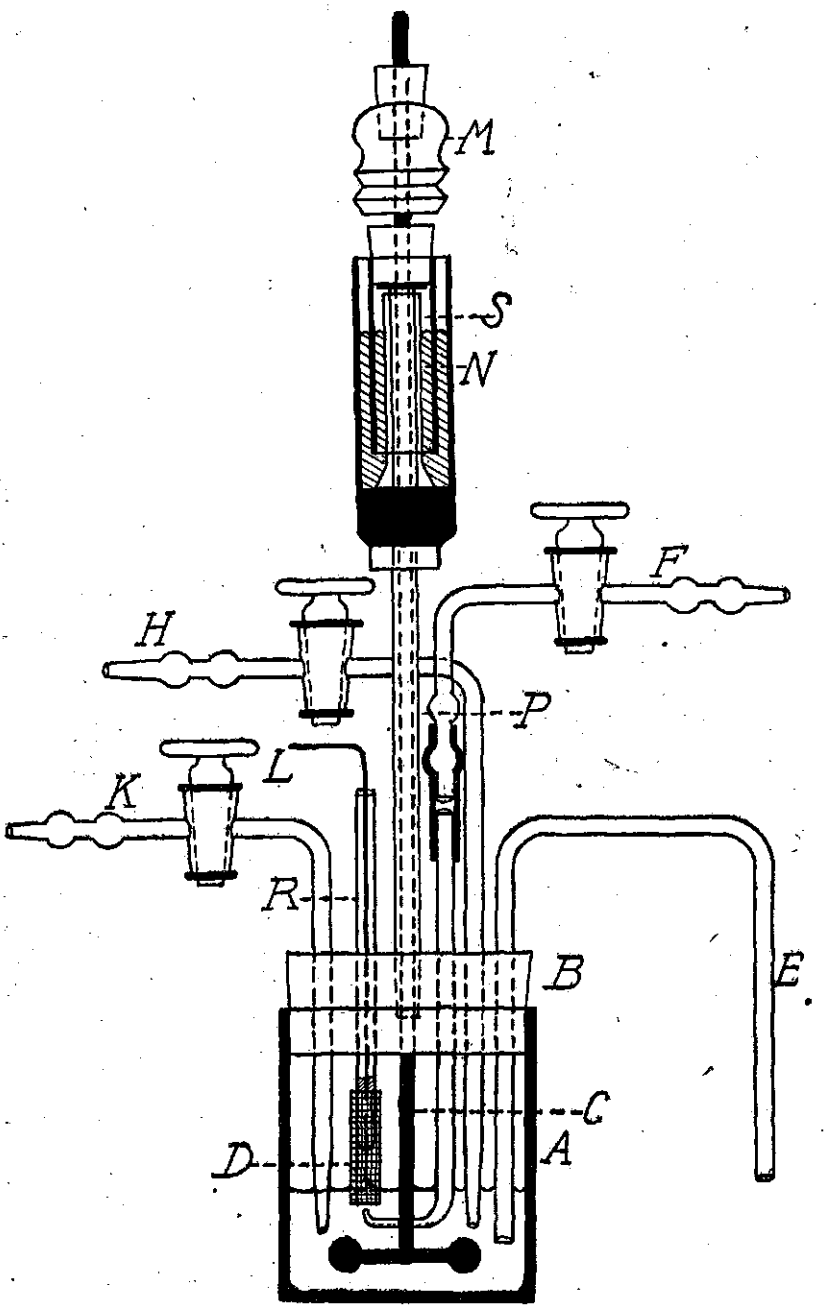
Nog belangrijker wordt dit, wanneer men den grond wil titreeren, of wat anders gezegd: het adsorptie-vermogen wil nagaan ~~van~~ alcaliën en zuren; doch daarover straks. Het principe van de nieuwe door ons geconstrueerde electrode [1]) is dit: onder voortdurend roeren houden wij vloeistof en grond innig met elkaar gemengd, terwijl wij gelijkertijd waterstof inleiden. Als platina-electrode gebruiken wij een geplatineerd platinagaasje, dat wij vóór het platineeren vergulden. Ook zijn door ons proeven genomen met platinablik en geperforeerde goudplaatjes. Zij voldeden wel, maar gaven niet zulke snelle resultaten als het platinagaas. [2]) Fig. I geeft een beeld van

---

[1]) Ook reeds beschreven door ons in het Chem. Weekbl. (1919) blz. 472.

[2]) Het verguldeu bleek ons voor een snelle evenwicht-instelling noodzakelijk. We hebben dat herhaaldelijk kunnen constateeren. Dit bracht ons op het idee geplatineerde en geperforeerde goudplaatjes als electrode te gebruiken.

Fig. 1.



de electrode op de helft van de ware grootte. A is het glazen vat, dat de vloeistof en grond bevat en gesloten wordt door een gummi-

stop B, waarin zeven doorboringen, waardoor respectievelijk gaan:

E, een agar-agar of gelatinebuisje, dat de verbinding met de tusschen-electrolyt tot stand brengt. F, H en K zijn de toevoerbuisjes voor de waterstof.

R, het glazen buisje, dat aan den onderkant voorzien is van het platinagaasje D, dat door de koperdraad L met de rest van de toestellen kan verbonden worden. Onder het gaasje mondt de toevoerbuis F uit. De bedoeling daarvan is, dat het gaasje goed door waterstof omspoeld wordt, hetgeen voor snelle instelling van het evenwicht van belang is.

P is een koperen buisje waardoor de glazen roerder gaat. De zevende opening (niet zichtbaar in de figuur) dient voor uitlaat van de waterstof bij metingen, waarbij de waterstof-stroom steeds doorgaat.

Daar het onze bedoeling was na instelling van het evenwicht het geheel hermetisch gesloten te kunnen laten staan, zoodat geen waterstof ontsnappen kon, hebben wij den roerder gasdicht afgesloten door een kwikafsluiter N, waarvan bijzonderheden duidelijk in de teekening zijn aangegeven. [1])

Ten slotte M is een houten klosje, voorzien van een gleufje, voor aandrijving van den roerder, hetgeen geschiedt met een $\frac{1}{100}$ P.K. electromotor, voorzien van een lampenweerstand ter regeling van verschillende snelheden.

Met deze electrode hebben wij dus bereikt:

1°. voortdurende innige menging van vloeistof en waterstof,
2°. dat de vloeibare phase met vaste phase in evenwicht is,
3°. dat wanneer er CO_2 ontstaat bij de reacties, die zich afspelen in de electrode-ruimte, dit door den waterstofstroom voortdurend verwijderd wordt. [2])

Dat wij door drie buizen de waterstof laten toestroomen blijkt zeer bevorderlijk voor het snelle instellen van het evenwicht. Evenzoo het voortdurend roeren.

De schudmethode volgens HASSELBACH hebben wij dus voor grondsuspensies hiermede ondervangen. Bovendien kan men meten met staande waterstof atmosfeer en in dat geval heeft men na instelling van het evenwicht de uitlaatopening slechts te sluiten.

Op deze wijze lukte het ons absoluut constante aflezingen te verkrijgen bij humushoudende zandgronden. Ook duplo bepalingen klopten uitstekend. Bij zure gronden stelde het evenwicht zich

[1]) Het glazen buisje S dient om de koperen buis P voor de inwerking van het kwik te beschutten.

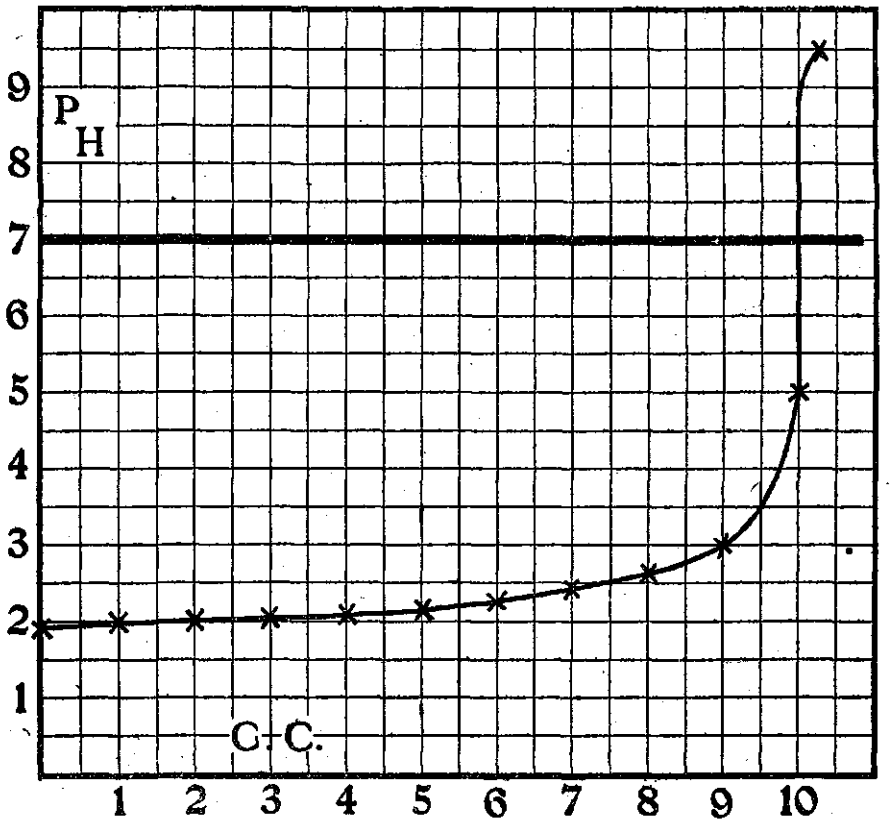
[2]) Wel is waar wordt hierdoor de factor, die bij neutralen grond een „zure" reactie geven kan uitgeschakeld, doch omdat de aanwezigheid van CO_2 en vooral de hoeveelheid er van zeer inconstant zijn, heeft deze factor over de vraag hoe de *grond reageert* slechts storende waarde.

binnen één minuut in, terwijl dat bij alkalische gronden langer duurde, hetgeen waarschijnlijk zijn oorzaak vindt in het uitdrijven van CO_2 uit bicarbonaten. Wij kregen bij natrium-bicarbonaat-oplossing dezelfde verschijnselen.

