

## SEIZOENSCHOMMELINGEN IN DE $p_{H}$ VAN DEN GROND<sup>1)</sup>

door

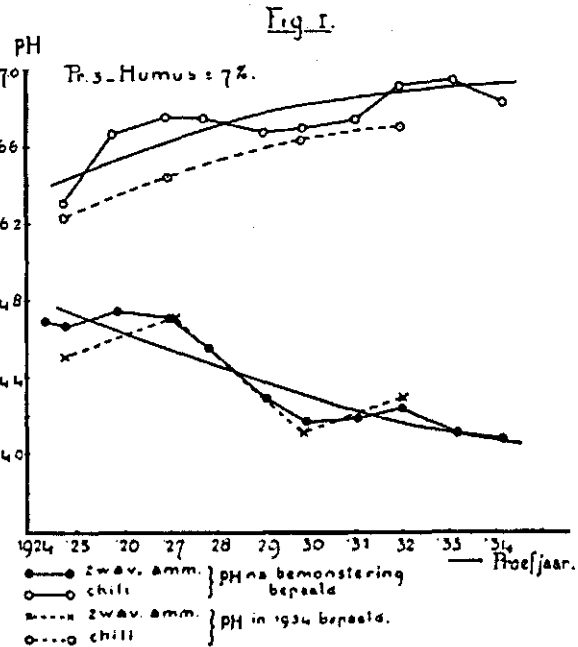
P. BRUIN.

Omschrijving van het verschijnsel. Bij het landbouwkundig grondonderzoek is de  $p_{H}$  van den grond een belangrijk gegeven gebleken bij de beoordeeling, of aan een grond kalkmeststoffen moeten worden toegevoegd. Men baseert zich daarbij op resultaten van proefvelden, waarop verschillende gewassen bij verschillende  $p_{H}$ 's worden vergeleken. Zoo zijn  $p_{H}$ -opbrengstcurven verkregen, die als richtsnoer kunnen dienen bij het geven van praktijkadviezen<sup>2)</sup>. De tot nog toe verkregen lijnen moeten met voorzichtigheid worden gehanteerd, aangezien de spreiding der punten, waarvan zij het gemiddelde voorstellen, vrij groot is. Bij het nagaan van de oorzaken van deze spreiding is men o.a. gestuit op het verschijnsel der seizoenschommelingen.

Onder seizoenschommelingen in het  $p_{H}$ -cijfer verstaat men variaties, waaraan deze grootte bij achtereenvolgende bemonsteringen onderhevig is; als oorzaak wordt daarbij voornamelijk aan weersinvloeden zooals vorst, grooten regenval, droogte, enz. gedacht. De invloed van het weer moet dan niet te nauw omgrensd worden genomen. Zoo grijpt er bij droogte een capillaire opstijging van het grondwater plaats, waardoor zouten, uit den ondergrond afkomstig, hun invloed op de monsters, uit de bouwvoor genomen, kunnen doen gelden. Zeer vaak worden  $p_{H}$ -veranderingen als seizoenschommelingen aangeduid, die moeilijk bij de gegeven definitie ondergebracht kunnen worden. Zoo kan een afwijking in de  $p_{H}$ , die kort na een bemesting optreedt, moeilijk een seizoenschommeling genoemd worden, al grijpt de bemesting ook in een bepaald seizoen plaats. Het is duidelijk, dat bij het verschijnsel der seizoenschommelingen verschillende oorzaken wél moeten worden onderscheiden.

Op het Proefstation zijn wij als volgt met het probleem in aanraking gekomen. Meestal wordt de grond der proefvelden na den oogst bemonsterd. Dit geschiedt door per veldje van  $\frac{1}{2}$ —1 are 6—12 boorstenen ter diepte van de bouwvoor (meest 15—20 cm) te nemen en deze op een zeiltje tot één mengmonster te mengen. Op het laboratorium wordt de grond, hetzij bij kamertemperatuur, hetzij onder lichte verwarming (30—40° C) gedroogd en door zeven van eventueel aanwezige wortelresten en steentjes bevrijd. Daarna wordt het monster in onderzoek genomen. De bemonstering na den oogst kan van vroeg in den herfst tot vroeg in het voorjaar van het volgend oogstjaar (in ieder geval vóór de bemesting voor den volgenden oogst) plaats grijpen. Meestal wordt ze direct na den oogst nog vóór het ploegen verricht. Het bleek nu, dat de  $p_{H}$ -verschillen tusschen de jaarlijksche bemonsteringen 0.1—0.4, soms wel 0.6 of nog meer  $p_{H}$ -eenheden be-

droegen, zonder dat een direct aanwijsbare oorzaak was aan te geven. Als illustratie van het verschijnsel diene fig. 1. Hoewel de schommelingen hier niet bijzonder groot zijn (maximaal 0.15  $p_{H}$  aan weerszijden van de vloeiend getrokken lijn), kiezen wij dit



voorbeeld, aangezien alle verrichtingen op het proefveld, waarvan deze gegevens afkomstig zijn, onder direct toezicht en door eigen personeel gebeurden, doordat het veld, Pr 3, op het terrein van het Proefstation is gelegen. De grond is een in 1905 aangevoerde veengrond (dikte der laag  $\pm$  70 cm) met een humusgehalte in de bouwvoor van  $\pm$  7%. De beide geteekende lijnen hebben betrekking op de veldjes, die ieder jaar als stikstof- en fosforzuurbemesting chilisalpeteer en Thomasslakkenmeel resp. zwavelzuren ammoniak en superfosfaat ontvangen. De kalibemesting is voor alle veldjes gelijk. Het veld wordt nooit geploegd, maar steeds 20 cm gespuit. Ieder punt in fig. 1 is een gemiddelde van 4 parallel-veldjes. Alle bemonsteringen zijn in den herfst na den oogst verricht. De laagte rondom 1929 en de top, rondom 1926 komen ook bij verscheidene andere proefvelden voor.

De methode van  $p_{H}$ -bepaling, die gevolgd wordt, is als volgt. Bij ongeveer 20 g drogen grond wordt ongeveer 50 cm<sup>3</sup> gedestilleerd water gevoegd. Na een paar maal flink schudden laat men de suspensie in een thermostaat van 25° C over nacht staan (ongeveer 18 uur). Daarna wordt na schudden de  $p_{H}$  met behulp van de chinhydronelectrode gemeten in de bezinkende suspensie ongeveer 1 min. na toevoegen van chinhydrone. De verschillende grondtypen bestrijken zoo een  $p_{H}$ -traject van ongeveer 3.5—7½ à 8.

