

BIJDRAGEN TOT DE KENNIS VAN DE ADSORPTIE- VERSCHIJNSELEN IN DEN BODEM

DOOR

D. J. HISSINK ¹⁾.

III. Over de bindingssterkte van den bodem voor adsorptief gebonden basen ²⁾.

Ik onderstel als bekend, dat een gedeelte van de basen (kalk, magnesia, kali, natron en ook ammonia), die in het klei-humus-complex van den bodem aanwezig kunnen zijn, daarin voorkomen in den uitwisselbaren vorm. Dit feit is gemakkelijk te constateeren bij behandeling van den bodem met eene oplossing van een zout van één der basen, bijv. met eene oplossing van NH_4Cl . Er vindt dan in equivalente verhouding eene onwisseling plaats van kalk, magnesia, kali en natron uit den bodem tegen ammonia uit de oplossing. Er zijn redenen om aan te nemen, dat het hier gaat om eene reactie tusschen ionen ³⁾.

Het hierboven omschreven onwisselingsproces is omkeerbaar: NH_4 -ionen uit de oplossing zijn in staat Ca-, Mg-, K- en Na-ionen uit den bodem te verdrijven, maar op hun beurt verdrijven deze laatste weer NH_4 -ionen uit den bodem. Zoo zal ook bij behandeling van den grond met eene oplossing bijv. van NaCl een gedeelte van de Na-ionen uit de oplossing naar den bodem verhuizen, waarvoor eene equivalente hoeveelheid Ca-, Mg- en K-ionen in de oplossing verschijnt ⁴⁾.

Het feit, dat de evenwichtstoestand bij dit uitwisselingsproces zeer snel tot stand komt, geeft steun aan de opvatting, dat het hier gaat om eene reactie tusschen de kationen uit de oplossingen

¹⁾ Als eerste bijdrage is te beschouwen eene binnenkort te verschijnen verhandeling over „Adsorptief onverzadigde gronden” (27^{ste} Jaarverslag van het Technologisch Gezelschap te Delft, 1917-1918) en als tweede „Bijdrage tot de kennis van het bodemadsorptievraagstuk”, Chem. Weekbl. 18, 517-525 (1918).

²⁾ Gedeeltelijk ontleend aan een voordracht, gehouden op Zaterdag 8 Maart 1919 voor de Wetenschappelijke Afdeling van het Natuurkundig Genootschap te Groningen.

³⁾ Die Ionendifusion im Permutit und Natrolith von GÜNTHER SCHULZE; Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 168-178 (1915).

⁴⁾ Bij sterk onderverzadigde gronden kunnen ook merkbare hoeveelheden H-ionen en soms Al-ionen in oplossing gaan.

zeer gemakkelijk te bereiken, dus aan de oppervlakte van de klei-humus-deeltjes gelegen, kationen in den bodem. Wanneer het toch eene verplaatsing betrof van in het binnenste van de adsorbeerende bodemdeeltjes gelegen basen, dan zou het evenwicht zich slechts langzaam kunnen instellen, omdat de diffusie in vaste lichamen uiterst langzaam verloopt. Trouwens, de waarschijnlijkheid, dat het ionen zijn, die tegen elkander uitwisselen, sluit tevens in zich, dat deze ionen voorkomen op de grenslaag van de vaste phase (den bodem) en de vloeibare phase (de bodemoplossing). De uitwisselbare kationen zijn dus adsorptief op de adsorbeerende bodemdeeltjes gebonden. Ik beschouw hier de begrippen uitwisselbare kationen en adsorptief gebonden kationen als identiek.

Terloops zij opgemerkt, dat ik mij, wat de oorzaak van deze adsorptie betreft, schaar aan de zijde van hen, die als tendenz voor de adsorptie de chemische attractie van de deeltjes van het adsorbens en de geadsorbeerde deeltjes niet buitensluiten. Uit den aard der zaak nemen in dat geval alleen moleculen, die aan het oppervlak van de adsorbeerende deeltjes gelegen zijn, aan deze chemische processen deel; alleen in de grenslaag treden chemische verbindingen in stöchiometrische verhoudingen op. Voor het geheele adsorbeerende deeltje is er echter geen sprake van de vorming van chemische verbindingen in stöchiometrische verhoudingen. Op deze wijze ware te verklaren, dat de tendenz voor de adsorptie in chemische attractie gelegen is, terwijl toch adsorptie-verbindingen niet in stöchiometrische verhoudingen plaats vinden ¹⁾.

Gezien het zeer éézijdig vermogen van den bodem, om alleen kationen te binden, kan ik mij bij de bodemadsorptie niet anders voorstellen, dan dat er scheikundige verbindingen tot stand komen tusschen kleizuren en humuszuren met de kationen Ca, Mg, K, Na en NH₄.

Bij adsorptieproeven door MASSIUS ²⁾ met bloedkool en verschil-

1) Naarmate de adsorbeerende deeltjes kleiner zijn, het specifieke oppervlak van de deeltjes dus grooter wordt, treden de stöchiometrische verhoudingen minder op den achtergrond. En in geval iedere molekuul van het adsorbens aan de oppervlakte ligt, gaat de adsorptieve binding in chemische verbinding over. Dit geval zou zich inderdaad voordoen bij de permutieten; althans volgens SCHULZE zou bij permutieten „nahezu jedes Molekül an der Oberfläche liegen.“ Permutieten zijn dus adsorptie-verbindingen, waarbij stöchiometrische verhoudingen optreden. Op deze wijze is de strijd tusschen GANS, STREMMER, e. a. te beslechten (zie o. m. Centralblatt für Min., Geol. und Paläont., 1914, 273—279 en 299—306).

2) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie (1909), blz. 163—165.

lende organische zuren genomen, bleek er verschil in bindingssterkte van het adsorbens — de bloedkool — voor de verschillende organische zuren te bestaan. Benzoëzuur werd bijv. sterker geadsorbeerd dan oxaalzuur. Kleine concentratie's van benzoëzuur zijn reeds in staat om de adsorptie van bloedkool voor oxaalzuur sterk te verminderen. Het benzoëzuur verdringt groote hoeveelheden oxaalzuur van de oppervlakte der bloedkool-deeltjes.

Op grond van het bovenstaande is de vraag gewettigd, of er ook verschil bestaat in de sterkte, waarmede de bodem de adsorptief gebonden basen bindt, m.a.w. of de kalk, de magnesia, de kali, de natron en de ammonia alle vijf even sterk door het klei-humus-complex worden vastgehouden, of dat er misschien een bepaalde volgorde in deze bindingssterkte optreedt.

Inderdaad spreekt men in de bodemkunde van het verschil in bindend vermogen van den grond voor de verschillende basen. Het standpunt, dat tot heden wordt ingenomen, geeft RAMANN ¹⁾ als volgt weer: „Kalium und Ammon werden stark gebunden. Natrium wird erheblich schwächer adsorbiert als die beiden erstgenannten Körper. Kalzium ist noch weniger adsorbierbar als Natrium; von humosen Stoffen wird Kalzium stark adsorbiert (sog. „Humat“). Magnesium verhält sich dem Kalzium ähnlich, scheint aber etwas fester gebunden zu werden als dieses“. Ook de Nederlandsche schrijvers nemen deze volgorde over ²⁾.