Ter contrôle van de electrode titreerden wij daarin 10 Ccm $\frac{n}{10}$ zoutzuur met $\frac{n}{10}$ KOH (voor het titreeren gebruikten wij de uitlaatopneming voor de waterstof om de loog bij het zuur te voegen). Het evenwicht is dadelijk ingesteld, ook na iedere toevoeging van loog, tenminste indien men voortdurend waterstof doorleidt en roert. [1])

Onderstaande grafische voorstelling I geeft het resultaat weer en is zonder meer duidelijk. De verschillende punten liggen allen zeer regelmatig.

Grafische voorstelling I.



Een tweede voorbeeld, dat wij willen geven is de uitdrijving van CO_2 door den waterstofstroom. Daartoe hebben wij in een KCl-op-

[1]) Chem. Weekblad 1919, No. 14 bladz. 473.

lossing CO_2 opgelost en dadelijk gemeten in de electrode onder waterstof doorleiden en roeren.

Tabel VIII geeft daarvan een overzicht.

Tabel VIII.

Aflezingen.	P_H.	Temp. in °C.	Opmerkingen.
Na 10 minuten roeren	3,46	19	Alle aflezingen zijn scherp en duidelijk.
„ 15 „ „	4,64	19	
„ 30 „ „	5,60	19	
„ 35 „ „	6,28	19	
„ 38 „ „	6,66	19	
„ 43 „ „	6,80	19	
„ 45 „ „	6,93	19	
„ 50 „ „	6,99	19	
„ 55 „ „	6,99	19	Blijft constant.

Na 55 minuten blijkt de aflezing constant te zijn en geeft een P_H . 6,99. De koolzuurvrije oplossing geeft een P_H . 7,00. Hieruit blijkt dus wel, dat men de oplossing geheel CO_2-vrij kan verkrijgen en dat het niet instellen van een constante potentiaal in dat geval aan het afstaan van CO_2, door de vloeistof, is toe te schrijven. Dat men met deze electrode overeenstemmende waarden kan verkrijgen, blijkt nu uit de vijf volgende waarnemingen, die gedaan zijn door van dezelfde grondmonsters telkens een nieuwe hoeveelheid af te wegen.

	P_H.	Temp.
I	4,63	17,5° C.
II	4,64	19° C.
III	4,65	18° C.
IV	4,64	17° C.
V	4,65	18° C.

De uitkomsten komen zeer mooi overeen. Noodzakelijk is echter dat men telkens een goed monster neemt en dat in de electrode (wij wijzen er hier nogmaals op) verontreiniging met zouten niet voorkomt. Zelfs sporen daarvan zijn oorzaak, dat men geen kloppende cijfers vindt. Dus de electrode omspoelen met z.g.n. geleidbaarheidswater. Evenzoo daarmede den grond behandelen.

Tenslotte geven wij nog een beknopt overzicht van het schakelschema voor het bepalen van de waterstoflonen. (Zie fig. III).

A. Kalomel-electrode [1]).

B. Waterstof-electrode.

C. Tusschen electrolyt.

D. Weston element.

[1]) Sturm, Chem. Weekbl. 1918, blz. 912.

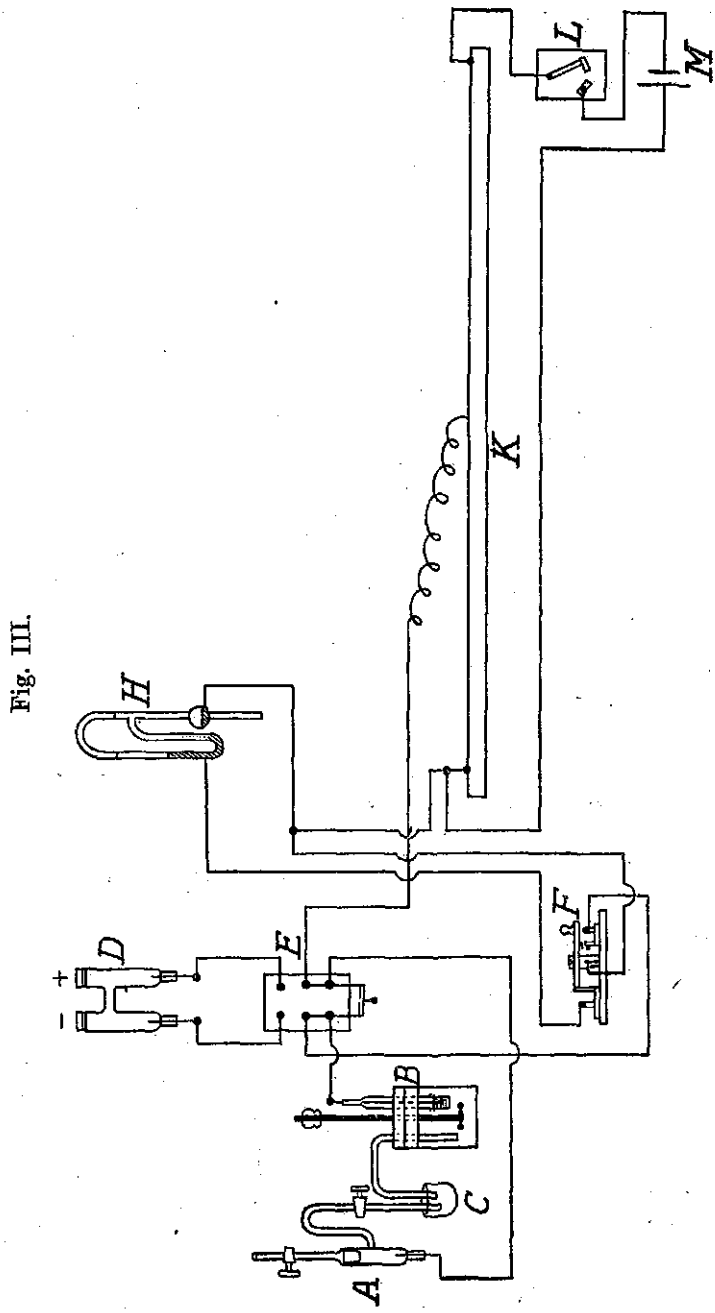


Fig. III.

E. de z.g.n. wip. Wij hebben geen kwikcontacten gebruikt maar een rechthoekig omgebogen koperen beugel laten maken, die op de contactplaatsen voorzien is van stukjes platina.

F. Sleutel voor het sluiten van den stroom.
H. Capillair electrometer.
L. Stroomsleutel.
M. Accumulator.

HOOFDSTUK III.

De invloed van zouten.

De invloed van zout op de ionenconcentratie blijkt van groot belang. Het is reeds een door meer onderzoekers geconstateerd feit, dat een zoutoplossing den grond zuurder maakt.

VAN BEMMELEN [1]) en voor hem KÖNIG [2]) hebben daarop reeds gewezen. VAN BEMMELEN heeft dit verschijnsel onderzocht voor het roode mangaanoxydgel en een geconcentreerde KCl-oplossing. De practici ondervonden het bij overmatige kalibemesting op land, dat naar de Hooghalensche ziekte neigt. In het Groningsche laboratorium is in navolging van BAUMANN en GULLY [3]) beproefd door behandeling van grond met een normaal $CaCl_2$-oplossing te titreeren in dien zin, dat na schudden van bepaalde quantiteiten de oplossing gefiltreerd werd en met phenolphtaleine als indicator het filtraat getitreerd. Op deze wijze laten de humuszandgronden zich voortreffelijk karakteriseeren.

Doch bepalingen over den quantitatieven invloed van zouten op den grond zijn nog niet verricht.

We wisten, dat voor de waterstofionen-bepaling in grondsuspensies zorgvuldig de aanwezigheid van zouten moet vermeden worden, door òf het grondmonster voor het onderzoek met gedestilleerd water uit te wasschen òf den grond in den regenrijken tijd te bemonsteren; doet men dat niet of neemt zelfs monsters in den bemestingstijd dan ondervindt men allerlei teleurstellingen.

Hoe groot die invloed echter was kon niet eerder gesignaleerd worden, dan nadat het mogelijk is geworden de bodem-opslibbing te titreeren.

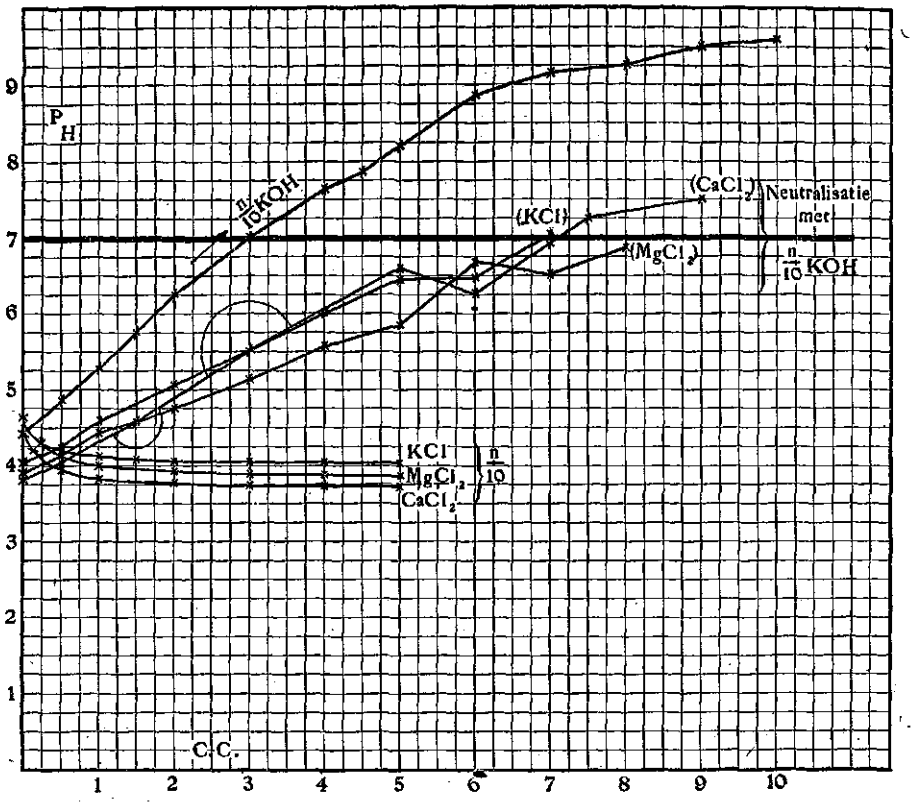
In de roerelectrode werd nu 10 gr. van een zandgrond (n°. 103), met 6,85 pct. gloeiverlies, luchtdroog gebracht met 50 Ccm geleidbaarheidswater; de ionenconcentratie gemeten en achtereenvolgens

---

1) Landw. Vers. St. 35, blz. 108.
2) Landw. Jahrb. II
3) Mitth. der Bayr. Moor. Vers. St. no. 4.

in porties van $^1/_2$ Ccm n. KCl-oplossing toegevoegd tot totaal 5 Ccm aanwezig was. Daarna werd $\frac{n}{10}$ KOH toegevoegd en om de $^1/_2$ Ccm. een aflezing gedaan. Hetzelfde gebeurde met n. $CaCl_2$ en met n. $MgCl_2$-oplossing. De resultaten zijn in de grafische voorstelling II aangegeven.