Bepalingsfouten. Bij de bestudeering van het vraagstuk was het allereerst noodig eenig idee te hebben van de grootte der gemaakte fouten. Wij hebben hierbij te maken met een *bemonsteringsfout* en een *analysefout*. De bemonsteringsfout kan worden verminderd door het aantal boorstenen, waaruit het mengmonster is gevormd, op te voeren, terwijl men in het doen van herhalingen een middel in de hand heeft om de analysefout te drukken.

<sup>1)</sup> Voorloopige mededeeling, als voordracht gehouden voor den Chem. Kring te Groningen op 8 October 1934.

<sup>2)</sup> O. de Vries, Eenige aspecten van het kalktoestandsvraagstuk, Landbouwkundig Tijdschrift 46, 677—705 (1934).

Om eenig inzicht te krijgen in de grootte van de *bemonsteringsfout*, zijn op een 12-tal perceeltjes van  $\frac{1}{2}$ —1 are, gelegen op verschillende grondtypen, per perceeltje 12 boorsteken genomen, die apart in duplo geanalyseerd zijn. De perceeltjes waren gelijkmatig te noemen, zooals dat ook bij veldjes van een proefveld het geval is. Uit dit materiaal volgde, dat de totale middelbare fout bij enkelvoudige analyse van een mengmonster, dat uit 12 boorsteken gevormd is, op 0.07  $p_H$  kan worden gesteld<sup>3)</sup>. Voor rekening van de *analysefout* komt dan 0.055. Rekening houdende met het aantal parallellen, waaruit ieder punt in fig. 1 samengesteld is, kan de middelbare fout van het verschil tusschen twee punten op 0.05  $p_H$  gesteld worden. Wij hebben bij het in fig. 1 afgebeelde cijfermateriaal echter nog met een andere, tamelijk onberekenbare bron van fouten te maken, n.l. met de omstandigheid, dat de verschillende waarnemingen over zoo'n lange reeks van jaren loopen. De mogelijkheid is dus a priori niet buitengesloten, dat er door kleine wijzigingen in de manier van werken (bemonsteren, analyseeren) afwijkingen in de resultaten werden veroorzaakt. Wij hebben daarom bij eenige gevallen, en o.a. ook bij het hier geïllustreerde, in mengmonsters der parallellen de  $p_H$ -bepalingen voor monsters van verschillende jaren tegelijkertijd nog eens in duplo herhaald. De verkregen punten zijn in fig. 1 aangegeven en door gearceerde lijnen verbonden. Merkwaardig is, dat bij het zwavelzure ammoniak-superfosfaat-object de schommelingen ook in dit geval voorkomen, terwijl ze bij het chilisalpeteer-slakkenmeel-object zijn verdwenen. Tevens valt op, dat de punten van het „chili-slak“-object zooveel lager zijn komen te liggen.

Door de bepalingen bij monsters uit verschillende jaren achteraf tegelijkertijd te verrichten, worden natuurlijk de veranderingen, die tengevolge van het droog bewaren optreden, ingeschakeld. Het is ons nu een vrij algemeen verschijnsel gebleken, dat de  $p_H$  door droog bewaren der monsters lager wordt. Wij zullen hierop in het vervolg nog terugkomen. Tevens zullen wij nog gelegenheid hebben aan te toonen, dat het niet zoo moeilijk is door bepaalde behandelingen van het monster  $p_H$ -veranderingen tot stand te brengen, zoodat het geen verwondering behoeft te wekken, dat er schommelingen door bewaren van het monster verdwijnen. Over het algemeen worden ook bij gelijktijdige herhaling de  $p_H$ -verschillen gevonden. Wij zijn tot de conclusie gekomen, dat de beschreven schommelingen zeker niet alleen aan bemonsterings- en analysefouten toegeschreven kunnen worden.

Seizoenschommelingen bij bemestingsproefvelden. Door het materiaal van verschillende proefvelden grafisch uit te zetten, kon eenig idee verkregen worden, of de richting der variaties misschien aan een bepaalde bemesting of aan het verbouwen van bepaalde gewassen moest worden toegeschreven, terwijl verder eenige indruk verkregen kon worden omtrent de vraag, of het humusgehalte invloed had op de grootte der schommelingen. Wij hebben ons bij dit onderzoek voornamelijk beperkt tot die proefobjecten, waarop jaren achtereens dezelfde stikstofmestsoort gebruikt was, en vaak ook

dezelfde fosfaatbemesting. Aangezien op elk der gebruikte proefvelden verscheidene combinaties van N- en P-soorten voorkomen, is het mogelijk uit te maken, of er bij verschillende combinaties ook verschil in richting der afwijkingen valt te constateeren. In het door fig. 1 geïllustreerde voorbeeld ziet men, dat dit niet het geval behoeft te zijn. Over het algemeen hebben wij den indruk, dat de schommelingen bij *verschillende mestcombinaties* in groote lijnen parallel verlopen. De resultaten van de proefvelden Pr 8 en 9 op ouden dalgrond te Sappemeer (oude bemestingsproefvelden van A. G. Mulder) lieten duidelijk zien, dat ook op totaal onbemeste veldjes soortgelijke schommelingen voorkomen als op de bemeste veldjes. In de jaren 1928, 1929 en 1930 treedt een daling van 0.5  $p_H$  op. Het humusgehalte van dezen grond is bijna 30 %, zoodat hiermee tevens gedemonstreerd wordt, dat de schommelingen niet beperkt blijven tot gronden met een laag *humusgehalte*, dus met een klein bufferend vermogen. Deze beide proefvelden zijn verder voor dit vraagstuk ook daarom zoo leerzaam, aangezien steeds afwisselend aardappelen en granen worden verbouwd en wel zoo, dat op het eene proefveld aardappelen staan, wanneer een graangewas op het andere voorkomt. Hier demonstreert zich het feit, dat het *gewas* geen invloed op de richting der variaties schijnt te hebben. Hetzelfde komt tot uiting op het centraal proefterrein te Oosterwolde van het Consulentschap Oost-Friesland (heide-ontginning in Zuid-Oost Friesland).