Wanneer geologen zich met dit thema bezighouden, aarzelen zij eenigszins ten opzichte van de plaatsing van het Na in deze rij. Zij weten toch, dat het natrium bij de verweering zeer gemakkelijk uit de silikaten uitspoelt ³⁾. Het gevolg is, dat de geologen in het algemeen het natrium achteraan plaatsen. Zoo schrijft STREMMER ⁴⁾, dat de verweeringssilikaten uit oplossingen metalen adsorbeeren,

1) Bodenkunde von Dr. E. RAMANN (1911), blz. 68. Zie ook de onlangs verschenen verhandeling van G. WIEGNER „Boden und Bodenbildung“ (1918), blz. 42—43.

2) Zie bijv. WINKLER PRINS' Geïllustreerde Encyclopaedie, vierde druk, 3, blz. 530 (sub. Grond).

3) Zie bijv. MAYER's leerboek „Die Bodenkunde“ (1905) blz. 28—29 en blz. 105. In dit verband zij opgemerkt, dat de heerschende meening, als zoude „auf diese Weise auch der Reichtum des Meeres an Natronsalz erklärt werden, indem die Urgesteine bei Verwitterung und Auslaugung vorzugsweise Natron verloren“, volgens RAMANN onjuist is. RAMANN (t. a. p., blz. 95) komt op verschillende gronden tot de conclusie: „dass ein von der Zufuhr durch Verwitterung unabhängiger Gehalt an Chlornatrium bereits bei Bildung der Weltmeere vorhanden war.“

4) Handbuch der Mineralchemie von DOELTER; Band II, 2de deel (1917), 34. Ook G. LINCK, Geol. Rundschau 4, 289 (1913).

„und zwar am stärksten das Kalium, dann der Reihe nach Magnesium, Kalzium und Natrium“. Ook MAYER¹⁾ geeft deze volgorde, al doet hij het ook in zeer voorzichtige termen. Dat hij intusschen aan het dogma der bindingssterkte niet tornt, bewijzen zijn laatste uitingen: „Von Pflanzennährstoffen sind also besonders der Adsorption unterworfen in erster Linie: die Phosphorsäure, sodann Ammoniak, Kali, noch in dritter Linie Kalk und Magnesia“²⁾).

Er moge dus ten opzichte van het natrium eenig verschil van meening heerschen; wat de overige basen betreft, daarover zijn allen het eens, dat kali en ammonia sterker gebonden worden dan kalk en magnesia.

Ik heb mij in de eerste plaats afgevraagd, op grond van welke feiten men tot deze volgorde in de bindingssterkte gekomen is.

De eerste, die zich over een volgorde uitspreekt, is WAY en wel in de tweede van zijne drie verhandelingen over de „Power of soils to absorb manure“³⁾. WAY's onderzoekingen slaan op kunstmatig bereide aluminiumsilicaten. WAY zegt nu (blz. 132—133): „In the first place, it will have been observed that there is a regular order of decomposition between the silicates of each base and ordinary salts of other bases: thus the soda silicate is decomposed by salts of either lime, potash, or ammonia; and, lastly, the lime compound by ammonia. The different bases may be arranged in the order in which they replace each other from the silicate as follows:

Soda,
Potash,
Lime,
Magnesia,
Ammonia.

1) MAYER, t a. p., 104.

2) Neue Untersuchungen über die Absorption der Ackererde von ADOLF MAYER; Fühlings Landw. Zeitung 62, 227 (1913). In dit verband zij opgemerkt, dat het phosphorzuur in de meeste gevallen niet adsorptief, doch chemisch door den bodem gebonden wordt. Bij inwerking bijv. van eene natriumphosphaatoplossing op kleigrond wisselen Na-ionen uit de oplossing tegen adsorptief gebonden Ca-ionen uit; daarna vormt zich onoplosbaar calciumphosphaat, zoodat ook het phosphorzuur uit de oplossing verdwijnt. Het is echter geen adsorptie; het phosphorzuur is niet uitwisselbaar gebonden. Men doet dan ook beter van de schijnbare adsorptie van het phosphorzuur te spreken. Misschien is de binding van ijzeroxyd en phosphorzuur in den bodem eene adsorptieve; onderzocht is dit niet.

3) The Journal of the Royal Agricultural Society of England 11 (1859), 13 (1852) en 15 (1854).

That is to say, that from a silicate of alumina and any one of these bases the base will be dislodged by a salt of any of those under it in the list. Nitrate of potash, for instance, will turn out soda from its silicate, and a potash silicate will be formed; whilst ammonia will replace any of the other bases. *Of course the reverse of this action cannot occur*, and therefore the double silicate of alumina and ammonia cannot be decomposed by any neutral salt of the other alkalies".

Het is jammer, dat WAY niet heeft nagegaan, of de reactie inderdaad niet omkeerbaar verliep en zich vergenoegd heeft met aan te nemen, dat dit „of course" onmogelijk was. De onjuistheid van WAY's onderstelling is al spoedig door andere onderzoekers aangetoond. Zoo verving bijv. EICHORN een deel van de basen in chabasiet door behandeling met eene oplossing van NH_4Cl en kon daarna de opgenomen ammonia weer door behandeling met oplossingen van CaCl_2 , KCl en NaCl uit de vaste phase verdrijven. Ook MULDER, aan wien dit ontleend is¹⁾, geeft tal van feiten, waaruit de wederkerige vervangbaarheid van de vijf basen in kwestie (kalk, magnesia, kali, natron en ammonia) blijkt.

Eene volgorde in de bindingssterkte van deze vijf basen, zooals WAY die aannam — en die hierop neerkwam, dat het omwisselingsproces slechts in ééne richting zou verloopen — bestaat dus niet. Dit sluit echter verschil in bindingssterkte tusschen de vijf basen niet uit. Enkele onderzoekingen van MULDER (blz. 54—55), waarop ik straks terug kom, hebben op dit verschil betrekking.

Ik spring nu van het jaar 1860, waarin MULDER's „Scheikunde der bouwbare aarde" verscheen, over op het jaar 1888, toen VAN BEMMELEN zijn belangrijke verhandeling over de absorptieverbindingen en het absorptievermogen van den bodem publiceerde²⁾. Uit deze publicatie neem ik het volgende over (Die Absorption, blz. 127):

„Kali wird durch die Ackererde am stärksten gebunden und mithin auch am stärksten aus Salzlösungen absorbiert, unter Austausch mit äquivalenten Mengen Kalk, Natron, Magnesia. Wenn ein Boden je mit Lösungen eines Kali-, Magnesia-, Natron- oder Kalk-Salzes von äquivalent gleicher Konzentration behandelt wird, so musz die Endkonzentration der Lösung für das Kalisalz geringer

¹⁾ De scheikunde der bouwbare aarde door G. J. MULDER (1860), 2, 43—44 en 48—49.