Grafische voorstelling II. [1])



Men ziet daaruit, dat de waterstofionenconcentratie in den aanvang sterk toeneemt en langzamerhand weinig verandert, nagenoeg constant wordt. De neutralisatiecurven van deze zouten loopen niet sterk uiteen en wanneer men ze vergelijkt met die van den gewonen grond, valt dadelijk in het oog dat na de zouttoevoeging er veel meer $\frac{n}{10}$ loog noodig is, dan bij den gewonen grond.

Hier is het neutrale punt bij 3,5 Ccm $\frac{n}{10}$ KOH bereikt, in de

[1]) Abusievelijk staat achter $\left.\begin{matrix}KCl\\MgCl_2\\CaCl_2\end{matrix}\right\}$, $\frac{n}{10}$ dit moet „normaal" zijn.

gevallen waarbij KCl, $CaCl_2$ of $MgCl_2$ is toegevoegd ligt dat punt eerst bij 7 of 8 Ccm $\frac{n}{10}$ KOH. Opmerkelijk is de knik, die men in de neutralisatiecurven der zouttoevoegingen waarneemt. We wenschen deze curven, die tot meer opmerkingen aanleiding geven, voorloopig nog onbesproken te laten; hoofdzaak was voor ons er op gewezen te hebben, dat zouten de ionenconcentratie en de titer sterk verhoogen.

Dat toevoeging van KCl aan het extract in de V-electrode van invloed is, hebben we reeds vroeger gezien.

HOOFDSTUK IV.

Het begrip „bodemreactie" en de grondelectrode.

Wat onder „bodemreactie" moet worden verstaan, blijkt een begrip te zijn, dat aan verschillende condities is verbonden.

1. In de eerste plaats is nauwkeurig op te geven welke verhouding tusschen grond en vloeistof bij de bepaling aanwezig was en daarbij is, voor zoover het humushoudende zandgronden betreft, bovendien aan te geven;

2. hoe hoog het humusgehalte (gloeiverlies) van het onderzochte monster is;

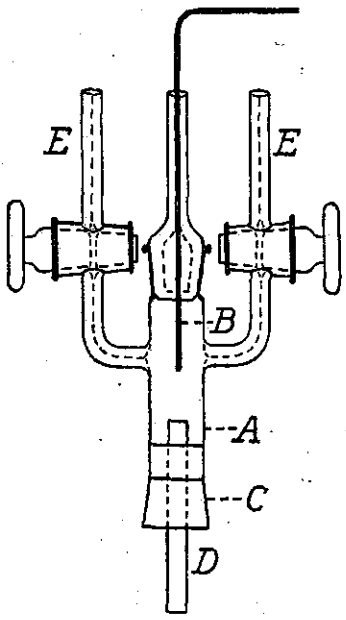
3. wanneer het monster genomen werd: in den kunstmesttijd, in den regentijd of in den groeitijd.

Door verschillende onderzoekers [1]) is er naar gestreefd de verhouding grond: water zoo dicht mogelijk te nemen bij den „natuurlijken" vochtigheidstoestand van den bodem. Doch dat is voor dengene, die extracten maken wil, altijd nog een willekeurige benadering. Daarom zou het meer aanbeveling verdienen, onder zeer hoogen druk uit te persen. Omdat wij niet over een hydraulische pers beschikten en ook liever niet de methode van HESSELINK VAN SUCHTELEN [2]) volgden, die het vocht door centrifugeeren met paraffine-olie van den grond scheidt, hebben wij in navolging van Dr. VAN DAM een electrode geconstrueerd, die ons in staat stelt den grond in den gewenschten toestand, als samenhangend geheel op den reëelen zuurgraad te onderzoeken.

---

[1]) O. a. Sharp en Hoagland l. c., Aberson l. c.
[2]) Journ. f. Landw. Sch.

Fig. II.



Deze electrode is in fig. II geschetst. In de buis A wordt een propje van den grond geschoven tot dit de Pt-electrode B raakt. Daarna wordt de buis A met een doorboord stopje C gesloten, waar doorheen een KCl-agar-buisje steekt, dat voorzichtig tegen het propje grond kan worden gedrukt. De zij-capillairen E met glazen kraan dienen om waterstof over den grond te leiden.

De electrode is gesloten door een glazen stop, waarin de Pt-electrode is gesmolten en die op de buis A is ingeslepen.

Het verder gebruik is nu eenvoudig en behoeft niet nader besproken te worden. De metingen moeten bij stroomende waterstof worden verricht.

Met deze electrode hebben we eenige metingen verricht van enkele proefculturen, die verschillende hoeveelheden $CaCO_3$ bevatten, maar overigens op dezelfde wijze waren bemest. Tabel IX geeft daar een overzicht van.

Tabel IX.

Bemesting. ($CaCO_3$ naar K.G. per H.A.)	P_H.	Temp. in °C.	P_H van een extract 10 : 50.	Opmerkingen.
Slak + chili + 0 $CaCO_3$	3,93	17,0	4,48	In de roer-electrode.
„ + „ + 500 „	4,34	17,0	4,62	„
„ + „ + 4 000 „	4,55	18,0	5,21	„
Super + Zw. amm. + 0 $CaCO_3$.	3,81	17,0	4,64	„
„ + „ + 200 „ .	3,82	18,0	4,52	„
„ + „ + 4 000 „ .	4,86	17,0	4,90	„
„ + „ + 6 000 „ .	4,94	19,5	5,22	„
„ + „ + 10 000 „ .	5,06	20,5	5,59	„
„ + „ + 20 000 „ .	6,81	16,0	6,47	„

De electrode geeft een duidelijke en scherpe aflezing. Na elke bepaling moet de electrode opnieuw geplatineerd worden. Duplobepalingen komen zeer mooi overeen, hetgeen uit het volgende voorbeeld zal blijken. We hebben om dit aan te toonen o.m. een alkalischen en een zuren grond genomen:

	P_H.	Duplo.	Temp.
Alkalische grond	7,16	7,11	19,5
Zure „	3,60	3,60	19,5

Ook hier hebben wij het verschijnsel dat bij een alkalischen grond de evenwichtinstelling langer duurt dan bij een zuren grond.

De cijfers in de 3e kolom geven de bepalingen in de roerelectrode weer van een extract in de verhouding 10 gr. grond op 50 c.c. aq. dest. Men ziet er zijn groote verschillen.

Deze electrode geeft dus een eenvoudige oplossing voor degenen die den reëlen zuurgraad wenschen te kennen van „natuurlijken vochtigen grond", maar daarmede is men nog niet geholpen. Immers die „zuurgraad" is nog een vlottend begrip, zoolang men niet weet of de grond nog zouten bevat, en wat mogelijk belangrijker is of het monster in den groeitijd genomen is.

Op dit laatste punt wenschen wij de aandacht te vestigen.

Het bodemvocht der zandgronden, die met kunstmeststoffen behandeld worden, ondergaan zoolang er nog geen plantengroei aanwezig is door de Februari-bemesting alreeds een reactie-verandering in de „zure"-richting. Zoodra echter het gewas in het voorjaar groeit, worden deze zouten physiologisch verwerkt; zoo wordt b.v. in den tijd van de chilisalpeterwerking een alkalische reactie teweeggebracht, door de snelle opname van het NO_3' en het in den grond achterblijvende of wederkeerende $Na^{\cdot}$.

Of de reactie van het bodemvocht hiervan den invloed ondervindt zal nu afhangen van de bufferende of reguleerende eigenschappen van het bodemcomplex. Er zijn gronden, die het zich vormende alkali *niet* meer neutraliseeren en dus een alkalische reactie behouden. Andere kunnen zeer groote hoeveelheden alkali opbergen, zonder dat de reëele zuurgraad er sterk door wordt beïnvloed. Hiervan zullen we later de voorbeelden geven.

Dezelfde soort procedé's kunnen zich afspelen, doch in omgekeerde richting, bij de physiologisch zure „verwerking" van de ammoniak [1]) en kalizouten. En het blijkt dan, dat in het tijdperk van sterken groei, het bodemvocht doorloopend onderhevig zou zijn aan reactieverandering, wanneer niet het bodemcomplex als een regulator of buffer werkte. Dit is door één onzer in samenwerking met C. Meyer [2]) in zandcultures aangetoond.

Het komt er voor de praktijk *niet* op aan hoe de opslibbing van een grondmonster op één of ander tijdstip genomen reageert, maar wel: *hoe een grond zuren of basen bufferen kan.*

De zoogenaamde „Veenkoloniale haverziekte" en de „Hooghalensche ziekte" [3]) staan met dit reguleerend vermogen in nauw verband in zooverre, dat de eerste kwaal bij voorkeur optreedt op gronden, die

[1]) J. Hudig en C. Meijer. De Hooghalensche ziekte; brochure uitgegeven door het Departement van Landbouw.

[2]) Deze worden door nitrificeerende organismen ook biologisch zuur verwerkt; er vormt zich salpeterig en salpeterzuur, die geneutraliseerd moeten worden.

[3]) J. Hudig en C. Meijer. „De Veenkoloniale haverziekte" 3e en 4e mededeeling Landbouwk. Onderz. der R. L. P. S. No. XXIII.

geen basen kunnen neutraliseeren en de laatste op gronden, die beneden een zekeren zuurgraad, geen zuren kunnen neutraliseeren.