Over de vraag, welken invloed de *tijd van bemonsteren* op het verschijnsel heeft, konden wij op grond van het proefveldmateriaal nog geen oordeel vormen. De zoo juist beschreven bemonsteringen op deze proefvelden werden ook niet verricht met het doel het vraagstuk der seizoenschommelingen op te lossen.

Herhaalde bemonstering in één proefjaar. Om eenigen indruk te krijgen, welken invloed de tijd van bemonsteren op de resultaten heeft, hebben wij gedurende een jaar eenige perceeltjes, op verschillende grondtypen gelegen op verschillende boerderijen van de provincie Groningen, eenige malen bemonsterd. In tabel I zijn eenige karakteristieke gegevens der gekozen veldjes vermeld.

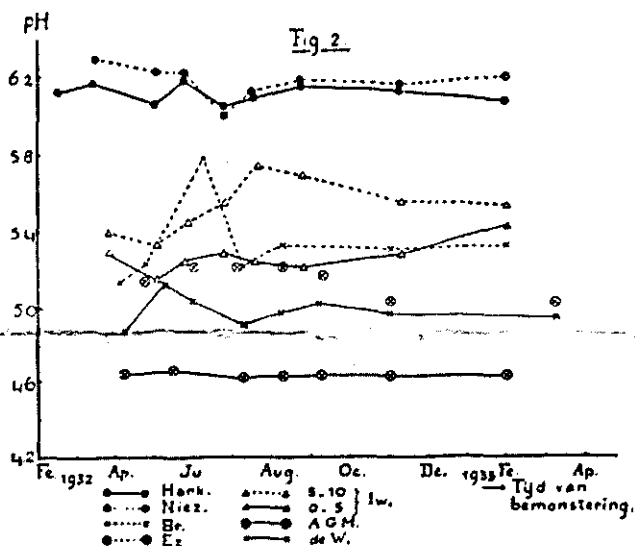
Om den invloed van de bemesting uit te schakelen, zijn deze veldjes gedurende het proefjaar onbemest gelaten. Zekerheid, dat wij met voldoende gelijkmatige perceeltjes te maken hadden, werd tevens verkregen door de aparte boorsteken te analyseeren. Bij iedere maandelijksche bemonstering werden twee monsters genomen, elk bestaande uit 12 boorsels. De analyses zijn in duplo verricht. De veldjes zijn bemonsterd in het oogstjaar 1932. Alle perceeltjes waren op bouwland gelegen, uitgezonderd te Aduard. Dit perceel grasland is in twee lagen bemonsterd. In fig 2 zijn de resultaten grafisch weergegeven. Vermeld zijn de  $p_H$ -cijfers, die in 1934 bij gelijktijdige herhaling zijn gevonden. De vorm dezer lijnen was dezelfde als die, samengesteld uit de  $p_H$ -cijfers, direct na iedere bemonstering gevonden; over het algemeen werd de  $p_H$  echter iets lager gevonden en wel gemiddeld 0.15. Dit verschil moet dus aan het droog bewaren worden toegeschreven. Om de nauwkeurigheid, waarmee de plaats der punten gegeven is, eenigermate vast te leggen, zij vermeld, dat als middelbare fout van het verschil tusschen 2 punten 0.055 aangenomen kan worden. Een

<sup>3)</sup> Hierover zal in samenwerking met Dr. Ir. H. J. Frankena elders uitvoeriger gepubliceerd worden.

Tabel I.

Naam perceel	Aanduiding in grafiek	Grondsoort	Gewas	Grootte	Aantal boorsels	p <sub>II</sub>	Klei	Humus
Harkema Pieterburen . . . . .	Hark.	zavelgrond	klaver	1 are	12	6.3	16	2
Niezemuller Hornhuizen . . . . .	Niez.	"	spruitkool	1 "	12	6.5	18	1 1/2
Brouwer Scheemda . . . . .	Br.	klelgrond	zomertarwe	1 "	12	5.3	46	3 1/2
Ezinga Haren . . . . .	Ez.	venige klei	aardappelen	1/2 "	12	5.4	50	40
Huize de Wolf Haren . . . . .	de W.	zandgrond	geen	1/4 "	6	5.0	—	3—
A. G. Mulder Sappemeer . . . . .	A. G. M.	oude dalgr.	aardappelen	1/4 "	12	4.9	—	31
Iwema Aduard 2-5 cm . . . . .	Iw.	grasland op	gras	1 "	12	5.3	57	15 1/2
" 5 10 . . . . .		klei				5.5	65	5 1/2

steun voor de nauwkeurigheid is ook, dat de beide perceelen zavelgrond, die in allerlei opzicht, wat type betreft, zeer veel overeenkomst vertoonen, 7 km van elkaar verwijderd liggen en steeds op denzelfden dag bemonsterd zijn, ook een tamelijk uniform verloop te zien geven. Overigens valt er weinig regelmaat in het geheel te onderkennen, zoodat deze bemonsteringen ons t.o.v. de oplossing van het vraagstuk niet veel verder gebracht hebben.



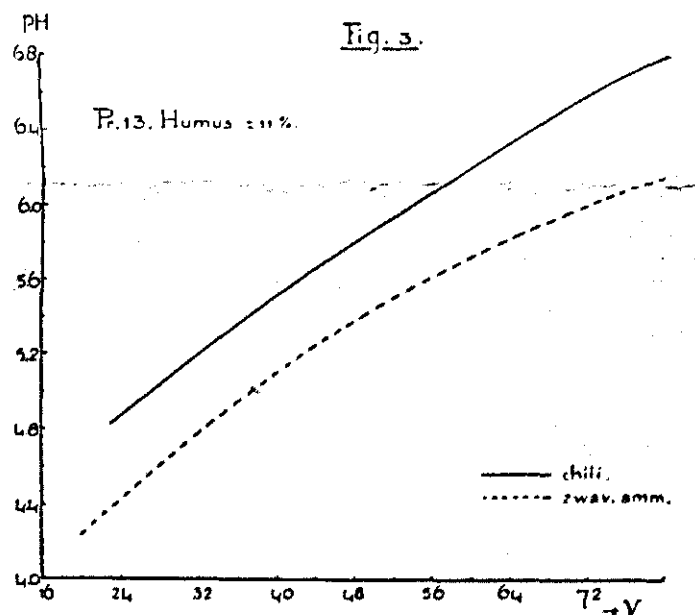
Invloeden op verandering in p<sub>II</sub>. Wij zullen nu systematisch nagaan, onder welke invloeden de p<sub>II</sub> van den grond een verandering kan ondergaan. Wij zullen ons daarbij beperken tot die invloeden, die zich bij de practische landbouw voordoen. Hiermee wordt het vraagstuk dus van een anderen kant aangepakt.