²⁾ Die Absorption, gesammelte Abhandlungen von J. M. VAN BEMMELEN (1910), 127; zie ook blz. 443.

sein, als für das Magnesiasalz, und für das letztere wieder geringer, als für das Natron- und Kalksalz; denn das Kali ist am stärksten im Kolloid gebunden, und die Rückwirkung der gelösten Kalk- und Natronsalze ist die schwächste. Dies lässt sich auch folgendermassen ausdrücken: Die Rückwirkung eines gelösten Kalksalzes usw. auf das absorbierte Kali ist schwächer, als die Rückwirkung eines gelösten Kalisalzes auf den absorbierten Kalk.

„Daher kommt es, dass unter sonst gleichen Bedingungen (von Temperatur, Volumen und Konzentration der Lösung) grössere Mengen CaO , Na_2O , MgO aus den kolloiden Silicaten der Ackererde mit K_2O in den Salzlösungen auswechseln, als umgekehrt K_2O mit CaO , Na_2O und MgO .“

VAN BEMMELEN gaat dus uit van de veronderstelling, dat er een bepaalde volgorde in bindingssterkte bestaat en verklaart op grond van dit verschil de hierboven vermelde feiten. Hoc hij aan deze volgorde komt, wordt niet meegedeeld. Ik ben tot geen ander besluit kunnen komen, dan dat het juist de hierboven vermelde feiten zijn, die aanleiding gegeven hebben tot de heerschende opvatting omtrent de bindingssterkte van den bodem voor de vijf basen in kwestie. Het zal dus zaak wezen deze feiten nog eens nauwkeurig te omschrijven...

VAN BEMMELEN behandelt even groote hoeveelheden van een en denzelfden grond onder gelijke omstandigheden van temperatuur, volume, en tijd met equivalente oplossingen bijv. van CaCl_2 , MgCl_2 , KCl , NaCl en NH_4Cl en bepaalt, nadat het evenwicht is ingetreden, hoeveel kalk uit de CaCl_2 -oplossing, hoeveel magnesia uit de MgCl_2 -oplossing, enz. verdwenen is. Het meest blijkt de ammonia uit de NH_4Cl -oplossing verdwenen te zijn; dan volgt de kali uit de KCl -oplossing, dan de magnesia uit de MgCl_2 -oplossing, dan de natron uit de NaCl -oplossing, terwijl de kalk uit de CaCl_2 -oplossing in de geringste hoeveelheid verdwijnt. Uit dit feit wordt dan afgeleid, dat de grond in kwestie de ammonia het sterkste bindt; daarop volgen dan kali, magnesia, natron en kalk.

Ik zal nu aantoonen, dat VAN BEMMELEN de door hem geconstateerde feiten onjuist interpreteert.

De hoeveelheid van een base, bijv. kali, die bij behandeling van grond met een KCl -oplossing uit deze verdwijnt, hangt niet alleen af van de kracht, waarmede het klei-humus-complex van den bodem kali adsorbeert, maar ook van de verhouding, waarin de adsorptief

gebonden kali in den grond in kwestie tot de overige adsorptief gebonden basen voorkomt. Zeer frappant treedt deze laatste invloed op, wanneer de grond slechts één adsorptief gebonden base, bijv. kali en geen adsorptief gebonden kalk, magnesia, natron en ammonia bevat. Bij behandeling van een dergelijken grond, die men korthedshalve „kaligrond” zou kunnen noemen, met eene oplossing van KCl dringen wel K-ionen uit de oplossing in den bodem, maar ze worden ook weer door K-ionen uit den bodem vervangen. Er verdwijnt dus geen kali uit de oplossing. De redeneering van VAN BEMMELLEN volgende, zou men tot de conclusie komen, dat deze „kaligrond” geen kali bindt en het is duidelijk dat deze conclusie onjuist moet zijn. Bij behandeling evenwel van den kaligrond met eene oplossing van CaCl_2 , wisselen Ca-ionen uit de oplossing uit tegen K-ionen uit den bodem; er verdwijnt kalk uit de CaCl_2 -oplossing. Het is duidelijk, dat men op grond van deze feiten niet gerechtigd is tot de conclusie, dat de onderzochte grond de kalk sterker bindt dan de kali.

De door VAN BEMMELLEN en anderen gemaakte fout is tot nu toe onopgemerkt gebleven. Ik wil niet zeggen, dat sommigen niet aan den invloed van de verhouding, waarin de adsorptief, gebonden basen in het adsorbeerende bodemcomplex voorkomen, gedacht hebben ¹⁾, maar zij hebben hier geen verdere conclusie's uit getrokken. En dat zal wel hierin zitten, dat deze verhouding tot nu toe onbekend was. Eene methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen was er niet.

Het is mij gelukt de adsorptief gebonden basen met voldoende nauwkeurigheid te bepalen ²⁾. Uit een onderzoek, dat zich over een groot aantal kleigronden heeft uitgestrekt, is gebleken, dat deze gronden op 100 uitwisselbare kationen gemiddeld bevatten 79 Ca-, 13 Mg-, 5 Na- en 2 K-ionen, terwijl NH_4 -ionen niet voorkwamen. De maxima en minima wijken in normale ³⁾ kleigronden niet veel van deze gemiddelde cijfers af.

1) In dit verband zou ik willen wijzen op uitspraken van MAYER, Bodenkunde, blz. 104, noot 2; zie ook NOBEL, Kennis van den Grond (1911), 65-66. Toch houden allen vast aan de volgorde in bindingssterkte, zooals deze nu eenmaal burgerrecht verkregen heeft.

2) De betreffende methode zal later uitvoeriger beschreven worden. Zie reeds dit tijdschrift 13, 513 (1913), waar intusschen de gang der methode slechts in breede trekken werd aangegeven.

3) Voor de verhouding van adsorptief gebonden kationen in abnormale kleigronden zij verwezen naar mijne publicatie „De nadeelige gevolgen van eene overstroming van zout water op kleigronden” — verkrijgbaar bij den schrijver.

Het is nu direct duidelijk, dat dergelijke gronden — wanneer er geen verschillen of althans geen groote verschillen in adsorptieve bindingssterkte van den bodem voor de vijf kationen optreden — uit oplossingen van NH_4Cl en KCl veel NH_4 - en K -ionen zullen adsorbeeren; daarna volgen de oplossingen van NaCl en MgCl_2 , terwijl uit oplossingen van CaCl_2 weinig Ca -ionen naar den bodem zullen verhuizen. NH_4 -ionen uit de NH_4Cl -oplossing vinden immers in den bodem 100 adsorptief gebonden kationen om tegen uit te wisselen, tegen de K -ionen uit de KCl -oplossing 98, de Na -ionen uit de NaCl -oplossing 94 en de Mg -ionen uit de MgCl_2 -oplossing 87, terwijl de Ca -ionen uit de CaCl_2 -oplossing in den bodem slechts 21 ionen aantreffen, die vervangen kunnen worden.

Bij de eerste vier ontwisselingen treden in hoofdzaak Ca -ionen uit den bodem in de oplossing, omdat de kalk onder de adsorptief gebonden basen domineert. Bij behandeling van den bodem met CaCl_2 -oplossing wisselen Ca -ionen uit de oplossing om tegen Mg - en Na - en iets K -ionen.