Wij willen daarom voortaan liever niet meer over „bodemreactie" spreken, doch over het *„vermogen om basen of zuren te bufferen."*

Dit kan nu zeer gemakkelijk in de roer-electrode bepaald worden, zij het ook, dat men daarbij de afspraak moet maken, dat men den uitgeregenden of uitgewasschen grond, die een *bepaalde* hoeveelheid organische stof vertegenwoordigt met een *bepaalde* hoeveelheid water in de electrode brengt. Houdt men zich hieraan, dan kan men rekenen op zeer voldoende overeenstemming in de resultaten en behoeft misverstand niet meer voor te komen.

Wij meenen dan ook gerust de weinige overeenstemming in onze oude meening, dat de „veenkoloniale haverzieke" gronden alkalisch reageeren [1]), met die van ABERSON [2]), welke inhoudt dat hij *zuur* reageerende gronden, heeft gevonden, die „haverziek" waren, onbesproken te laten, nu eindelijk gebleken is hoe moeilijk de aard der reactie vast te stellen is en hoe vlottend de bodemtoestand kan zijn. Er toch op doorgaan zou zijn: „een van verkeerde premissen uitgaande vraag in behandeling nemen".

Dat inderdaad de „haverzieke" gronden niet in staat zijn alkali te bufferen, zullen we niet nalaten aan te toonen, en dat de Hooghalensche zieke gronden geen zuur kunnen verdragen zal eveneens uit onze onderzoekingen blijken.

HOOFDSTUK V.

De neutralisatie.

Wij willen eerst nog iets over de neutralisatie-kromme zeggen en hoe men het neutrale punt moet vinden. De meeningen daaromtrent zijn zeer verschillend. De meeste onderzoekers geven de voorkeur aan een neutralisatie in de warmte. Geheel juist kan dat echter niet zijn. Reeds TACKE [3]) wees er bij zijn neutralisatie-methode op, dat bij verwarming opnieuw CO_2 ontwijkt, hetgeen volgens hem het gevolg is van de ontleding van de organische stoffen in den bodem. Op deze wijze vindt men dus feitelijk een hooger neutralisatie-punt en een juist beeld van de bodemaciditeit, op dat oogenblik aanwezig, verkrijgt men dus niet. Toch ligt het voor de hand, dat men tot verwarming overging. Immers bij verhooging van temperatuur werken de verschillende reagentia beter in en dat de organische stof verder afgebroken zou

---

[1]) Sjollema en Hudig, l. c.
[2]) Aberson l c.
[3]) Chem. Zeitung, 21, 174 (1891).

worden (met mogelijke organische zuren in de afbraakproducten) werd eenvoudig verwaarloosd. We hebben boven reeds beschreven hoe door verhitting van den grond reactieverandering is te constateeren en zullen verder aantoonen, dat er groot verschil bestaat of de neutralisatie bij lager of bij hooger temperatuur geschiedt.

Op welke wijze men vroeger de neutralisatie trachtte op te sporen hebben wij in het historisch overzicht reeds uiteengezet.

Zijn grond en vloeistof bij elkaar, dan zal na eenigen tijd een evenwicht intreden. Verschillende oplosbare bestanddeelen zullen oplossen. Daarbij zullen ook verbindingen voorkomen, die zuur reageeren, die dus $H^{\cdot}$ aan de vloeistof afgeven totdat er evenwicht is gekomen tusschen:

Onopgelost zuurbestanddeel, het opgeloste en de waterstofionen. De andere niet $H^{\cdot}$ leverende bestanddeelen laten wij dus even buiten beschouwing.

Nemen we nu in de roerelectrode door KOH b.v. de waterstofionen weg, dan zal telkens na toevoeging van een klein kwantum loog het evenwicht zich weer herstellen. Dit gaat zoolang door, totdat er geen onopgelost zuurbestanddeel meer aanwezig is. Nu komen we aan een toestand dat nog juist het evenwicht: opgelost zuurbestanddeel en $H^{\cdot}$ bestaat. De kleinste hoeveelheid zal steeds een kleine hoeveelheid doen dissocieeren, totdat er ook geen opgelost ongedissocieerd bestanddeel meer aanwezig is. Gaan we door met loog toevoegen dan vermindert snel de waterstofionenconcentratie en de vloeistof wordt neutraal of alkalisch. We moeten nu theoretisch eerst niet precies dezelfde aflezing verkrijgen voor P_H doch waarden, die vlak bij elkaar liggen en zeer weinig verminderen, omdat bij de neutralisatie een zout gevormd wordt, dat het anion van het zuur bevat, welke de waterstof-ionenconcentratie iets terugdringt en daarna een snelle stijging tot $P_H = 7$ of hooger [1]). Hierbij is aangenomen dat de KOH uitsluitend verbruikt wordt door de aanwezige zuren. Nemen we echter een zuren grond en titreeren die in de roerelectrode dan verkrijgen we een geheel ander beeld dan hierboven beschreven is. We zouden dus eerst een lijn nagenoeg evenwijdig aan de absis (als we de waarden voor P_H als ordinaat en het aantal Ccm loog als absis uitzetten) verwachten en daarna snel een stijging tot of voorbij $P_H = 7$. De grafische voorstelling laat echter een geheel ander beeld zien. (Zie grafische voorstelling II).

Hoe is dat te verklaren! Het is bekend, dat de grond een zeer gecompliceerd mengsel is van allerlei verbindingen zoowel organische als anorganische. Verscheiden van die verbindingen zijn colloidaal aanwezig en zullen dus adsorptie vertoonen. Dat alles te zamen is de oorzaak, dat de neutralisatie niet verloopt zooals wij boven besproken hebben. Begint men zoo'n grond te titreeren met loog dan

[1]) Zie grafische voorstelling I, voor HCl en KOH.

zijn de eerste instellingen vrij vlug ingesteld. Komt men echter dicht bij $P_H = 7$ en voegt men KOH of een andere base toe dan vindt men in den beginne een $H^{\cdot}$-concentratie voorgesteld door b.v. $P_H = 9$. Langzaam zakt de waarde van P_H tot we een constante waarde houden die op de geteekende lijn ligt en die zelfs na dagen staan niet meer verandert. Datzelfde verschijnsel doet zich voor iets boven de $P_H = 7$. Daarna krijgt men weer vrij snelle instellingen. Daaruit blijkt dus wel dat de neutralisatie hier in dit geval geen gewone snel verloopende ionen-reactie is en dat we te doen kunnen hebben met een langzame opname van de base of OH wellicht mede als gevolg van een moleculaire-reactie en zeker met de reactie der adsorptieverschijnselen [1]). Een positief feit is het echter dat die verschijnselen naar een zeker evenwicht streven en dat is wat we waarnemen: een constante potentiaal. Dan is het evenwicht bereikt. Op deze wijze kunnen we dus een quantitatief beeld verkrijgen van de base bufferend-vermogen van den bodem, dat in het geheel geen verband houdt met de kalkbehoefte.

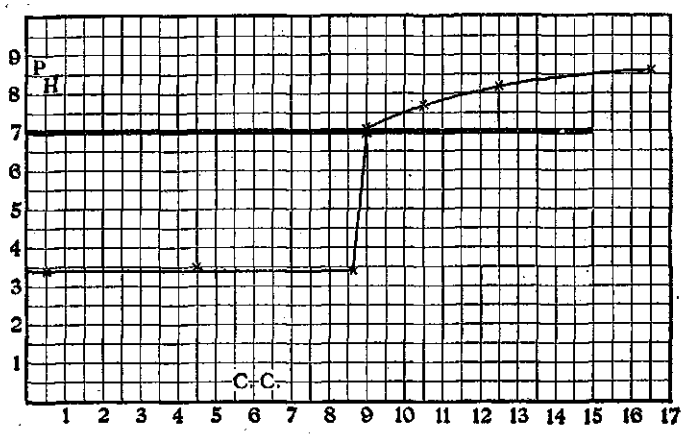
Nu doet zich echter de vraag voor, als men eens uitgaat van zuivere humus zonder anorganische bestanddeelen, zou men dan de theoretische lijn kunnen verkrijgen? Het schijnt dat dit het geval is als men in de warmte werkt. Wij bereiden daartoe humus uit rietsuiker.

500 gr. suiker werden opgelost in 2 L. gedestilleerd water en daarna gedurende 15 minuten gekookt met 400 Ccm zoutzuur van 38 pCt. Daarna affiltreeren en het zwarte neerslag met warm water uitwasschen. Het filtraat opnieuw gedurende 1 uur koken en daarna filtreeren en wederom het neerslag uitwasschen. Het tweede filtraat opnieuw gedurende 1 uur koken en het ontstane neerslag weer affiltreeren en uitwasschen. De verkregen neerslagen bij elkaar doen en mengen. Het aldus verkregen product werd voor onze proefnemingen gebruikt. Anorganische bestanddeelen kwamen er niet in voor. Het aschgehalte was per gram humus 0,0009 gram. Wij gingen nu als volgt te werk: In eenige Erlemeyers van 300 Ccm. werden in elk $^1/_2$ gram humus afgewogen en respectievelijk 0, $^1/_2$, $4^1/_2$, 9, enz. $\frac{n}{10}$ KOH toegevoegd. Daarna opgevuld tot 70 Ccm. vloeistof volume met geleidbaarheidswater. De kolfjes worden goed gesloten met een gummistop en daarna 3 uur in de autoclaaf verhit op 100° C. Na afloop van de verhitting warm filtreeren door een quantitatief filter; af laten koelen en de waterstofionenconcentratie gemeten in de electrode van SHARP en HOAGLAND. (De roer-electrode was toen nog niet geconstrueerd). Zetten wij nu alle waarden van de P_H in een assenstelsel uit, dan zou men de theoretische kromme

[1]) Dat adsorptie-reacties ionen-reacties kunnen zijn is door sommige verschijnselen waarschijnlijk gemaakt. Wijl echter deze kwestie een apart onderzoek noodig maakt zullen we er niet op ingaan.

verwachten. Dit is nagenoeg het geval, zooals de grafische voorstelling III laat zien [1]). Zoodra er nog H· in de vloeistof zijn loopt

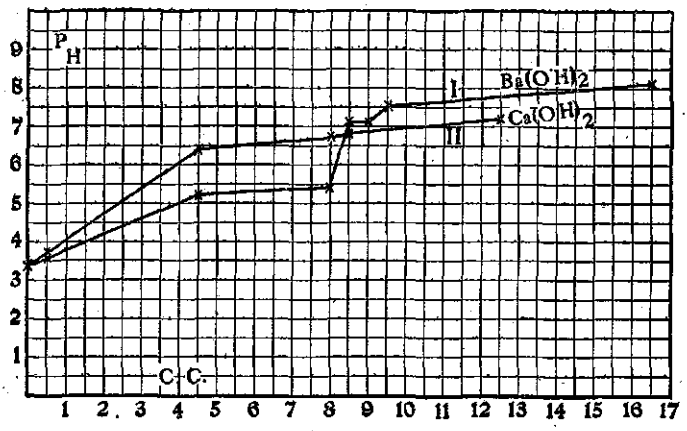
Grafische voorstelling III.



de lijn evenwijdig aan de absis, daarna een plotselinge stijging, zoodat bij 9 Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH neutralisatie is bereikt.