Als de voornaamste mogelijke invloeden kunnen beschouwd worden:

1e. *Bekalking.* Hierbij zullen wij niet stilstaan, aangezien dit een zeer voor de hand liggende invloed is, die op zichzelf tot een uitvoerige studie aanleiding geeft en die apart behandeld zal worden.

2e. *Bemesting met fosforzuur- en stikstofmeststoffen.* Op vele proefvelden is de combinatie zwavelzure ammoniak-superfosfaat vergeleken met de combinatie chilisalpeter-slakkenmeel, waarmee men de vergelijking tusschen een z.g.n. zure bemesting met een alkalische bemesting op het oog had. Dat het kalkhoudende Thomasslakkenmeel p<sub>II</sub> verhoogend kan werken, is duidelijk. Superfosfaat heeft als meststof weinig of geen invloed op de p<sub>II</sub> van den grond. Het gebruik van zwavelzure ammoniak als meststof werkt p<sub>II</sub>-verlagend, wat zich natuurlijk

het eerst op weinig bufferende gronden manifesteert. Na het uitstrooien van de meststof krijgt men allereerst te maken met de uitwisseling van het NH<sub>4</sub>-ion tegen andere kationen, voornamelijk het Ca<sup>++</sup>-ion. De meststof werkt dus allereerst ontkalkend. Vervolgens spelen de nitrificerende bacteriën een rol, waardoor ammoniak tot salpeterzuur wordt geoxydeerd. Een gedeelte van de nitraatstikstof wordt door de planten opgenomen, terwijl een gedeelte p<sub>II</sub>-verlagend kan werken. Chilisalpeter werkt tengevolge van physiologische en chemische reacties p<sub>II</sub>-verhoogend. Het gehalte van het adsorbeerend complex aan natrium wordt tengevolge van deze bemesting hoger. De aanwezigheid van natrium als bestanddeel van de



uitwisselbare kationen verhoogt de p<sub>II</sub> veel meer dan een overeenkomstige hoeveelheid calciumionen. Dit komt aardig tot uiting in fig. 3. Hier is de p<sub>II</sub> uitgezet tegen het V-cijfer.

Onder het V-cijfer van een grond verstaan wij de verhouding tusschen de som der uitwisselbare basen S (volgens de hier gebruikelijke methode de som van Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, uitwisselbaar in 0.1 n HCl) en de som der uitwisselbare basen, die de grond maximaal onder bepaalde proefomstandigheden kan binden (volgens de hier gebruikelijke methode het basenbindend vermogen van den grond in contact met overmaat CaCO<sub>3</sub>).  $V = \frac{100 S}{T}$ .

De grootheden S en T worden steeds opgegeven in millival per 100 g drogen grond. De verzadigings-

graad V wordt dus opgegeven in procenten. Het T-cijfer is voor een bepaalden grond een constante grootte en hangt v.n. af van het klei-humusgehalte van den grond. Aangezien dit gehalte op een proefveld nogal eens van veldje tot veldje verschilt, hebben wij hier de pH uitgezet tegen de V en niet tegen de S.

Wij hebben in fig. 3 te maken met een kalkproefveld op ouden dalgrond (Pr. 13-humusgehalte 11%), waar bij verschillende kalktrappen zwavelzure ammoniak vergeleken wordt met chilisalpeter. In de figuur ziet men, dat bij eenzelfde V-cijfer (dus ook bij een zelfde S-cijfer voor een constante hoeveelheid humus) de  $p_{H}$  tusschen de beide objecten sterk verschilt. Door analyse is gebleken, dat bij het chili-object het gehalte aan uitwisselbare Na<sup>+</sup> 0.7 millival per 100 g grond bedraagt en bij het zwavelzure ammoniak-object 0.1 millival.

Ook het eenwaardige kalium werkt sterk  $p_{H}$ -verhoogend. Als illustratie zij vermeld, dat na uitwassen van een met KCl behandelde zuren zandgrond ( $p_{H}$  5.1, humus 4.8%) een  $p_{H}$ -verhoging t.o.v. den onbehandelde grond van 1.2  $p_{H}$  werd verkregen. Aangezien bij deze behandeling praktisch geen H<sup>+</sup> ionen door K<sup>+</sup> worden uitgewisseld, hebben wij hier alleen te maken met een vervanging van v.n. Ca<sup>++</sup> door K<sup>+</sup>. In dezelfde lijn kan men ook het feit beschouwen, dat men bij titratie van een zuren grond met KOH of NaOH een veel steiler titratielijn verkrijgt dan bij titratie van denzelfden grond met Ca(OH)<sub>2</sub>.

Uit het voorgaande is wel duidelijk, dat men veranderingen in  $p_{H}$  kan krijgen door de toegepaste bemesting. In fig. 1 zijn deze invloeden geëlimineerd door het trekken van de beide vloeiend-verlopende lijnen. Het is echter a priori zeker niet buitengesloten, dat men tengevolge van deze bemestingen bij de najaarsbemonsteringen nog schommelingen zou verkrijgen. Het feit echter, dat men vaak schommelingen ziet, die zoowel bij de zwav.amm.-lijn als bij de chili-lijn in dezelfde richting uitwijken, wijst er op, dat men zeker ook nog andere invloeden zal hebben.