Hiermede heb ik dus uiteengezet, op welke wijze men aan de gebruikelijke volgorde in de bindingssterkte van de vijf kationen gekomen is ¹⁾, doch ik heb tevens aangetoond, dat de onderzoekingen en beschouwingen van VAN BEMMELEN en anderen ons niet kunnen inlichten omtrent de adsorptieve bindingssterkte van den bodem voor de onderzochte vijf kationen, omdat niet alleen deze bindingssterkte, maar ook de verhouding, waarin de adsorptief ge-

¹⁾ In lateren tijd is door WIEGNER verband gezocht tusschen de adsorptieve bindingssterkte en de kapillaire stijghoogte van de basen (Neue Probleme der Kolloidchemie von GEORG WIEGNER, Chem.-Zeitung 40, 683-684 (1916). WIEGNER legt den nadruk op den kapillairen bouw van de permutieten en in analogie daarmede van den bodem. In denzelfden geest uit SCHULZE (zie blz. 1128 noot 3) zich. Uit het feit, dat *al* het natrium uit natriumpermutiet zeer vlug tegen andere kationen uitwisselt, trekt SCHULZE deze conclusie: „die Porosität des Permutits müsste so weit gehen, dass nahezu jedes Molekül an der Oberfläche liegt; d. h. der Permutit müsste sich in Lösung befinden“. Het voordeel van deze kapillaire opvatting is nu volgens WIEGNER, „dass wir eine ganze Reihe von Eigenschaften voraussagen können, die sich ohne Weiteres bestätigen“. En dan laat hij sub. 5 volgen: „Die Reihenfolge des Austausches: $\text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na} > \text{Ca}$ findet sich im capillarchemischen Verhalten der Stoffe ebenfalls wieder. Schon GOPPELSBOEDER fand, dass das Ammoniak ein ganz eminentes Capillarwanderungsvermögen gegenüber allen andern Hydroxyden besitzt. H. SKRAUP stellte fest, dass in Capillaren die Steighöhe von $\frac{n}{20}$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gegenüber $\frac{n}{20}$ - KOH wie 31 : 59 war.“ Wanneer, zooals nader blijken zal, de volgorde in adsorptieve bindingssterkte eene andere is dan WIEGNER aangeeft, dan worden blijkbaar deze beide grootheden: bindingssterkte en kapillaire stijghoogte van de basen door verschillende factoren beheerscht.

bonden basen in den bodem voorkomen, van invloed is op de hoeveelheid base, die uit de oplossing verdwijnt.

We staan dus weer aan het begin van het vraagstuk. Verschil in bindingssterkte tusschen de vijf kationen is niet buitengesloten, moge zelfs te verwachten zijn, aangaande dit verschil is ons evenwel tot heden niets bekend.

Om ná te gaan of er verschillen in adsorptieve bindingssterkte van den bodem voor de vijf kationen Ca, Mg, K, Na en NH_4 bestaan, zal men in de eerste plaats de door VAN BEMMELEN en anderen gemaakte fout dienen te vermijden en dus moeten werken met gronden of met kunstmatig bereide aluminium-kiezelduur- en humuspreparaten, die slechts één adsorptief gebonden base bevatten. Bevat het adsorbeerende klei-humus-complex slechts één uitwisselbare base, bijv. ammonia, dan kan de door VAN BEMMELEN gevolgde werkwijze — onder in achtneming van nog enkele voorzorgsmaatregelen — tot het gewenschte doel voeren. In dat geval vinden de volgende omzettingen plaats:

	Vaste stof.	Oplossing.	Vaste stof.	Oplossing.
1	Grond- NH_4	+ CaCl_2	$\leftarrow\leftarrow$ Grond-Ca	+ NH_4Cl
2	" "	+ MgCl_2	$\leftarrow\leftarrow$ " -Mg	+ "
3	" "	+ KCl	$\leftarrow\leftarrow$ " -K	+ "
4	" "	+ NaCl	$\leftarrow\leftarrow$ " -Na	+ "

Wordt nu — na intreding van den evenwichtstoestand — bepaald hoeveel Ca, resp. Mg, K en Na tegen NH_4 is uitgewisseld, dan kan uit de verhouding van de hoeveelheden NH_4 , die in de vier oplossingen verschijnen, althans eenigen indruk verkregen worden over het verschil in adsorptieve bindingssterkte tusschen de vier kationen Ca, Mg, K en Na.

Bij dit onderzoek zal men nog twee voorzorgsmaatregelen te nemen hebben.

In de eerste plaats moeten de concentratie's van de aangewende oplossingen niet te sterk genomen worden. Naarmate de oplossing geconcentreerder is, verschuift het evenwicht meer naar rechts en bij gebruik van sterke oplossingen loopt men gevaar, dat de verschillen in verdringend vermogen — zoo ze bestaan — geheel op den achtergrond geraken ¹⁾.

¹⁾ Zoo vond ik bijv. bij behandeling van een kleigrond (B 143) met oplossingen van verschillende sterkte (roteeren van 25 gram grond

In deze fout is men vroeger vervallen en zoo is het te verklaren, dat bij deze vroegere onderzoekingen de tweede factor, n.l. de verhouding, waarin de adsorptief gebonden basen in den bodem voorkwamen, het proces zoo goed als geheel beheerschte. Ten slotte hadden de verschillen, die VAN BEMMELEN en anderen bepaalden, dus al heel weinig met de verschillen in adsorptieve bindingssterkte uit te staan.

En in de tweede plaats moeten we rekening houden met de resultaten van de reeds aangehaalde onderzoekingen van SCHULZE (zie blz. 1128 noot 3). SCHULZE voerde deze onderzoekingen uit met natriumpermutiet. Permutiet ¹⁾ is een stof, die uit Al_2O_3 , SiO_2 en H_2O en base bestaat en die in adsorbeerende eigenschappen groote overeenkomst met de kleisubstantie vertoont. Bij behandeling van natriumpermutiet met equivalenten oplossingen van het zwak gedissocieerde $HgCl_2$ en het sterk gedissocieerde $HgNO_3$, vond SCHULZE — ná het intreden van den evenwichtstoestand — de volgende concentratie's aan kationen in permutiet en oplossing:

Equivalenten oplossingen van: Concentratie van het kation in de:

	oplossing	permutiet
$HgCl_2$	{ Hg 3.3	0.5
	{ Na 0.1	9.5
$HgNO_3$	{ Hg 0.03	3.3
	{ Na 0.78	6.7

Van het zwak gedissocieerde $HgCl_2$ gaan minder ionen in de permutiet over, dan van het sterker gedissocieerde $HgNO_3$ ²⁾.

gedurende drie etmalen bij ongeveer 24° Celsius met 125 ccm. oplossing) de volgende gehalten aan uitgewisselde kalk.

Procenten CaO op luchtdrogen grond, in oplossing gegaan bij inwerking van de oplossingen I, II, III, IV.