Neutraliseert men met $Ba(OH)_2$ of $Ca(OH)_2$ dan krijgen we *niet* een dergelijke lijn als bij de neutralisatie met KOH, zooals de grafische voorstelling IV laat zien.

Grafische voorstelling IV.



[1]) Bovendien is het neutralisatiepunt zeer goed waar te nemen door den kleuromslag van lichtbruin in donkerbruin van het extract of suspensie.

Men ziet hier **niet** *de langzame stijging in het begin, waaruit opgemaakt zou kunnen worden, dat er geen „zouten" met het waterstof-ionen terugdringend anion ontstaan. Dit feit is zeer opmerkelijk; wij hopen er later op terug te komen.*

Er zijn dus daar andere factoren in het spel. Neutraliseeren wij $^1/_2$ gram humus bij 18° in de roer-electrode met $\frac{n}{10}$ KOH, dan verkrijgen we het volgende:

	P_H
0 KOH	3,79
1 „	6,21
2 „	7,43

Het neutralisatiepunt ligt dan veel lager en wel tusschen 1 en 2 Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH.

Hoe is nu het verloop van de neutralisatie-kromme voor een zuren grond, die onder dezelfde omstandigheden in de warmte geneutraliseerd wordt als de suikerhumus?

Daartoe hebben wij 10 gram[1]) van een zuren grond afgewogen, in een aantal Erlenmeyers van 300 Ccm. en respectievelijk verschillende hoeveelheden $\frac{n}{10}$ KOH toegevoegd. Daarna 3 uur verhit in den stoompot op 100° C. en waterstofionen gemeten. Tabel X geeft een overzicht over de metingen.

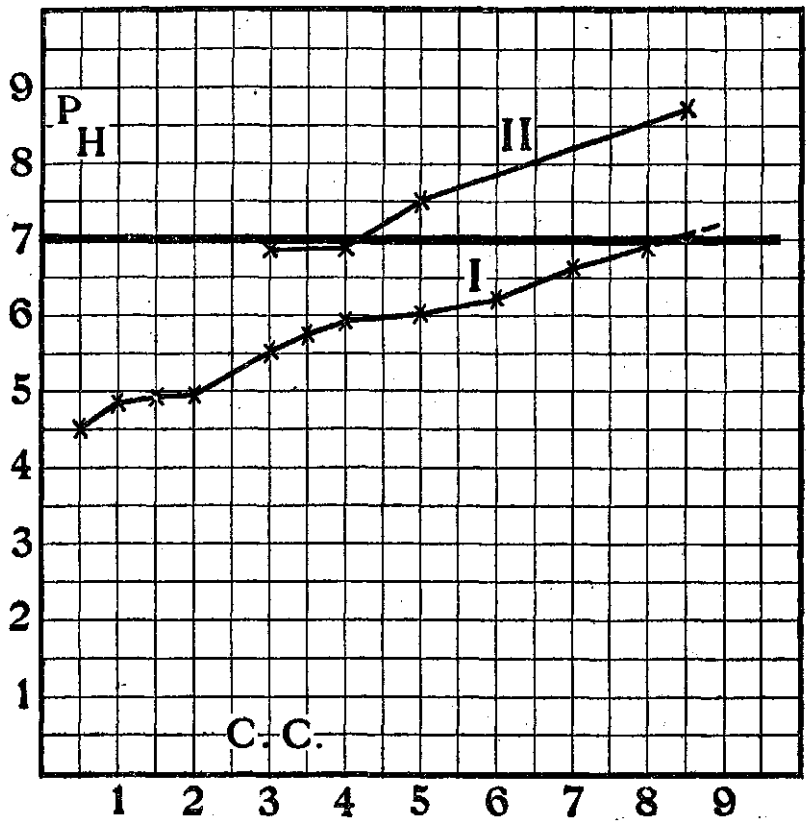
Tabel X.

Samenstelling oplossing.					P_H.	Temp. in ° C.	Opmerkingen.
10 gr. grond;	$^1/_2$ Ccm.	$\frac{n}{10}$ KOH;	$69^1/_2$	H_2O.	4,52	17	
idem.	1	idem.	69	„	4,78	17	
„	$1^1/_2$	„	$68^1/_2$	„	4,91	17	
„	2	„	68	„	4,85	17	
„	3	„	67	„	5,50	17	
„	$3^1/_2$	„	$66^1/_2$	„	5,71	17	
„	4	„	66	„	5,90	17	
„	5	„	65	„	6,00	17	
„	$5^1/_2$	„	$64^1/_2$	„	6,14	17	
„	6	„	64	„	6,40	17	
„	7	„	63	„	6,57	19	
„	8	„	62	„	6,85	19	Bij 18° C. behandeld geeft deze grond met $8^1/_2$ Ccm $\frac{n}{10}$ KOH een $P_H = 8,56$.

[1]) Vertegenwoordigende 0.7 gr. organische stof.

Duidelijker is nog een grafische voorstelling, door als ordinaat P_H en als absis het aantal toegevoegde Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH uit te zetten. (Zie grafische voorstelling V.) Kromme I geeft de neutralisatie in de warmte. Het verloop is niet zoo regelmatig en vertoont geen overeenkomst met de suikerhumus-kromme.

Grafische voorstelling V.



Kromme II stelt de neutralisatie bij 18° voor. We zien daaruit het groote verschil, dat optreedt bij neutralisatie bij 100° C. of bij 18° C. In het eerste geval is $P_H = 7$ bij $\pm$ 8,4 Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH en in het tweede geval bij 4,2 Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH. Denzelfden grond hebben wij met 8 Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH + 62 H_2O verhit gedurende 2 uur bij 135° C. en 3 atmosfeer-druk.

Na filtratie gaf het filtraat een $P_H = 5{,}92$. Het blijkt dus wel duidelijk, dat met verhooging van temperatuur tevens een verhooging

van het neutralisatiepunt plaats vindt. Bovendien verloopen de neutralisatiekrommen van gronden, die in de warmte geneutraliseerd worden, zeer onregelmatig, hetgeen op een ontleding van de organische stof zou wijzen.

Uit bovenstaande voorbeelden blijkt dus wel, dat men het neutralisatiepunt geheel kan verleggen, afhankelijk van de temperatuur. Wil men dus een juist beeld van de neutralisatie hebben, dan moet men wel ter dege, behalve de omstandigheden, o.a. den tijd van het jaar, waarin de monstername plaats heeft gehad, vermelden bij welke temperatuur geneutraliseerd is geworden. In het algemeen zal men dus bij kamertemperatuur (± 18° C.) moeten werken.

Kleine temperatuurschommelingen zijn van geen invloed.

Voor degenen, die de opmerking willen maken, dat de reactie bij gewone temperatuur niet afloopt, willen we door onderstaande tabel laten zien, hoe snel het evenwicht zich bij gewone temperatuur instelt, m.a.w. dat men in den bodem wel degelijk met een evenwichtsreactie te doen heeft.

Tabel XI.

De cijfers stellen de aflezing op de meetlat voor in m.m.

Aantal Ccm $\frac{n}{10}$ KOH.	na 1 min.	na 2 min.	na 3 min.	na 4 min.	na 5 min.	na 6 min.	na 7 min.	na 8 min.	def.	P_H.
0 KOH . . .	238,1	238	238	—	—	—	—	—	238	3,91
1/2 „ . . .	251,5	249,8	248,1	247,8	247,4	247,1	247	—	247	4,25
1 „ . . .	260	258,1	257,2	256,9	256,5	256,2	256,1	—	256,1	4,56
1,5 „ . . .	275,3	269,2	267,1	266,5	266,2	265,1	265,3	—	263,9	4,89
2 „ . . .	291,1	280,8	277,8	276	275,1	274,2	273,8	273,2	273,2	5,13
2,5 „ . . .	312,3	289,2	287,2	286,8	284,5	282	281,2	—	280,8	5,37
3 „ . . .	313,8	301,5	292,2	290	288,2	287,5	287	—	287	5,61
3,5 „ . . .	311,8	304,5	300,4	299,2	297,6	296,8	296,2	—	296,2	5,92
4 „ . . .	311,6	307,3	306,4	305,3	—	—	—	—	305,2	6,23
4,5 „ . . .	321	314,1	311,8	310,4	310	309,2	308,8	308,1	308,1	6,33
5 „ . . .	336,7	327,8	324,4	322,3	318,1	317,1	316,7	—	316,7	6,62

Of althans met een reactie, waarvan het begin een betrekkelijk snel verloopende evenwichts-reactie is en het eind mogelijk zoo langzaam verloopt, dat men den indruk krijgt met twee reacties te doen te hebben, waarvan de eerste zich spoedig voltrekt, de andere een snelheid bezit, die slechts over zeer langen tijd te volgen is. Indien dit zoo is, schijnt het voor ons van belang, eerst die bij kamertemperatuur betrekkelijk snel verloopende reactie te bestudeeren.

HOOFDSTUK VI.

Het titreeren van grond en zijn practische beteekenis.

In een serie onderzoekingen van het Groningsche laboratorium over de beide reeds eenige malen genoemde bodemziekten [1]) is de vraag van de grondreactie of zooals we nu beter weten „het bufferend vermogen van den bodem voor alcali en zuur" herhaaldelijk besproken.

We weten hoe sterk een zure Hooghalensche zieke grond op een kalk- of op een chilibemesting en omgekeerd hoe een veenkoloniaal haverzieke grond op zure bemesting reageert. Deze beide feiten [2]) zijn zoo karakteristiek, dat de praktijk tegenwoordig spreekt van „zure" en „alcalische" gronden en daarmede bedoelt de gronden, die respectievelijk voor de Hooghalensche en voor de veenkoloniale haverziekte vatbaar zijn.