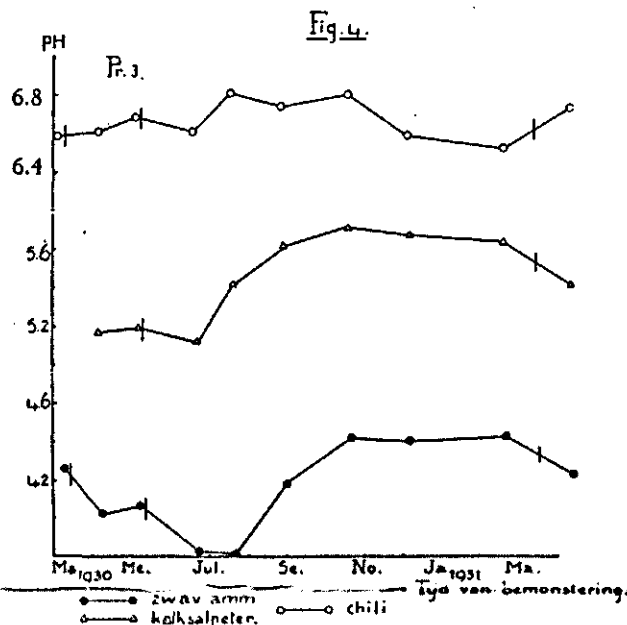
3e. *Invloed van neutrale zouten zoals nitraten, chloriden en sulfaten.* Ook dit is van belang, aangezien door stikstof-, kali- en ook bij de superfosfaatbemesting deze zouten in het bodemvocht terecht komen. Bij aanwezigheid van deze zouten wordt de  $p_{H}$  als regel verlaagd. Bij zure gronden grijpt er dan, al is het in zeer geringe mate, een uitwisseling plaats tusschen de metaalionen en de uitwisselbare H<sup>+</sup>-ionen. Om eenig idee te geven van de orde van grootte van dit effect, vermelden wij eenige gemiddelde cijfers, die bij eenige gronden met een  $p_{H}$  tusschen 5 en 6 gevonden werden, wanneer de  $p_{H}$  in plaats van in een waterige suspensie, gemeten werd in suspensies van resp.

$$\frac{n}{1000}, \frac{n}{100}, \frac{n}{10} \text{ en } \frac{n}{1}$$

KCl-oplossing. Er trad een  $p_{H}$ -daling op van resp. 0.15—0.45—0.75 en 0.95  $p_{H}$  <sup>4)</sup>.

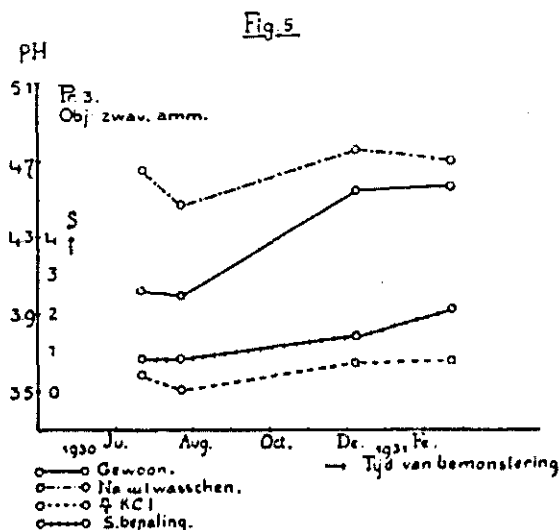
<sup>4)</sup> Er dient even de aandacht op gevestigd te worden, dat deze cijfers gevonden zijn in monsters, die laat in den herfst genomen waren. Het gehalte aan zouten, die in het bodemvocht aanwezig waren, zal dus zeer gering geweest zijn. Hierbij komt nog, dat de monsters van onbemeste veldjes afkomstig waren.

De vraag is nu allereerst, welk een effect een normale bemesting direct na toediening van de meststof bij de bepaling van de  $p_{H}$  kan hebben. Een praktisch voorbeeld kan hieromtrent inlichten. Het proefveld Pr. 3, dat wij reeds eerder noemden, is in het oogstjaar 1930 (gewas aardappelen) iedere maand bemonsterd. Het geldt hier dus een maandelijksche bemonstering van een bemest veld. De resultaten van eenige objecten n.l. resp. van zwavelzure ammoniak-superfosfaat, kalksalpeter-superfosfaat en chilisalpeter-slakkenmeel zijn in fig. 4 grafisch weergegeven. De kali is over het gehele veld als



patentkali gegeven. Bij de zwavelzure ammoniak- en kalksalpeter-objecten ziet men in de maanden Juni—Juli een minimum in  $p_{H}$ . Dit is niet het geval bij het chili-object. Door verticale streepjes is aangegeven, wanneer de verschillende bemestingen zijn toegegaan, n.l. 27 Maart naar 100 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 200 kg K<sub>2</sub>O per ha en op 13 Mei naar 100 kg N per ha. Nemen wij nu eens aan, dat bij de bemonstering van Juli alle zouten, van de bemesting afkomstig, nog in de bouwvoor aanwezig waren, dan wordt de  $p_{H}$  gemeten in een oplossing, die ongeveer 0.0045 n aan zouten is (bij 20 g grond wordt 50 cm<sup>3</sup> water gevoegd). Een daling van 0.4  $p_{H}$  tengevolge van genoemde bemesting is zeer wel mogelijk, zoodat tenminste een zeer groot gedeelte van de in Juli gevonden daling op rekening hiervan zou kunnen worden geschreven. Het spreekt vanzelf, dat men met kwantitatieve berekeningen op dit gebied zeer voorzichtig moet zijn. De bedoeling is vooral, eenig idee over de grootte-orde van het effect te krijgen. De schommelingen tengevolge van zoo'n zouteffect zullen door uitwassen van den grond of door toevoeging van een tamelijk groote hoeveelheid zout moeten verdwijnen. Wij hebben dit toegepast bij de monsters van eenige bemonsteringen van dit proefveld. Voor het object zwavelzure ammoniak-superfosfaat hebben wij de resultaten in fig. 5 grafisch weergegeven. Alle  $p_{H}$ -bepalingen zijn tegelijkertijd gedaan. Het effect, zoowel van het uitwassen als van de n KCl behandeling is duidelijk. Bij de  $p_{H}$ 's, volgens de gewone wijze bepaald, heb-

ben wij de z.g.n. gloeirest in procenten van den drogen grond aangegeven. Onder gloeirest verstaan wij de rest, die na zacht gloeien der in wateroplosbare verbindingen overblijft. Een globale berekening van de hoeveelheid oplosbare zouten, die door de bemesting zijn toegevoerd, geeft 0.06—0.08 %. Het verschil in gloeirest tusschen de bemonstering in Juli en in December komt hiermee aardig overeen.



In tabel 2 zijn de resultaten der drie in fig. 4 genoemde objecten vermeld.

Tabel II.