Normaliteit der oplossing.	I MgCl ₂	II NH ₄ Cl	III KCl	IV NaCl
1.—	niet te bepalen	0.29	0.28	0.27
0.1	0.21	0.20	0.18	0.10
0.05	0.17	gebroken	0.14	0.07
0.0264	0.13	0.11	0.10	0.05

Vooraf sterk treedt het verschijnsel op bij NaCl. Eene normaaloplossing van NaCl brengt evenveel kalk in oplossing als de overige oplossingen; bij verdunde NaCl-oplossingen treedt het verschil duidelijk aan het licht.

¹⁾ Zie o.a. „De beteekenis van zeolitisches materiaal in de techniek,” door D. J. HISSINK; Chem. Weekbl. 6, 171—177 (1909). Ook Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 6, 1—3.

²⁾ SCHULZE vergelijkt eveneens met elkander het zwak gedissocieerde NH_4OH en het sterk gedissocieerde NH_4NO_3 . Over het hoofd wordt hier gezien, dat permutiet een onverzadigd lichaam is, dat nog kationen adsorptief binden kan. Bij behandeling met ammonia vindt zoo goed als alleen gewone of vrije adsorptie plaats; bij behandeling met NH_4NO_3 practisch alleen verdringende adsorptie.

Op grond van deze en andere resultaten trekt SCHULZE de conclusie, dat de verdringende adsorptie eene ionen-reactie is: de kationen uit de oplossing wisselen uit tegen de kationen uit de permutiet ¹⁾. Nagegaan zal moeten worden of de verdringende bodemadsorptie ook eene ionen-reactie is. Is dit het geval, dan moet de sterkte van de verschillende oplossingen zóódanig zijn, dat de concentratie aan kationen dezelfde is; de oplossingen CaCl_2 , enz. in het boven aangegeven voorbeeld moeten dus per volume-eenheid evenveel Ca-, Mg-, K- en Na-ionen bevatten.

Indertijd zijn door MULDER ²⁾ eenige proeven genomen met kunstmatig bereide aluminiumsilicaten (een soort permutieten dns), die althans dit voordeel hadden, dat het adsorbens in hoofdzaak alleen adsorptief gebonden kalk bevatte ³⁾. MULDER geeft evenwel de sterkte van de gebruikte oplossingen niet aan; hij laat slechts 1 minuut inwerken en reageert alleen kwalitatief op kalk. Bij behandeling van de kalkpermutiet met oplossingen van K_2SO_4 , Na_2SO_4 en MgSO_4 is het resultaat: „potasch, soda en magnesia substituëren kalk, de magnesia doet dit het zwakst van deze drie basen”. En verder: „chlor-kalium, chlor-natrium verplaatsen veel kalk; chlor-magnesium vertoont zich weder het zwakst”. In het licht van het bovenstaande zal men de conclusie omtrent de minder verdringende werking van het Mg-ion voorloopig nog niet mogen aannemen.

Reeds gedurende eenige jaren was ik af en toe in de gelegenheid eenige onderzoekingen op dit gebied uit te voeren, zóowel met permutieten als met kleigronden. In het begin ben ik vervallen in de fouten, waarvoor ik hierboven gewaarschuwd heb. Een uitvoerig overzicht van dit onderzoek zal, naar ik hoop, binnen niet al te langen tijd kunnen verschijnen. Hier volsta ik met alleen het resultaat te vermelden van een onderzoek met een ammoniakleigrond, dat is een kleigrond, die als uitwisselbare base zoo goed als alleen ammonia bevat. Deze kleigrond werd bereid door gewonen kleigrond

1) Wanneer de geadsorbeerde stof op de adsorbeerende bodemdeeltjes in den ionen-toestand voorkomt, dan vraagt men zich af, of deze deeltjes dan niet electricch geladen zijn. Dit is inderdaad het geval. Op welke wijze deze lading precies ontstaat, is moeilijk met enkele woorden uiteen te zetten. Iets ervan heb ik gezegd in mijne publicatie „Adsorptief onverzadigde gronden”, 27^{ste} Jaarverslag van het Technologisch Gezelschap te Delft, 1917-1918, 143.

2) MULDER, t. a. p., 2, 54-55.

3) De door MULDER bereide calciumaluminiumsilicaten moesten ook iets ammonium bevat hebben (zie de bereiding, 2, 54).

voldoende lang met eene oplossing van NH_4Cl uit te loogen. Het uitwasschen van de overmaat aan NH_4Cl leverde moeilijkheden op, doordat het waschwater al spoedig troebel doorliep. Deze moeilijkheid werd overwonnen door de ammoniaklei in hooge cylinders te laten bezinken en de bovenstaande vloeistof door bougies af te zuigen. Hiermede werd doorgegaan tot de filtraten vrij van chloor waren. Ze reageerden dan nog zeer zwak op NH_3 . Blijkbaar verliest de ammoniaklei bij het uitwasschen niet onaanzienlijke hoeveelheden adsorptief gebonden ammonia. Dat dit inderdaad het geval was, bleek bij onderzoek van het NH_4 -gehalte van dezen kunstmatig bereiden grond. De oorspronkelijke kleigrond bevatte 28.22 milligramequivalenten uitwisselbare basen op 100 gram grond ¹⁾. Het NH_4Cl heeft deze basen op sporen kalk na uit het adsorbeerende klei-humus-complex verdreven. In plaats van $28.22 \times 0.014 = 0.395\%$ stikstof (N) bevatte de ammoniakleigrond slechts 0.185% N of op 100 gr. grond 13.21 m.E. uitwisselbare basen ²⁾.

25 gram van dezen grond werden gedurende drie dagen bij 24° Celsius geroteerd met 125 c.c. van eene oplossing van CaCl_2 resp. KCl en NaCl , van 0.026432 normaal. De aanwezige 25 gr. grond bevat 0.25×13.21 m.E. N = 3.304 m.E. N. Per 125 c.c. is in de oplossing ook 3.304 m.E. base aanwezig (125×0.026432). De sterkte van de oplossingen (0.026432) is zóódanig gekozen, dat het evenwicht niet te sterk naar de ééne zijde verschoven wordt (zie blz. 1136 noot 1). Bovendien is practisch voldaan aan den eisch van gelijke ionen-concentratie der oplossingen ³⁾.

Het filtreren van de oplossingen na drie dagen roteeren leverde bij de NaCl -serie moeilijkheden op. Deze filtraten liepen steeds troebel door ⁴⁾. Aangezien ik toenmaals slechts te beschikken had over een zeer gebrekkige centrifuge, gelukte het mij niet de NaCl -filtraten door centrifugeeren volkomen helder te krijgen. De N-bepaling in

¹⁾ De oorspronkelijke grond bevatte aan uitwisselbare basen 0.37% CaO , 0.18% MgO , 0.04% K_2O en 0.16% Na_2O . Op 100 gram grond is dus aanwezig 370 mgr. CaO = 13.21 milligram-equivalent CaO ; 180 mgr. MgO = 9. — m.E.; 40 mgr. K_2O = 0.85 m.E. en 160 mgr. Na_2O = 5.16 m.E.; totaal 28.22 m.E. uitwisselbare basen.

²⁾ Zie over de verschillende methoden ter bepaling van de uitwisselbare ammonia: „Bijdrage tot de kennis van de binding der ammoniak-stikstof door zeolitisches materiaal”, door D. J. HISSINK, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, No. VI, 1909. Zie voor de samenstelling van de ammonia-klei ook deze Verslagen, No. XIII, 1913, 12.