Inderdaad blijken alle Hooghalensche zieke gronden, die we onderzochten, een zure reactie te vertoonen en alcali te bufferen.

Doch de vraag of men door een titratie in de roer-electrode een Hooghalensch zieken grond kan signaleeren is daarmede niet opgelost.

Die vraag ligt voor de hand, en de juiste beantwoording er van is van groot belang; immers de vatbaarheid voor deze ziekte demonstreert zich niet eerder vóórdat de kwaal waargenomen is, m.a.w. wanneer er reeds schade ontstaat. Men wenscht echter vooraf gewaarschuwd te zijn.

Nu is het niet mogelijk uit de monsters, die wij tijdens onze waarnemingen te velde verzamelden, een conclusie te trekken, welke voor het algemeen bruikbaar is. Immers van den grond, dien wij in de practijk ontmoeten, is de bemestingshistorie meestal niet — of althans onvolledig bekend. De beoordeeling van den ziektegraad van het gewas is te subjectief, en deze kan door zoovele bizonderheden buiten den invloed van den grond (*het weer*, het moment van waarneming, etc.) afhangen, dat men allerminst veilig gaat door de in de practijk verzamelde monsters met hunne gegevens als uitgangsmateriaal voor een nauwkeurig onderzoek te beschouwen.

Zijn deze bezwaren al zeer geldig — er is nog een ander, dat o.i. zoo zwaar weegt, dat men onmiddellijk dit standpunt als het juiste zal aannemen. Wie veel zomers op het vrije veld de groeiende gewassen op zand- of veengronden aanschouwt, zal er van onder den indruk geraken, dat de grond dishomogeen is. Daarom treden de gesignaleerde bodemziekten ook altijd pleksgewijze op; egaal aangetaste akkers zijn zeldzaam en wanneer men zelfs van een schijnbaar

---

[1]) Zie de aangehaalde publicatiën.

[2]) Vooral zijn de ervaringen op het proefveld te Spitsbergen (gem. Zuidbroek) van belang; zie de brochure over de Hooghalensche ziekte.

gelijkmatigen kamp land een groote hoeveelheid grond weggraaft om er elders in potten of cultuurvakjes proeven mede te nemen, zal men vaak verwonderd zijn over de ongelijkheid in de resultaten.

Wij hebben dan ook — voor de oplossing van bovengenoemde vraag een geheel anderen weg gevolgd, welke betrouwbaar gebleken is. In 1916 n.l. is een groote hoeveelheid grond van een matig zieken kamp, naar het laboratorium gebracht en aldaar in het mengtoestel [1]) volkomen gemengd.

Na de homogenisatie werden er 32 kleine bodemlooze en in den grond ingegraven cultuurvakjes van 25 × 25 cM. doorsnee en 30 cM. hoogte mede gevuld. De vakjes rusten op steriel zoogenaamd straatzand.

Zij zijn in duplo behandeld volgens het schema van tabel XI. Zoo men ziet, waren er 12 dubbeltallen, die gedurende twee jaren superphosphaat en zwavelzure ammoniak ontvingen met stijgende hoeveelheden $CaCO_3$ en 4, die slakkenmeel en chilisalpeter ontvingen, eveneens met stijgende hoeveelheden $CaCO_3$. Zij ontvingen alle kaliumsulfaat.

Super	werd	gegeven	naar	800	Kg.	per	H.A.
Slakkenmeel	„	„	„	890	„	„	„
Zwavelz.-amm.	„	„	„	235	„	„	„
Chilisalpeter	„	„	„	300	„	„	„
Kaliumsulfaat	„	„	„	180	„	„	„

De onoplosbare verbindingen werden vooraf in het mengtoestel door den grond gehomogeniseerd, de oplosbare in oplossing gegeven.

Tabel XI geeft de cultuurresultaten weer.

Tabel XI. — D 16 — cultures in 1916 en 1917.

Nos.	Behandeling.	1916 Gewas Haver. Gemiddelde opbrengst. Korrel.	Stroo.	Diagnose.	1917 Gewas Rogge. Gemiddelde opbrengst. Korrel.	Stroo.	Diagnose.
1 en 24	Super + zwav. amm.	48,7	86,1	aangetast.	1,2	3,9	zeer ziek.
2 „ 23	„ + „ + 200 $CaCO_3$ [2])	53,3	82,6	„	3,3	8,2	„ „
3 „ 22	„ + „ + 500 „	48,6	77,2	„	9,7	17,8	ziek.
4 „ 21	„ + „ + 1 000 „	50,7	78,9	licht „	10,6	19,2	„
5 „ 20	„ + „ + 1 500 „	52,3	75,6	„ „	10,7	13,7	„
6 „ 19	„ + „ + 2 000 „	52,7	76,4	zeer licht aangetast.	12,9	22,9	„
7 „ 18	„ + „ + 3 000 „	50,3	71	„	14,2	24,9	„
8 „ 17	„ + „ + 4 000 „	50,3	68,8	„	15	23,5	„
9 „ 32	„ + „ + 6 000 „	49,3	63,4	„	19,1	29,6	aangetast.
10 „ 31	„ + „ + 10 000 „	42,6	52	„	27,2	37,3	gezond.
11 „ 30	„ + „ + 15 000 „	42,6	52,3	gezond.	23	40,3	„
12 „ 29	„ + „ + 20 000 „	41,3	55,4	„	28,6	38,7	„
13 „ 28	Slak + chili	50,2	75,5	„	17,3	31,9	aangetast.
14 „ 27	„ + „ + 500 $CaCO_3$	51,8	79,2	„	19,5	33	„
15 „ 26	„ + „ + 1 000 „	53,2	73,5	„	15,5	29,9	„
16 „ 25	„ + „ + 4 000 „	47,8	62,8	„	23,3	35,7	gezond.

[1]) Chem. Weekbl. 1915, blz. 984.
[2]) K G. per H A.

De vakjes werden 2 jaar bebouwd — eerst met haver, later met rogge —; de $CaCO_3$-bemesting werd alleen in het eerste jaar toegepast, de andere meststoffen werden op dezelfde wijze en in dezelfde hoeveelheid ook het tweede jaar gegeven.

In het eerste jaar zien wij dat deze weinig zieke grond, slechts even reageert op de zure bemesting, doch dat de schade zoo gering is, dat de kwaal zich niet in de opbrengsten afspiegelt. Integendeel zien wij dat de zware mergelbemesting vanaf 10 000 tot 20 000 Kg. de opbrengst drukt — een verschijnsel, dat in de praktijk meer waargenomen is, doch waarvan de zekerheid nog nooit nauwkeurig is aangetoond.

De bedoeling van deze proef was niet reeds in 't eerste jaar de ziekte te zien optreden, doch ze door onze behandeling te zien ontstaan. In 1917 zijn de resultaten geheel naar onze verwachtingen uitgevallen; 1917 is voor de Hooghalensche ziekte een veel noodlottiger jaar geweest dan zijn voorganger [1]), door de abnormale droogte en warmte in Mei. Toen is zelfs bij behandeling van chilisalpeter en slakkenmeel het gewas aangetast. Overigens zien wij den ziektegraad verminderen met de stijging van de hoeveelheden $CaCO_3$, wat in overeenstemming is met onze andere proeven.

De grond van deze vakjes vormt nu het uitgangsmateriaal van onze titratie-onderzoekingen. Wij hebben dus hier een grond, die voor de proef absoluut gehomogeniseerd was, waarin de meststoffen gehomogeniseerd aanwezig zijn geweest, waarvan de cultuur zorgvuldig is gevolgd — en die vóór de analyse veiligheidshalve in zijn geheel het mengtoestel heeft gepasseerd.

De fouten van onvoldoende waarneming en ongelijkheid zijn bij dit materiaal dus vermeden.

Wij moeten vóór wij de uitkomsten van onze bepalingen bespreken op enkele dingen opmerkzaam maken:

1°. dat de kalkmergel een traagwerkend reagens is, m.a.w. dat niet alle $CaCO_3$ in het eerste jaar door de humus aangetast is;
2°. dat door de zure bemesting van de zwavelzure ammoniak een deel van de mergel zal zijn aangetast;
3°. dat de gewassen kalk opgenomen hebben,
4°. dat er ook kalk door den regen is weggespoeld,
5°. dat het zeer moeilijk is de aangewende hoeveelheden $CaCO_3$ analytisch terug te vinden, omdat de grootste gift van 20000 K.G. per H.A. slechts 125 gr. beteekent op 19,7 K.G. grond, of wel 0,6 pct.

De vraag of men de gebruikte hoeveelheid mergel wèl terugvindt in de waterstofionenconcentratie van het bodemvocht is dus allerminst à priori bevestigend te beantwoorden.

---

[1]) De hevigheid van den ziektegraad hangt sterk van het weder af.

Wij hebben in tabel IX reeds de waarnemingen medegedeeld, welke met de „grondelectrode" verkregen zijn; daaruit blijkt duidelijk, dat men inderdaad de verschillen in de kalkmergel-giften terugvindt —; de waterstofionenconcentratie neemt met de stijgende toegevoegde hoeveelheden $CaCO_3$ af.

Belangrijker is het nu den grond in de roerelectrode te meten en te titreeren om het bufferend-vermogen voor alcali te leeren kennen.

We hebben daartoe 10 gr. grond (vertegenwoordigend 0,7 gr groeiverlies) in de electrode gebracht, daarna met 50 c.c. aq. dest. overgoten en na de vaststelling van de potentiaal er 0,5 cc $\frac{n}{10}$ KOH aan toegevoegd; — de constant blijvende nieuwe potentiaal gezocht, daarna weder 0,5 cc $\frac{n}{10}$ KOH toegevoegd enz. totdat het neutrale punt bereikt of overschreden was.

In de zoo verkregen cijfers hebben we een maat van het bufferendvermogen gevonden. Zie tabel XII.

D_{16} — vakjes in roer-electrode.
10 gr. grond + 50 cc. aq. dest.