Object	Gloeirest		Daling in gloeirest	p <sub>H</sub> in ged. H <sub>2</sub> O		Stijging in p <sub>H</sub>	p <sub>H</sub> -stijging tengevolge van uitwasschen		p <sub>H</sub> -daling bij gebruik n KCl suspensie	
	Juli	Dec.		Juli	Dec.		Juli	Dec.	Juli	Dec.
za—super . . . . .	0.077	0.020	0.057	4.0	4.55	+ 0.55	0.45	0.2	0.5	0.9
ks—super . . . . .	0.073	0.025	0.048	5.3	5.6	+ 0.3	0.45	0.2	0.55	0.8
ch—slak. . . . .	0.055	0.029	0.026	6.65	6.5	- 0.15	0.15	0.05	0.55	0.6

Bij het object chili-slakkenmeel is het niveau der punten door uitwasschen resp. behandeling met KCl wel veranderd, maar het onderling verschil der punten bij eenzelfde wijze van werken zeer weinig. Het valt op, dat bij dit object de gloeirest van Juli tot December in mindere mate is gewijzigd dan bij de andere objecten, terwijl de gloeirest in het monster van Juli ook kleiner is dan bij de andere objecten (de vervanging van superfosfaat door slakkenmeel, waardoor geen oplosbaar CaSO<sub>4</sub> meer aanwezig is, draagt hiertoe natuurlijk een steentje bij). De p<sub>H</sub> is echter zelfs een weinig gedaald in plaats van gestegen. Wij moeten verder echter nog bedenken, dat de invloed van aanwezigheid van neutrale zouten op de p<sub>H</sub> afneemt bij een hogere p<sub>H</sub>. Zoo vonden wij door behandeling van het December-monster van dit object met 0.003 resp. 0.007 n KCl, dus een concentratie, waarmee wij bij deze bemestings-invloeden te maken hebben, een daling van resp. 0.1 en 0.2 p<sub>H</sub>, terwijl deze cijfers bij p<sub>H</sub>5 ongeveer 0.35 resp. 0.45 in p<sub>H</sub> zijn. Al is dus de uitzonderingspositie van dit object t.o.v. de andere objecten niet kwantitatief verklaard, kwalitatief komt men een heel eind.

In fig. 5 is tevens nog een lijn aangegeven voor het verkregen S-cijfer. De betekenis van dit cijfer, die hiervoor is uiteen gezet, bedenkende, is dit ver-

loop een steun te meer voor het feit, dat wij hier met een neutraal zouteffect te maken hebben. Immers neutrale zouten verbruiken bij de S-bepaling geen zoutzuur. Ook bij de andere objecten had de S-lijn het verwachte verloop.

Uit het voorgaande is wel duidelijk geworden, dat aan het neutrale zouteffect bij de oorzaak van vele seizoenschommelingen een belangrijke plaats ingeruimd moet worden.

4c. *Aanwezigheid van wisselende hoeveelheden CO<sub>2</sub>.* Volgens de literatuur verandert de p<sub>H</sub> van een CaCO<sub>3</sub>-suspensie bij stijgende CO<sub>2</sub> concentratie als in tabel 3 is aangegeven. Tevens zijn de p<sub>H</sub>'s der CO<sub>2</sub>-oplossingen vermeld.

Tabel III.

	CO <sub>2</sub> in vol. %	CO <sub>2</sub> -oplossing		CaCO <sub>3</sub> -suspensie	
		CO <sub>2</sub> opl. in g p. 118°	p <sub>H</sub> opl.	CaCO <sub>3</sub> in g p. 118°	p <sub>H</sub>
CO <sub>2</sub> -vrij . . . . .	0	—	7.07	0.013	10.33
CO <sub>2</sub> -geh. in lucht .	0.03	0.00054	5.72	0.063	8.48
CO <sub>2</sub> -gem. in bodem-lucht	0.30	0.0054	5.22	0.138	7.81
CO <sub>2</sub> -hoog in bodem-lucht	1.—	0.018	4.95	0.211	7.47
CO <sub>2</sub> -zulver . . . .	100.—	1.79	3.95	1.058	6.13

Bij CaCO<sub>3</sub> houdende gronden hebben wij te maken met de getallen, die in de laatste kolom zijn

aangegeven. Hoe deze getallen veranderen in tegenwoordigheid van een grondsuspensie kunnen wij niet zeggen. Het vraagstuk der seizoenschommelingen in de p<sub>H</sub> heeft voor ons vooral betekenis bij gronden zonder CaCO<sub>3</sub>, dus zure gronden. Bij het maken van de waterige grondsuspensie wordt door ons gedestilleerd water gebruikt. De CO<sub>2</sub> concentratie hiervan bedraagt ongeveer 8 mg CO<sub>2</sub> per l. Om er eenig idee van te hebben, of het CO<sub>2</sub>-gehalte in de buurt van deze concentratie merkbaaren invloed heeft op de verkregen resultaten, hebben wij ook eenige p<sub>H</sub>'s bepaald in een suspensie, waar uitgekookt gedestilleerd water was gebruikt en in een suspensie, waarbij water met meer CO<sub>2</sub> aangewend was (28 mg CO<sub>2</sub> per l). De resultaten zijn in tabel 4 vermeld.

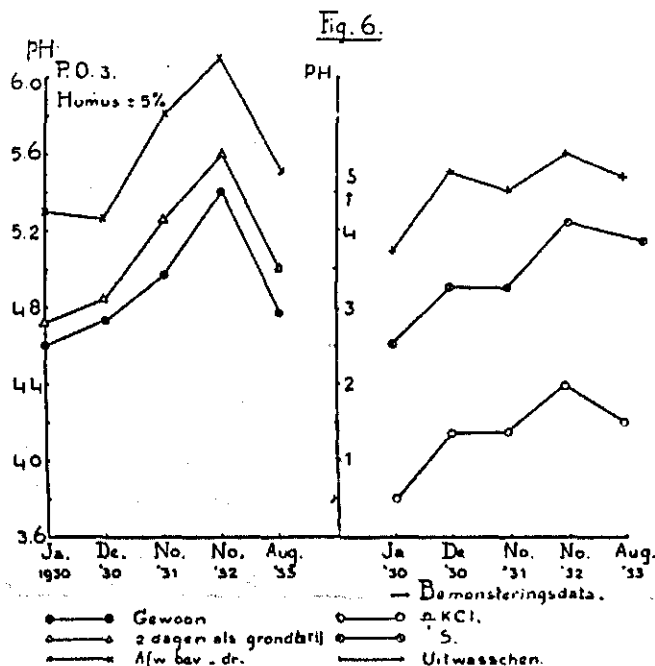
Tabel IV.

monster	uitgekookt ged. H <sub>2</sub> O	ged. H <sub>2</sub> O (8 mg CO <sub>2</sub> )	28 mg CO <sub>2</sub> per liter
Ez.	5.15	5.2	5.25
Hark.	6.1	6.1	6.05
A. G. M.	4.7	4.7	4.75
de W.	4.9	4.95	4.9
Br.	5.45	5.4	5.35

Tot een invloed in een bepaalde richting is hieruit niet te concluderen. Wij zijn van meening, dat onder

de proefomstandigheden, waaronder op ons laboratorium de  $p_{H^+}$ -bepalingen worden verricht, veranderingen in  $CO_2$ -gehalte tusschen de practisch voorkomende grenzen op de  $p_{H^+}$ 's van zure gronden geen invloed hebben.