³⁾ De dissociatiegraad van de verschillende oplossingen is te berekenen met behulp van de tabellen in Landolt-Börnstein (1912), 1102, 1103 en 1104.

⁴⁾ Bij inwerking van NaCl op kleigrond ontstaat natronklei. Zie over de eigenschappen van natronkleground de publicatie genoemd op blz. 1134 noot 3.

deze filtraten, welke altijd nog sporen ammoniaklei bevatten, vallen dus iets te hoog uit ¹⁾.

In alle filtraten werd de stikstof en in de filtraten van de CaCl_2 -serie bovendien de kalk bepaald. De in oplossing gegane hoeveelheid ammonia was equivalent aan de uit de CaCl_2 -oplossing verdwenen hoeveelheid kalk.

In de filtraten waren aanwezig, per 125 cc., resp.:

I	CaCl_2 -serie.	23.9 mgr. N
II	KCl-serie	21.2 mgr. N
III	NaCl-serie.	14.0 mgr. N,

welk laatste cijfer, zooals reeds opgemerkt is, nog iets te hoog kan zijn.

Het resultaat is, dat de kalk sterker gebonden wordt dan het kali; vooral echter is de binding van het natron opvallend zwakker dan van de basen kalk en kali.

Het onderzoek levert ook de gegevens om de bindingssterkte van den kleigrond voor NH_4 -ionen met die voor de andere ionen (Ca, K, Na) te vergelijken. Ik liet immers op elkander inwerken 25 gram grond, bevattende 3.304 m.E. NH_4 en 125 cc. 0.026432 normaal CaCl_2 , KCl en NaCl met eveneens 3.304 m.E. kalk, kali en natron. Na intreding van het evenwicht bevatte de CaCl_2 -serie-oplossing 23.9 mgr. N = 1.705 m.E. N, de KCl-serie-oplossing 21.2 mgr. N = 1.518 m.E. N en de NaCl-serie-oplossing 14. — mgr. N = 1. — m.E. N. In den eindtoestand is dus aanwezig:

	in den grond	in de oplossing
I	CaCl_2 -serie	
	1.705 m.E. CaO	1.599 m.E. CaO
	1.599 m.E. N	1.705 m.E. N
II	KCl-serie	
	1.518 m.E. K_2O	1.786 m.E. K_2O
	1.786 m.E. N	1.518 m.E. N
III	NaCl-serie	
	1. — m.E. Na_2O	2.304 m.E. Na_2O
	2.304 m.E. N	1. — m.E. N

¹⁾ Deze fout is intusschen van weinig invloed; immers per 100 mgr. ammonia-klei blijft slechts 0.185 mgr. N in het filtraat.

De kalk wordt dus sterker gebonden dan de ammonia, deze sterker dan het kali en deze weer aanzienlijk sterker dan het natron.

Uit onderzoekingen met permutieten en met een anderen kleigrond heb ik gemeend te kunnen constateeren, dat de magnesia zelfs nog iets sterker gebonden wordt dan de kalk ¹⁾.

Het onderzoek is nog van geheel voorloopigen aard. Slechts bij het hierboven vermelde onderzoek met den ammonia-kleigrond werden alle voorzorgsmaatregelen genomen. Verder heeft het onderzoek tot nu toe alleen plaats gehad met permutieten en een paar kleigronden, die bijna vrij van humus waren en het voorloopige resultaat heeft dus alleen op het kleicomplex betrekking. Het onderzoek zal moeten worden uitgebreid over meerdere kleigronden en — ten einde de bindingssterkte van het humuscomplex te leeren kennen — ook over humushoudende gronden. *Het voorloopige resultaat, dat om deze redenen nog met de noodige reserve beschouwd moet worden, is dus, dat de volgorde van de bindingssterkte van het kleicomplex voor de vijf kationen de volgende is: Mg, Ca, NH₄, K, Na ²⁾.*

Ook op andere wijze is mij gebleken, dat het kleihumuscomplex de kalk sterker bindt dan de ammonia. Een normale kleigrond, die dus in hoofdzaak uitwisselbare Ca-ionen bevat, staat aan water slechts sporen van deze ionen af. De ammonia-klei, die ontstaat bij vervanging van de Ca-ionen door NH₄-ionen, geeft aan water vrij belangrijke hoeveelheden ammonia af. Hierboven deelde ik reeds mede, dat de ammoniaklei — als gevolg van deze zwakkere binding

¹⁾ Ook onderzoekingen van W. H. MACINTIRE (Decomposition of soilcarbonates, Tennessee Agr. Exp. Station; Journ. of Agr. Research 3, 1914) pleiten voor eene sterkere binding van kleisubstantie voor magnesia dan voor kalk.

²⁾ Na afloop van deze onderzoekingen ontving ik eene in de Russische taal gesteelde verhandeling van K. K. GEDROIZ, blijkens het in de Fransche taal gesteelde, zeer korte referaat handelende over de „Pouvoir absorbant du sol et les bases zéolitiques des sols”, waaraan ik het volgende ontleen. Na opgemerkt te hebben, dat de basen elkander in den bodem wederkeurig vervangen kunnen, laat GEDROIZ volgen: „Bien que l'absorption par un sol, dans les conditions de traitement appropriées, vis-à-vis n'importe quel kation s'effectue en quantité qui ne dépend de la nature du kation, l'énergie de cette absorption envers les kations n'est pas la même (les solutions dans ce cas contiennent les quantités de sels équivalentes). On constate la plus forte énergie d'absorption chez les kations trivalents et la plus faible chez les kations bivalents. Le calcium d'après les expériences de l'auteur s'absorbe plus énergiquement que le magnésium. Les kations monovalentes s'absorbent encore plus faiblement, et le sodium s'absorbe plus faiblement que le potassium.”

De resultaten van GEDROIZ' onderzoek gaan dus, behoudens het verschil tusschen Ca en Mg, geheel in de richting als door mij gevonden is.

der NH_4 -ionen — minder adsorptief gebonden kationen bevatte dan de kalkklei, waaruit ze bereid was ¹⁾.

Ook de resultaten van het volgende onderzoek wijzen in deze richting. Een normale kalk-kleigrond geeft, met eene oplossing van ammonia geschud, slechts sporen Ca-ionen in de oplossing. Nagegaan zou moeten worden of hier inderdaad wel uitwisseling van NH_4 - tegen Ca-ionen plaats vindt. Immers ook water trekt een spoor kalk uit den grond. In allen geval is de hoeveelheid tegen NH_4 -ionen uitgewisselde Ca-ionen zeer gering. Toen ik evenwel de ammoniaklei zelfs met zeer verdunde kalkoplossingen schudde, traden onmiddellijk niet onaanzienlijke hoeveelheden ammonia in oplossing ²⁾

1) In nog hogere mate zal een analoog verschijnsel optreden ná inwerking van natriumzouten op kleigronden, bijv. van NaNO_3 (bemesting met chilisalpeter) of van NaCl (overstroming van kleigrond door zeewater). Vooral in dit laatste geval vindt in eerste instantie eene belangrijke omwisseling van Na-ionen uit het zeewater tegen hoofdzakelijk Ca-ionen uit den kleigrond plaats. Er ontstaat natronklei. Deze natronklei splitst gemakkelijk natron af. Er vindt eene peptisatie van den kleigrond plaats, die eene verslechtering van de structuur tengevolge heeft. Niettegenstaande afsplitsing van het natron bleek de bodemoplossing in de onderzochte gevallen niet alcalisch te reageeren (pH ongeveer 7). Het vrijkomende natron maakt zich blijkbaar meester van de bodemzuren, bijv. van de humuszuren en van het koolzuur. Ik kon het optreden van natriumhumaten constateeren aan de donkergekleurde filtraten van door overstroming geteisterde gronden (zie Adsorptief onverzadigde gronden door D. J. HISSINK, 27ste Jaarverslag 1917-1918 van het Technologisch Gezelschap te Delft, 146-147).