Tabel XII.

	cc $\frac{n}{10}$ KOH.	P_H.	Temp. in °C.	Bemesting sinds 1916.
No. 24.	0	4,64	18	Super + zwav. amm.
	0,5	5,33	18	
	1	5,89	18	
	1,5	6,34	18	
	2	6,70	18	
	2,5	6,92	18	
	3	7,02	18,5	
No. 21.	0	4,75	19,5	Super + zwav. amm. + 1 000 K.G. $CaCO_3$.
	0,5	5,25	19,5	
	1	6,04	19,5	
	1,5	6,41	19,5	
	2	6,97	19,5	
	2,5	7,10	19,5	
No. 19.	0	4,69	19	Super + zwav. amm. + 2 000 K.G. $CaCO_3$.
	0,5	—	—	
	1	6,17	19	
	1,5	6,69	19	
	2	7,02	19	
No. 17.	0	4,90	17	Super + zwav. amm. + 4 000 K.G. $CaCO_3$.
	0,5	5,57	17	
	1	6,37	17	
	1,5	6,88	17	
	2	7,16	17	
No. 32.	0	5,22	17	Super + zwav. amm. + 6 000 K.G. $CaCO_3$.
	0,5	5,78	17,5	
	1	6,00	19,5	
	1,5	6,42	17	
	2	6,77	17	
	2,5	7,16	17	

(Vervolg tabel XII).

	cc $\frac{n}{10}$ KOH.	P_H.	Temp. in ° C.	Bemesting sinds 1916.
No. 31.	0	5,59	19	Super + zwav. amm. + 10000 K.G. $CaCO_3$.
	0,5	5,90	18,5	
	1,5	6,90	18,5	
	2,5	7,42	18,5	
No. 30.	0	6,12	21	Super + zwav. amm. + 15000 K.G. $CaCO_3$.
	1	7,29	21	
No. 29.	0	6,47	17	Super + zwav. amm + 20000 K.G. $CaCO_3$.
	0,5	7,06	17	
	1	7,52	15	
No. 28.	0	4,48	20	Slak + chili.
	1	5,34	20	
	2	6,04	20	
	3,5	7,06	20	
No. 26.	0	4,63	17	Slak + chili + 1000 K.G. $CaCO_3$.
	1	5,86	17	
	2	6,47	17	
	3	6,94	18	
	4	7,55	18	
No. 25.	0	5,21	16	Slak + chili + 4000 K.G. $CaCO_3$.
	1	6,21	17	
	2	6,78	19	
	3	7,40	19	

De gevonden waarnemingen bewijzen, dat men onder de gegeven omstandigheden van de beschreven proef — de kalkgiften van 1916, in 1918 na de cultuur van 2 jaar, nog in de waterstofionenconcentraties terugvindt. Wij kennen ook de cultuurresultaten — en door de cultuur van 1919 zullen wij ook die van dat jaar leeren kennen zoodat wij nu ongeveer vast kunnen stellen, bij welk „bufferendvermogen" men het optreden van de Hooghalensche ziekte als waarschijnlijk kan aannemen.

Op grond van onze proeven zouden wij dit voorloopig kunnen vaststellen op 2 cc. $\frac{n}{10}$ KOH per 1 gr. org. stof; doch veel waarde mag niet aan dit cijfer gehecht worden, in zooverre het *enkel gelden zal voor gronden als deze humusarme zandgronden.* Bovendien is er groot verschil in humus en humus, b.v. bevatten „de nieuwe dalgronden" nog veel „onverteerd bonkveen", dat een tamelijk sterk zure reactie bezit en een hoog buffervermogen voor alcaliën b.v.: 0,7 gr. heeft in de roer-electrode het 50 cc. aq. dat een $P_H = 3,47$ en het legt tot het bereiken der neutrale reactie 7 cc. $\frac{n}{10}$ KOH per gram gloeiverlies vast en toch leveren deze gronden geen Hooghalensche ziekte bij zure bemesting, doch een ander nog niet behoorlijk bestudeerd

verschijnsel. Evenzoo gedragen zich de zure humusstoffen, die men op de heide aantreft, zich anders, dan de humus in de oude cultuurgronden waarover wij onze onderzoekingen uitstrekken.

Nimmer kan dus in het algemeen een maat gevonden worden, voor de grenzen, waarboven het bufferend-vermogen niet mag stijgen — wanneer niet al deze grondsoorten zijn onderzocht, zoowel door culturen als in de roerelectrode.

Wij stellen ons voor een dusdanig onderzoek systematisch te beginnen en willen tot zoolang ons oordeel over het titreeren van den grond *in het algemeen* opschorten.

Een enkel bewijs nog voor de boven uitgesproken meening, dat haverzieke gronden alcalisch zijn of een waterstofionen-concentratie in het extract geven van (0 7 gr. gloeiverlies op 50 cc. aq. dest.), waarvan de P_H òf grooter is dan 7 òf er vlak beneden ligt. Uit de bepalingen die wij deden, nemen wij de volgende goed gecontroleerde gevallen.

0,7 gr. gloeiverlies + 50 cc. aq. dest. in roerelectrode.

Tabel XIII.

	P_H.	Bufferendvermogen.		
		Alcali (cc $\frac{n}{10}$ KOH.)	Zuur (cc $\frac{n}{10}$ HCl.)	
No. 107 . . .	7,95	—	6,5	Zeer hevig haverziek.
„ 111 . . .	6,02	0,5	—	Haverzi k.
„ 61 . . .	6,39	0,2	—	„
„ 73 (G) .	7,43	—	0,7	„
„ 65 . . .	5,91	0,6	—	„
„ 66 (G) .	7,23	—	0,4	„
„ 103 . . .	4,51	3,5	—	Hooghalensch ziek.

Bij het titreeren van haverzieke gronden, die een weinig alcali vastleggen, doet zich het verschijnsel voor, dat het extract, zonder roeren meest eerst een P_H geeft die boven de 7 ligt, en welke bij roeren *langzaam* daalt tot de constante potentiaal. Er ontwikkelt zich dan zooals een later te beschrijven proef aantoonde ook wat CO_2. Voegt men daarna 0,2 à 0,3 cc $\frac{n}{10}$ loog toe, dan stijgt plotseling de potentiaal weer tot de concentratie waarde, die ver boven de $P_H = 7$ ligt en begint daarna weer *langzaam* te dalen tot lager waarde. Deze gang van zaken is zoo anders, dan bij een Hooghalensch zieken grond, dat iemand die ervaring heeft in het werken

met de roerelectrode aan het trage instellen van de constante aflezing al reeds dadelijk de haverzieke of den naar haverziekte neigenden grond kan herkennen.

HOOFDSTUK VII.

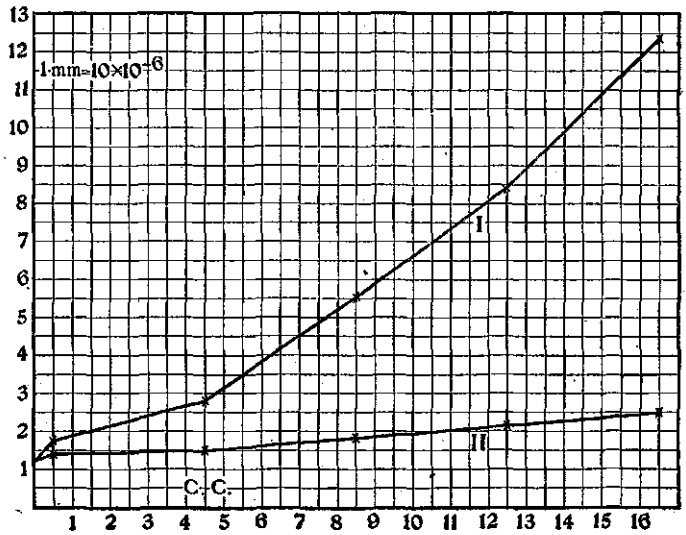
Geleidbaarheidsbepalingen.

Ook hebben wij getracht het neutralisatiepunt op te sporen met behulp van de geleidbaarheid. SVEN ODÉN [1]) had in 1912 reeds geleidbaarheids-bepalingen gedaan en op die manier gevonden, dat het aequivalent van humuszuur 339 is. Hij titreerde met NaOH en vond na neutralisatie een sterke geleidbaarheidsvermeerdering. Volgens onze meening kan op die wijze geen scherp neutralisatiepunt gevonden worden, daar het Na-humaat [2]) in oplossing blijft, en mede deelneemt aan het electriciteitstransport.

Om dat te controleeren zijn we uitgegaan van een zuren grond en hebben getracht bij 25° C. het neutralisatiepunt te vinden met $\frac{n}{10}$ KOH-oplossing.

Kromme I, grafische voorstelling VI, geeft daarvan de resultaten weer. Als ordinaat is uitgezet de specifieke geleidbaarheid en als

Grafische voorstelling VI.



---

[1]) Intern. Mitt. f. Bodenkunde 6, 81 (1916).

[2]) Indien dit bestaat.

absis de toegevoegde hoeveelheid $\frac{n}{10}$ KOH in Ccm. Bij $4^1/_2$ Ccm $\frac{n}{10}$ KOH is een knik in de lijn waar te nemen; vanaf dat punt is het verloop regelmatig. Men zou dus tot de conclusie komen, dat de behandelde grond met $4^1/_2$ Ccm KOH geneutraliseerd is.

Ter verkrijging van een scherpen overgang hebben wij de humus als een onoplosbare verbinding afgescheiden en wel als Ba-verbinding, zoodat het geen deel meer neemt aan de geleidbaarheid. Heeft men dus een humeuzen zandgrond behandeld met water dan zal daarin een deel van de oplosbare verbindingen van den grond oplossen (o.a. humuszuur). Voegt men $Ba(OH)_2$ toe dan slaat het opgeloste humuszuur als Ba-verbinding neer; een nieuw gedeelte lost op en wordt opnieuw met meer $Ba(OH)_2$ neergeslagen. Dit gaat zoo door, totdat geen Ba-verbinding meer gevormd kan worden. We krijgen dan bij meer $Ba(OH)_2$-toevoeging Ba-ionen en OH-ionen in de vloeistof, waardoor de geleidbaarheid zeer sterk verhoogd wordt. We zouden dus theoretisch verwachten, dat de geleidbaarheid constant blijft zoolang er nog vrije humuszuren aanwezig zijn doch, dat bij sterke neutralisatie een sterke stijging van de kromme ontstaat. Practisch voerden wij dit onderzoekje aldus uit: In eenige Erlenmeyers van 250 Ccm. werden in elk 10 gr. grond afgewogen, daaraan toegevoegd $^1/_2$ Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH (dit werd gedaan ter verkrijging van een goed hoorbaar minimum in de telephoon) en daarna respectievelijk verschillende hoeveelheden $Ba(OH)_2$ toegevoegd. Het vloeistof volume werd door aanvulling met geleidbaarheidswater op 70 Ccm. gebracht. Daarna 24 uur bij 25° C. laten staan en gefiltreerd. Van het filtraat de geleidbaarheid bepaald bij 25° C. volgens de bekende methode met de brug van WHEATSONE.