5e. *Veranderingen in vochtigheidstoestand.* Wij hebben het oog op veranderingen, die optreden bij bevochtigen en weer laten indrogen of bij eenigen tijd vochtig laten staan van den grond. Hiervóór is er reeds op gewezen, dat lang bewaren van grond in drogen toestand een  $p_{H^+}$ -verlaging van gemiddeld 0.15 tengevolge heeft. Bij eenige oriënteerende proe-



ven vonden wij, dat bij grond, die 3 dagen als een grondbrij gestaan had, een  $p_{H^+}$ -verhoging van 0.1—0.2 was opgetreden (zie o.a. fig. 6). Vóór de  $p_{H^+}$ -meting werd dan nog zóóveel water toegevoegd, dat de gebruikelijke verhouding grond : water = 1 : 2½ verkregen werd.

Bij bevochtigen van grond met gedestilleerd water tot een vochtige kruimelstructuur, gevolgd door een langzaam indrogen bij kamertemperatuur, waarna dit proces nog eens werd herhaald, werd een  $p_{H^+}$ -stijging van eenige tienden in  $p_{H^+}$  gevonden. In tabel 5 zijn de resultaten vermeld, die bij grondmonsters gevonden werden, welke afkomstig waren van de in tabel 1 genoemde veldjes. Wij hebben dus met verschillende grondtypen te maken. Bij andere proeven kregen wij de aanwijzing, dat langzaam indrogen een voorwaarde voor het verkrijgen van het effect is.

Tabel V.

No.	Herkomst	Oorspr. $p_{H^+}$	Na 2× bevochtigen gevolgd door indrogen
31963	Ezinga, Haren	5.15	5.4
31219	Harkema, Pieterburen	6.2	6.8
30595	A. G. Mulder, Sappemeer	4.65	5.0
30555	de Wolf, Haren	5.0	5.9
34201	Brouwer, Scheemda	5.3	5.8

Deze resultaten zijn daarom zoo belangrijk, omdat het vochtig worden en weer indrogen van grond een

alledaagsch verschijnsel is. Ook deze invloeden zijn dus bij de bestudeering van het wezen der seizoenschommelingen niet te verwaarlozen.

De samengesteldheid van het verschijnsel. Het vraagstuk der seizoenschommelingen van de  $p_{H^+}$  in den grond komt men reeds vrij vaak tegen in de landbouwscheikundige en bodemkundige literatuur<sup>4)</sup>. De verklaring van het verschijnsel wordt meestal gezocht in een der onder de punten 3, 4 en 5 aangegeven richtingen. Zeer vaak wordt één dezer punten zeer sterk beaccentueerd. Het doel van hiervoorgaande uiteenzetting is voornamelijk, er op te wijzen, dat men met een zeer complex verschijnsel te maken heeft en dat men ter onderscheiding der verschillende oorzaken genoodzaakt is eenige behandelingen op den grond toe te passen. Bepaling van de S-cijfers,  $p_{H^+}$ -bepaling in uitgewassen grond en in n KCl-suspensies naast  $p_{H^+}$ -bepalingen in de waterige suspensie van den onbehandelden grond, het aanbrengen van veranderingen in den grond door bevochtigen en indrogen zijn hierbij belangrijke hulpmiddelen. In fig. 6 zijn de resultaten van al deze behandelingen grafisch uitgezet voor een zandgrond met humusgehalte  $\pm 5\%$  en  $p_{H^+} \pm 5$ , afkomstig van het ongekalkte object van een kalkproefveld op de Proefboerderij te Heino (O.). De bemonsteringen zijn alle na den oogst verricht. Veranderingen, die het gevolg zijn bevochtigen of indrogen van de monsters hebben op de onderlinge ligging der punten weinig of geen invloed gehad: alleen het niveau is veranderd. Deze lijnen zijn op de linker helft van de grafiek geplaatst. Op de rechter helft zijn de lijnen geteekend, die onderling ook een groote uniformiteit vertoonen. Ze zijn verkregen door  $p_{H^+}$ -bepaling na uitwasschen van den grond en door  $p_{H^+}$ -bepaling in een n KCl-suspensie. Tevens vormen de S-cijfers een hiermee uniform verloop. Dit doet vermoeden, dat wij hier met een zouteffect te maken hebben. De gevonden gloeiresten wijzen echter geenszins in die richting. In tabel 6 zijn de  $p_{H^+}$ -stijgingen tengevolge van uitwasschen naast de gevonden gloeiresten geplaatst.

Tabel VI.

Oogstjaar	vóór uitwasschen	na uitwasschen	$p_{H^+}$ -stijging	gloeirest
1929	4.6	5.1	0.5	0.020%
1930	4.75	5.5	0.75	0.028%
1931	4.95	5.4	0.45	0.021%
1932	5.4	5.6	0.2	0.046%
1933	4.75	5.5	0.75	0.024%

Ook bij het zwavelzure ammoniak-superfosfaat-object van het eerder besproken proefveld Pr 3 (zie fig. 1), is dit laatste het geval. Door uitwasschen en behandeling met KCl verdwijnen de schommelingen geheel, zoodat een vloeiend verloop verkregen wordt, dat door werking van zwavelzuren ammoniak te verklaren is en dat bevestigd wordt door de S-cijfers. De gloeiresten loopen ook hier niet parallel aan de  $p_{H^+}$ -stijgingen, door uitwasschen veroorzaakt, zooals uit tabel 7 volgt.