2) Het practisch belang van de bestudeering van vraagstukken als deze blijkt bij de maatregelen, die toegepast worden ter verbetering van door zeewater overstroomde gronden. Zooals reeds werd opgemerkt (zie blz. 1139 noot 4 en blz. 1142 noot 1) gaat hierbij de oorspronkelijke kleigrond, waarin onder de uitwisselbare basen de kalk domineert, over in een kleigrond, die minder kalk en meer natron in adsorptief gebonden vorm in het klei-humus-complex bevat. De verbetering van dergelijke gronden komt in eerste instantie neer op eene vervanging van uitwisselbare natron door kalk. De koolzure kalk, die in niet al te oude kleigronden in voldoende hoeveelheid voorkomt, bewerkt deze omzetting slechts uiterst langzaam. Kalk (CaO) werkt in dat opzicht vlugger. Evenals kalk in staat is ammonia uit ammonia-klei te verdrijven, verdrijft de kalk natron uit natronklei. De voorloopige resultaten van bemestingsproeven wijzen uit, dat gips (CaSO_4) veel krachtiger werkt dan kalk. In verband met deze resultaten zal noodig zijn de inwerking van gips en kalk op natron-kleigronden nader in het laboratorium te bestudeeren. Reeds thans kan ik opmerken, dat rekening te houden is met de vrije adsorptie van den kleigrond voor basen, tengevolge waarvan een groot deel van de kalk adsorptief door de kleisubstantie gebonden wordt. Dat SCHULZE deze vrije adsorptie bij permutieten over het hoofd zag, merkte ik reeds op blz. 1137 noot 2 op.

Uit den aard der zaak zullen de uitwisselbare Mg-, K- en Na-ionen bij uitloogen van den bodem met telkens nieuwe hoeveelheden kalkwater op den duur wel door Ca-ionen vervangen worden. Ik heb dit bij een kleigrond kunnen constateeren (Zie „Het Bodemkalkvraagstuk“, Cultura, 27 (1915), 290-291). Mede zij verwezen naar een onderzoek van RÜMPLER (RAMANN, Bodenkunde (1911), 55), „der durch Behandlung mit Kalkwasser einen Boden völlig an löslichen Kali erschöpfte.“

Wanneer het adsorptief gebonden natron aanzienlijk zwakker in den bodem gebonden voorkomt dan de kalk, dan zal dit natron ook vlugger door de regens uitgespoeld worden. Na eene overstroming met zout water

en dat niettegenstaande de ammoniaklei toch minder met ammonia verzadigd was dan de kalklei met kalk. Zooals bekend neemt de sterkte van het adsorptievermogen toe, naarmate het adsorbens minder stof geadsorbeerd houdt.

IV. Opmerking over de wijze, waarop het ijzer in permutiet en in grond gebonden voorkomt.

Volgens de opvattingen, gegeven in de voorafgaande derde verhandeling, zijn de begrippen uitwisselbaar en adsorptief gebonden identiek. Het is gebleken, dat Ca, Mg, K, Na en NH_4 in de kunstmatig bereide permutieten zoo goed als geheel en in den bodem voor een groot deel in uitwisselbaren en dus in adsorptief gebonden vorm aanwezig zijn. De vraag rijst, hoe andere kationen zich in dit opzicht gedragen.

In deze richting heb ik eenige oriënteerende onderzoekingen verricht, die op het ferri-ion betrekking hebben.

Zeer fijn gepoederd calciumpermutiet (met ongeveer 10 % CaO) werd eenigen tijd geschud met verdunde oplossingen van ijzerchloride en wel (a) 10 gram permutiet met 50 c.c., bevattende ongeveer 0.2 gram FeCl_3 en (b) 10 gram permutiet met 100 c.c., bevattende ongeveer 1 gram FeCl_3 . Vóór het affiltreren is de kleur van de eerste oplossing (a) lichtgeel, die van de minder verdunde tweede oplossing (b) bloedrood. Bij filtratie loopen beide vloeistoffen onmiddellijk volkomen kleurloos en helder door en bevatten geen spoor ijzer meer. De filtraten reageeren sterk op chloor en kalk en zijn practisch neutraal.

spoelen de regens dus niet alleen het zoute water uit den bodem, doch ook een deel van het adsorptief gebonden natron. Het gevolg hiervan is, dat de bodem in de adsorptief onverzadigde richting verschuift. Ook deze omstandigheid werkt verslechterend op de bodemstructuur (Zie „Adsorptief onverzadigde gronden“, 27^{ste} Jaarverslag Technologisch Gezelschap, Delft, 1917—1918, 141—142). Intusschen moet bedacht worden, dat het vrijkomende natron ook ten deele weer door de humusverbindingen geadsorbeerd wordt. Is bovenstaande opvatting, dat de grond na eene overstroming door zeewater adsorptief onverzadigder wordt, juist — en een nader onderzoek zal dit moeten uitmaken — dan kan met eene gipsbemesting niet voistaan worden, doch dan zal — na de vervanging van het teveel aan uitwisselbare natron in den zieken grond door kalk — nog eene kalkbemesting moeten worden toegepast, teneinde de verzadigingstoestand van den bodem weer op de gewenschte hoogte te brengen.

Bovenstaande opmerkingen mogen met een enkel woord aantonen, dat de zuiver theoretische kwestie van het verschil in bindingssterkte tusschen de Ca- en de Na-ionen van groote practische beteekenis is.

In eerste instantie zal hier wel de gewone omwisseling van ferri-ionen uit de oplossing tegen Ca-ionen uit de permutiet in equivalente verhouding plaats vinden. Aangezien de reactie slechts in ééne richting verloopt, is het duidelijk, dat de ferri-ionen niet in den adsorptief gebonden vorm op de permutietdeeltjes aanwezig blijven. Blijkbaar worden ze aan de reactie onttrokken. De kleur van de vloeistof en van de gevormde „ijzerpermutiet” doet vermoeden, dat zich ijzerhydroxyde in meer of minder fijn verdeelden toestand vormt.