Het kaliumhydroxide zal K-humaat vormen, dat in oplossing gaat en door het $Ba(OH)_2$ als Ba-humaat wordt neergeslagen, terwijl KOH vrij komt, hetgeen opnieuw K-humaat vormt, enz. Dit gaat zoo door, totdat alle humuszuur is geneutraliseerd.

We verkrijgen echter geen kromme, zooals we theoretisch zouden verwachten. Zetten we alle waarden op een assenstelsel uit, dan verkrijgen we lijn II. (Zie graf. voorstelling V I).

Een scherpe knik bij het neutralisatiepunt is niet waar te nemen, integendeel nog minder dan bij I. Eveneens ligt de knik bij $4^1/_2$ Ccm. $\frac{n}{10}$ loog.

Zooals wij boven gezien hebben in graf. voorstelling V kromme II (dezelfde grond is hier gebruikt) vonden wij bij toevoeging van 5 Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH een $P_H = 7{,}51$. De bedoelde knik bij de geleidbaarheidsmetingen zou dus wel kunnen wijzen op een neutralisatiepunt.

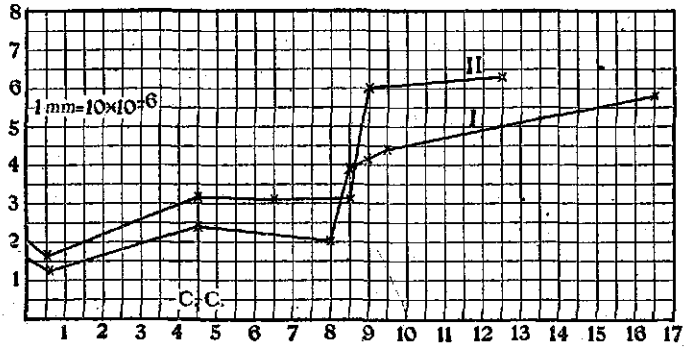
Door ons is nog getracht bij suikerhumus betere resultaten te ver-

krijgen door verhitting op 100° C. in den stoompot. We gingen uit van $^1/_2$ gram humus en behandelden die met $\frac{n}{10}$ KOH en $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ [1]) op dezelfde wijze als de grond, echter alleen met dit onderscheid, dat de verschillende kolfjes met inhoud gedurende 3 uur op 100° werden verhit.

Wel werd bij het neutralisatiepunt een scherpe knik verkregen en een zeer sterke verhooging van de geleidbaarheid, maar het eerste verloop van de lijn is niet evenwijdig aan de absis, zooals we nu verwachten.

De waarnemingen zijn weergegeven door de kromme I en II van grafische voorstelling VII. Kromme I is die van neutralisatie met $Ba(OH)_2$ en II met $^1/_2$ Ccm. $\frac{n}{10}$ KOH + verschillende hoeveelheden $\frac{n}{10}$ bariet.

Grafische voorstelling VII.



Met $Ba(OH)_2$ vinden wij een neutralisatiepunt bij 8,5 Ccm. $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$. De waterstofionenmeting gaf met dezelfde hoeveelheid loog eveneens het punt aan, waarbij de sprong naar boven begint. *(Zie graf. voorstelling III). Het verloop der lijnen tot aan het eerste* knikpunt toont aan, dat er nog factoren in het spel zijn, die de kwestie gecompliceerd maken en het schijnt dat de geleidbaarheidsmetingen niet zoo eenvoudig zijn als men meenen zou. Wij wijzen er op dat SÖHNGEN [2]) met de geleidbaarheid eveneens minder gunstige resultaten vindt.

Toch lijkt het ons, dat op die wijze wel iets te bereiken valt doch dat zal een apart onderzoek moeten uitmaken, waarbij alle factoren nauwkeurig bestudeerd dienen te worden.

---

[1]) Dus humus behandeld alleen met $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ en humus behandeld met $\frac{1}{2}$ c.M. $\frac{n}{10}$ KOH + verschillende hoeveelheden $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$

[2]) Versl. v. Landb. kundige Onderz. der Rijkslandb. proefst. XXI 1917, pag. 161.

Korte nabeschouwing.

Geenszins was het onze bedoeling met bovenstaande verhandeling het humusvraagstuk in behandeling te nemen. Daarvoor is het te gecompliceerd. Het al of niet bestaan van humuszuren laten wij in het midden. De meeningen en de bewijzen daarvoor zijn in de litteratuur te verschillend; zooals wij reeds in het historisch overzicht hebben gememoreerd

Een feit is het echter, dat verschillende gronden zuur kunnen reageeren, hetgeen duidelijk blijkt uit de aanwezigheid van waterstofionen, die met behulp van de concentratieketen gemeten kunnen worden. Of deze van bekenden organischen, of anorganischen oorsprong zijn, laten we buiten beschouwing. Het is niet de bedoeling, evenals G. FISCHER [1]), alleen uit het feit, dat er waterstofionen aanwezig zijn te concludeeren, dat die afkomstig zullen zijn van organische zuren. Evenmin, door dat na te gaan bij chemisch bereide humus, daar het nog te betwijfelen is, of de aldus verkregen humus dezelfde is als de organische massa, die men in den bodem aantreft. [2])

Een groot voordeel is echter, dat men met behulp van de concentratieketen metingen kan doen *zondere andere chemische bestanddeelen bij den bodem te brengen*. Juist het toevoegen van chemicaliën doet veranderingen ontstaan. We hebben gezien hoe sporen zouten belangrijk de waterstofionenconcentratie kunnen wijzigen.

Van nog grooter belang zal het zijn, dat er licht gebracht wordt in het mysterie van humusverbindingen. Is dat eenmaal geschied, dan zal het vraagstuk van de bodemreactie zeer zeker spoedig tot een goed einde gebracht worden. Enkele Amerikaansche onderzoekers o. a SCHREINER en SHOREY [3]) hebben reeds gedeeltelijk de humus geanalyseerd en verschillende organische verbindingen kunnen aantoonen, waaronder eveneens organische zuren.

Dat zou er dus op wijzen, dat de humus voor een deel kan bestaan uit organische zuren, die eventueel met anorganische zuren de bodemaciditeit bepalen.

Dat de adsorptie daarbij een groote rol speelt, hebben wij aangetoond. Daarvoor pleit ook nog het feit, dat bij toevoeging van KCl of een ander neutraal zout een vermeerdering van waterstof-

---

[1]) Kühn-Archiv. Band IV, 1—136) 1914)

[2]) Verkrijgt men *dezelfde humusproducten* die in den grond voorkomen zuiver door behandeling met K O H en door neer te slaan met zuur? Alkalische gronden nemen gaarne zuurstof op, worden dus geoxydeerd. Welke veranderingen ondergaan daarbij de organische bestanddeelen en verkrijgt men na behandeling met zuren de oorspronkelijke verbindingen terug? Dat is niet aan te nemen.

[3]) U. S. Departm of Agric. Bureau of soils Bull 53 en 74 Washington 1909 en 1910.

ionen in de bodemvloeistof is te constateeren. Het leek ons daarom beter niet te spreken van bodemaciditeit maar van: „'t vermogen van den grond om basen of zuren te bufferen".

Kort resumeerende hebben wij dus door ons onderzoek aangetoond:

1°. dat met de V-electrode geenszins betrouwbare metingen van bodemextracten, afkomstig van humushoudenden zandgrond, zijn te verrichten, daar de potentiaal voordurend verandert. Aan bacteriewerking is dat niet toe te schrijven, daar desinfectie-middelen die oorzaak niet opheffen. Daarentegen is ons gebleken, dat reducties aan de electrode kunnen plaats grijpen en een der oorzaken is van de potentiaal-veranderingen;

2°. dat door het construeeren van een nieuwe electrode, waarin steeds waterstof geleid kan worden, terwijl bodem en vloeistof voortdurend met elkaar in contact blijven, (hetgeen nog bevorderd wordt door roeren) goede betrouwbare aflezingen verkregen kunnen worden.

3°. dat de waterstofionenconcentratie van een bodemsuspensie afhangt:

a. van de temperatuur,
b. van de hoeveelheid vloeistof en grond,
c. van den tijd van inwerking,
d. van de bewerking (schudden of laten staan),
e. van de toevoeging van zouten.

4°. dat om overeenstemmende waarden te verkrijgen men dus een afspraak moet maken, waarbij vermeld dient te worden in welk jaargetijde het monster genomen werd, daar het „bufferend-vermogen" van den bodem steeds aan verandering onderhevig is.

Door bemesting met kunstmeststoffen zal er steeds neiging bestaan de waterstofionen te vermeerderen, die in de groeiperiode door de physiologische werkingen weer te niet kan worden gedaan.

5°. Wil men echter van vochtigen grond den reëelen zuurgraad weten, dan kan men daarvan een denkbeeld verkrijgen door een meting te verrichten met een propje van dien vochtigen grond in de electrode volgens fig. II (zie boven). Wij wijzen er in dit verband nog eens op, dat de praktijk het meest aan de kwestie heeft welke de invloed van zouten, basen en zuren op den bodem is, dus: aan het „bufferend-vermogen van den bodem" en niet aan de aciditeit of alkaliteit, waarmede de plantengroei in het algemeen geen gelijken tred houdt. De base-opname verloopt niet altijd even snel, hetgeen dus tevens zou wijzen op een moleculaire reactie gepaard gaande met adsorptieverschijnselen.

6°. Daar het moeilijk is uit de praktijk een goed monster te verkrijgen voor orienteerend onderzoek, zijn we uitgegaan van een licht

zuren grond en hebben daarvan cultuurvakjes aangelegd. Alle hadden dezelfde bemesting maar verschillende hoeveelheden $CaCO_3$.

Het bleek mogelijk met behulp van de beschreven roerelectrode den invloed dier $CaCO_3$-toevoeging zelfs na tweejarige cultuur met zure bemesting, in het bufferend vermogen voor alcali terug te vinden.

7°. De gevoeligheid van den grond voor alkali of zuur te bepalen met behulp van het geleidingsvermogen, leverde nog niet geheel bruikbare resultaten op.