Het heeft den schijn, dat men tot deze uitspraak moet komen: ook al kan een zouteffect door uitwas-

<sup>4)</sup> Zie voor een samenvatting der literatuur: La question de la réaction des sols Raymond Chaminade, Ann. agr. 1933, 799.

schen en door  $p_{H^+}$ -bepaling in een n KCl-suspensie verdwijnen, dan wil dit nog niet zeggen, dat overal, waar  $p_{H^+}$ -schommelingen door uitwassen of door behandeling met KCl verdwijnen, van een zouteffect sprake is.

Tabel VII.

Oogst-jaar	vóór uitwassen	$p_{H^+}$ na uitwassen	$p_{H^+}$ stijging	Gloei-rest
1924	4.5	5.0	0.5	0.036%
1926	4.75	4.95	0.2	0.031%
1929	4.1	4.8	0.7	0.014%
1931	4.3	4.5	0.2	0.004%

Over het algemeen krijgen wij den indruk, dat vele schommelingen verdwijnen of tenminste kleiner worden, wanneer de KCl-methode wordt gevolgd of de  $p_{H^+}$  na uitwassen wordt gemeten. Voordat men hiertoe zou overgaan, moet voor het werk aan een Landbouwproefstation eerst worden nagegaan, of de nieuwe cijfers, in correlatie met de oogstopbrengst gebracht, voordeelen hebben boven de oude. Ook in deze richting wordt het onderzoek voortgezet.

#### Zusammenfassung.

Die Analyse der jährlich nach der Ernte der Versuchsfelder entnommenen Proben ergab Variationen im  $p_{H^+}$  des Bodens von 0.1—0.4 und bisweilen 0.6 Einheiten, ohne dass irgend eine Behandlung des Feldes für diese Schwankungen verantwortliche gemacht werden konnte. Die  $p_{H^+}$ -Bestimmung erfolgte mittels der Chinhydronelektrode in der sich absetzenden wässrigen Suspension der bei Zimmertemperatur oder bei 30—40° C. getrockneten Probe. Wir nannten diese Schwankungen Jahreszeitenvariationen, sind uns aber bewusst, dass diese Bezeichnung in erweitertem Sinne aufgefasst werden muss.

Der gesamte mittlere Fehler der Probenahme und Analyse betrug 0.07 im  $p_{H^+}$ , wurde in den meisten Fällen aber durch Doppelanalysen und Einsetzung der Mittelwerte der Ergebnisse von Parallelpärzellen vermindert.

Die Resultate der Versuchsfelder zeigten, dass sowohl bei einer alkalischen als auch einer sauren Düngung sich Schwankungen in derselben Richtung ergeben konnten. Die Variationen traten bei allen Bodentypen hervor und wurden besonders in sauren Humus-Sandböden untersucht. Dem Gewächse konnte kein besonderer Einfluss zugeschrieben werden. Über den Einfluss der Zeit der Probenahme liess sich kein Urteil abgeben. Die Ergebnisse einer monatlichen Probenahme einiger ungedüngten Versuchspärzellen auf verschiedenen Bodentypen waren nicht eindeutig.

Einige Faktoren, die im praktischen Ackerbau das  $p_{H^+}$  beeinflussen können, wurden auseinander gesetzt.

Kalkdüngung. Auf ihren Einfluss wurde in genannter Beziehung nicht näher eingegangen.

Alkalische und saure Düngung. Bei der alkalischen Düngung ist besonders dem  $Na^+$ -Ion im Adsorptionskomplex eine  $p_{H^+}$ -erhöhende Wirkung zugeschrieben worden. Weil das  $Na^+$ -Ion und auch das  $K^+$ -Ion das  $p_{H^+}$  mehr erhöhen als eine äquivalente Menge des  $Ca^{++}$ -Ions würden besonders durch Schwankungen im Gehalt an diesen Ionen Variationen im  $p_{H^+}$  herbeigeführt werden können. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte vielfach die S-Bestimmung (Gehalt des Komplexes an austauschfähigen Basen) in 0.1 normaler Salzsäure (einmalige Extraktion im Verhältnis 1:20) mit Erfolg benutzt werden. Bei der Untersuchung der Analysendaten der jährlichen Probenahmen wurde der Einfluss der alkalischen bzw. sauren Düngung durch Zeichnung einer durchgezogenen Linie eliminiert.

Der Neutralsalzeinfluss. Es zeigte sich, dass die Neutralsalze, die mit der N-P-K-Düngung in den Boden gebracht werden, nach der Düngung eine  $p_{H^+}$ -erniedrigende Wirkung von etwa 0.4  $p_{H^+}$ -Einheiten hervorrufen können. Diese Erniedrigung konnte durch Auswaschen beseitigt werden. Auch mittels  $p_{H^+}$ -Bestimmung in einer normalen Kaliumchloridlösung wurde der besondere Einfluss kleiner Mengen eines Neutralsalzes eliminiert. Es gelang in mehreren Fällen, wenn auch nicht immer, die  $p_{H^+}$ -Schwankungen durch Auswaschen mit destilliertem Wasser oder durch Bestimmung des  $p_{H^+}$  in einer normalen Kaliumchloridlösung zu beseitigen oder zu verkleinern. Man gewann den Eindruck, dass Schwankungen, welche durch Auswaschen in normaler Kaliumchloridlösung verschwanden, nicht immer von einem Neutralsalzeffekt herbeigeführt zu werden brauchen.

Der Kohlensäuregehalt der Bodenluft. Es ergab sich, dass unter unseren Bedingungen bei sauren Böden das  $p_{H^+}$  nicht von dem in Frage kommenden Gehalt an Kohlendioxyd beeinflusst wurde.

Anfeuchtung und Trocknung des Bodens. Es ergab sich, dass das  $p_{H^+}$  eines sauren Bodens durch langes Aufbewahren des Bodens in trockenem Zustande durchschnittlich um 0.15 niedriger wurde. Wenn man diese Böden in breiter Form zwei Tage lang aufbewahrte, wurde das  $p_{H^+}$  um etwa 0.2 erhöht. Zweimalige Befeuchtung bis zur Krümelstruktur mit anschließender langsamer Trocknung hatte einen grossen Einfluss auf das  $p_{H^+}$ : eine Erhöhung von 0.5 und mehr wurde im  $p_{H^+}$  herbeigeführt.

In der Literatur wird vielfach besonders einer der Punkte 3 bis 5 als Ursache der jahreszeitlichen Variationen im  $p_{H^+}$  betont. In der obigen Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass es sich um mehrere in Betracht kommenden Faktoren handelt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Groningen, Rijkslandbouwproefstation.