Ten overvloede is er nog nader onderzocht, of het ijzer inderdaad een andere plaats in de permutiet inneemt als de Ca-ionen, die het uitgedreven heeft. Daartoe werd de „ijzerpermutiet” door uitwassen met water van CaCl_2 bevrijd en vervolgens met verschillende oplossingen (NH_4Cl , KCl ; NaCl , MgCl_2 , CaCl_2) bij gewone temperatuur en in de warmte uitgeloozd. Geen spoor ijzer ging hierbij in oplossing. De ijzerhoudende permutiet bevat het ijzer dus niet in den uitwisselbaren vorm; de naam van „ijzerpermutiet” is onjuist.

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

De hierboven vermelde feiten zijn mij nader gebleken reeds ten deele bekend te zijn. Zoo lees ik bij MULDER¹⁾: „Het ijzer-chloride stoot de grootste hoeveelheid kalk uit (uit het calcium-aluminium-silicaat) en het ijzeroxyde neemt zijne plaats in; het is gemakkelijk het ijzer in een paar minuten door vermenging van silicas aluminae et calcis en ijzerchloride in vrij aanzienlijke hoeveelheid geheel en al tot het laatste spoor uit het filtraat te zien verdwijnen”. Nieuw is het feit, dat de ijzerhoudende permutiet het ijzer niet in den uitwisselbaren vorm bevat.

Het gevolg van deze omzetting tusschen calciumpermutiet en ijzerchloride is, dat de ontstane ijzerhoudende permutiet minder uitwisselbare kalk bevat dan de oorspronkelijke calciumpermutiet. De verdringende adsorptie is gedaald. Bij schudden met eene oplossing bijv. van NH_4Cl wisselt de ijzerhoudende permutiet minder Ca uit dan de oorspronkelijke calciumpermutiet. Daartegenover staat evenwel eene stijging van de gewone of vrije adsorptie. Inderdaad nam — onder overigens gelijke omstandigheden — 100 gram van de oorspronkelijke calciumpermutiet 34,1 milligramequivalenten NaOH

1) G. J. MULDER, Scheikunde der bouwbare aarde (1860), 2, 55; zie ook blz. 58.

op, 100 gram van de ijzerhoudende permutiet (a) 47.0 m.E. en 100 gram idem (b) 74.6 m.E. NaOH. Nagegaan moet nog worden, of deze vermeerderde vrije adsorptie equivalent is aan de verdwenen hoeveelheid Ca of dat het bijgekomen ijzerhydroxyde het adsorptievermogen nog extra doet stijgen ¹⁾. Hoe dit ook zij, de verzadigings-toestand van de permutiet is door behandeling met FeCl_3 -oplossing in ieder geval gedaald ²⁾.

Ten slotte is de volgende bijzonderheid nog de vermelding waard. De oorspronkelijke calciumpermutiet werd in zóó fijngepoederden toestand gebruikt, dat ze met water geschud een suspensie gaf, die door het filter troebel doorliep en die ná dagen stilstaan nog sterk opaliseerend bleef. De zeer kleine permutiet-deeltjes waren electrisch-negatief geladen. Indien het proces nu inderdaad verloopt als hierboven is aangegeven, dan is eene stijging van de electrische lading der permutiet-deeltjes te verwachten, waarmede grootere stabiliteit van de suspensie gepaard gaat. De kleine ijzerhydroxyd-deeltjes zijn echter positief electrisch geladen en wederzijdsche uitvlokking is dus mogelijk. Een steun voor de opvatting, dat inderdaad wederzijdsche uitvlokking plaats vindt, zie ik in het helder doorloopen van de filtraten ná de inwerking van het FeCl_3 .

Het bovenstaande is van belang voor onze kennis omtrent de plaats van het ijzer in den bodem.

In de eerste plaats is het op grond van de overeenkomst in samenstelling en eigenschappen tusschen de permutieten en de adsorbeerende minerale bodemdeeltjes niet waarschijnlijk, dat het ijzer in het kleicomplex in uitwisselbaren vorm voorkomt. Een krachtige steun voor deze onderstelling is het feit, dat ik bij mijn

¹⁾ Dat ijzerhydroxyde basen bindt, is uit talrijke onderzoeken bekend, MULDER (Scheikunde der bouwbare aarde, 2, 94—95) vermeldt reeds de onderzoeken van PELOUZE over de verbindingen van kalk en ijzeroxyde. Zie verder H. LE CHATELIER (Annales des Mines, 1887) en vooral VAN BEMMELN (Die Absorption, blz. 448 en 479 e. v.). Bij eventuele onderzoeken is er rekening mede te houden, dat het adsorptievermogen van ijzerhydroxyd, zoowel voor zuren als basen, sterk afhangt van den inwendigen toestand. Bij het onderworden van het ijzeroxyd-gel gaat dit adsorptievermogen achteruit. (Zie voor de oudere literatuur hierover MULDER II, blz. 93 en verder B. AARNIO, Om Sjomalmerna, Mededeelingen van de Geol. Commissie in Finland, No. 20, 73—75).

²⁾ Tot nu toe worden permutieten in de techniek alleen toegepast om eene omwisseling van kationen tot stand te brengen, bijv. bij het bevrijden van water van kalk- en magnesia-zouten (zie Chemisch Weekbl. 6 (1909), 174—176). Misschien is ook de eigenschap van de vrije adsorptie der permutieten — om uit alcalische oplossingen de base te adsorbeeren — nuttig te gebruiken. Van belang is het dan te weten, dat deze vrije adsorptie door behandeling met ijzerchloride-oplossing sterk stijgt.

talrijke extractie's van kleigronden met oplossingen van NH_4Cl en NaCl nooit ijzer in oplossing kreeg. Het komt mij dan ook voor, dat GERDROIZ ¹⁾ — wat het ijzer betreft — ten onrechte spreekt over de „mit Calcium, Eisen oder Tonerde gesättigten absorbierenden Substanzen des Bodens”. Een nader onderzoek zal verder moeten uitmaken of de verzadigingstoestand van het kleicomplex in den bodem ná inwerking van oplossingen van ijzerzouten daalt. Dat de electrisch-negatief geladen kleideeltjes en de tegengesteld geladen ijzerhydroxyd-deeltjes in den bodem elkander uitvlokken is bekend ²⁾.

Aangaande de verhouding van het ijzeroxyd in den bodem tot het humuscomplex volsta ik hier met de opmerking, dat ijzeroxyd onder bepaalde omstandigheden door humussolen in kolloidale oplossing gebracht wordt ³⁾.

Groningen, Juni 1919.

¹⁾ K. K. GERDROIZ, Die Kolloid-Chemie in Fragen der Bodenkunde; Russ. Journ. f. exper. Landwirtschaft, 13, 412—420 (1912).

²⁾ Zie o. m. De methode van het mechanisch bodemonderzoek door D. J. HISSINK, Jaarboek der Vereeniging „Studiebelangen”, 1915/1916, Wageningen, blz. 57—58 (ook Naschrift IV). Verder VAN GORKOM's Oost-Indische Cultures (1917), 1, De Bodem door D. J. HISSINK, 103—104.

³⁾ Zie vooral de jongste publicatie over de wederzijdsche uitvlokking van ijzeroxydsol en humusoplossing door B. AARNIO (Helsingfors, 1915, Mededeeling No. 16).
