

# DE ZURE AFSCHIEDINGEN DER WORTELS.

DOOR

J. H. ABERSON.

---

## I.

Dat de planten behalve koolzuur nog andere zuur-reageerende stoffen afscheidten werd het eerst door Becquerel beweerd.

Hij liet plantenwortels over blauw gekleurd lakmoes-papier groeien en toonde daarna aan dat de roode kleur bij droog worden niet weer verdween, zoodat die dus door een ander zuur dan koolzuur moest ontstaan zijn. Becquerel meende, dat het afgescheiden zuur azijnzuur was.

Eveneens meenden Oudemans en Rauwenhof dit. Czapek heeft tevergeefs getracht dit zuur te identificeeren, hoewel het microchemisch nog al gemakkelijk gaat.

Schulze bewees, dat er veel planten waren, die blauw lakmoes *niet* rood kleurden.

Emmerling meende, dat als de wortels zwakke organische zuren afscheidten, deze uit de aanwezige zouten b.v. chloriden, nitraten en sulfaten kleine hoeveelheden van deze zuren zouden vrij maken, welke de oplossende werking op de onoplosbare anorganische verbindingen konden uitoefenen. Deze meening is totaal in strijd met de tegenwoordige opvatting van de oplossingen, zooals we straks zullen zien.

Naar aanleiding van de onderzoekingen van Sachs over de corrosie van marmer- en fosphaat-platen heeft Czapek <sup>1)</sup> een onderzoek ingesteld naar de verandering, die verschillende indicatoren door de wortelafschiedingen ondergaan.

*Lakmoes* werd zeer duidelijk rood gekleurd door de

2053324

kiemwortels van Leguminozen, Graminëen, van *Picea excelsa*, *Rumex acetosa*, *Beta vulgaris*, *Impatiens Balsemina*. De wortels van *Helianthus*, *Linum*, *Curcubita* kleurden het lakmoes niet rood. Niettegenstaande deze groote verschillen in de roodkleuring van het lakmoes corrodeeren ze alle marmerplaten. Hieruit kan men besluiten dat de corrosie door een andere stof veroorzaakt moet worden als de lakmoes kleuring.

*Phenolphthaeïne* vertoonde dezelfde verschijnselen als lakmoes.

*Tropaeoline* OO, *methylooranje* en *congorood* veranderden in geen enkel opzicht door de wortelafscheiding. De teekenis hiervan zal straks duidelijk worden.

Czapek zette zijn onderzoekingen voort met kunstmatige platen. Een mengsel van gips en een of andere stof, waarvan de oplosbaarheid onderzocht zou worden, werd met water tot een dikke brij aangeroerd en op een glasplaat uitgegoten; nadat alles hard was geworden werd de plaat er afgelicht en men had op die manier een spiegelgladde plaat verkregen.

Calciumphosphaat, ferriphosphaat en aluminiumphosphaatplaten werden door de wortels in meerdere of mindere mate aangetast.

De conclusie van Czapek is, dat de oplossende werking van de wortels door het koolzuur, bij de ademhaling der wortels afgescheiden, moet veroorzaakt zijn.

De onderzoekingen van Kunze<sup>3)</sup> zijn er geheel op gebaseerd om de afscheiding van zuren door de wortels, behalve CO<sub>2</sub>, te bevestigen.

Het is daarom goed een deel van deze verhandeling over te nemen:

„Ich liesz zu diesem Zweck 180 Keimlinge von *Balsamina hortensis*, eine Pflanze mit besonders lebhafter Säuresecretion, im feuchten Raum über analytische Filter, die einer schräg gestellten Glasplatte anlagen, hinwachsen. Als eine gesondert stehende Partie von Vegetationspflanzen das unterlegte Lakmuspapier stark gerötet hatte, wurde über die erste Kultur ein langsamer Strom von chemisch reinem Wasser (40 c.M.<sup>3)</sup> hinweggeführt und mit der gleichen Flüssigkeit diese Operation etwa 10 mal wiederholt, wonach eine auf die Filter gebrachte kleine menge Lak-

muslöschung nicht mehr gerötet wurde. In der Flüssigkeit wurde nun die Menge der gewonnen Säure durch Titration mit chemisch reiner  $\frac{1}{10}$  normal-Kalilauge zu bestimmen versucht. Dabei kam ich zu einer Zahl, die einem Gehalt von 0,0005 gr. entsprach, wobei der Berechnung die Ameisensäure zu Grunde gelegt wurde.

Dieser Wert ist, wie gleich bemerkt sei, unbrauchbar, weil er demonstriert wie ausserordentlich gering die producierte Säuremenge ist, und auf welche Schwierigkeiten dabei die chemische Analyse stöszt. Unrichtig wäre es aus der geringen Menge auf die Bedeutungslosigkeit der Säure zu schlieszen, denn wenn auch anzunehmen ist, dasz bei älteren Pflanzen zur Vermeidung von Schädigungen des Wurzelsystems, wie solche sowohl durch freie Säuren als auch durch konzentriertere Nährlösungen leicht eintreten können, die Concentration der abgegebenen Säure nicht wesentlich gesteigert worden wird, so kann doch die von einer weitverzweigten Wurzelsystem producirt Menge, eine recht erhebliche sein und eine entsprechende Wirkung ausüben."

Dit citaat toont duidelijk aan, dat de quantiteit zuur zeer gering is, als men bedenkt dat de hoeveelheid van 180 kiemplanten nog niet 0,5 milligram bedraagt gerekend als mierenzuur.

In alle geval is hiermede nog niet aangetoond dat het een zuur was, in den zin zooals Kunze meent; het bewijst alleen dat er in die vloeistof een kleine hoeveelheid waterstof-ionen meer waren dan in phenoptaleïne. Hoeveel dit bedraagt zien we later.

Prianischnikow <sup>3)</sup> heeft zich reeds jaren lang bezig gehouden met de werking der wortelsecreten op onoplosbare verbindingen, speciaal op de phosphaten. Hij komt tot het besluit dat de planten, die het meeste zuur afscheiden het gemakkelijkst de onoplosbare verbindingen aantasten. In welke mate de door hem gebezigde planten verschillen wat betreft de zuurafscheiding is nergens te vinden, maar hij baseert zich bij zijn onderzoek meer op door anderen verkregen resultaten.

Kunze herhaalt gedeeltelijk de proeven van Prianischnikow door planten te kweken in fijn gemaakte gesteenten

n.l. basalt en graniet. Esparcette en mosterd losten de helft uit het gesteente op van hetgeen met balseminen werd verkregen. De zuurafscheiding is bij balseminen ook grooter dan bij de twee andere planten. — Dit als een bewijs te willen aanvoeren voor de werking van het zuur der wortels is voorbarig, daar Kunze mededeelt dat  $\text{CO}_2$  ook belangrijke hoeveelheden der gesteenten in oplossing bracht. Het is dus ook even goed te verklaren door aan te nemen dat de balsemine meer  $\text{CO}_2$  afscheidt dan mosterd en esparcette.

Volgens de tabel door Kunze medegedeeld, missen de meeste planten het vermogen om zóóveel zuur af te scheiden dat lakmoes-papier rood gekleurd wordt. Slechts betrekkelijk weinig planten hadden een sterkere zuurafscheiding.

De kwestie, waarover de strijd eigenlijk loopt is deze: scheiden de plantenwortels zuren af in zoo'n hoeveelheid en van zoodanige sterkte, dat moeilijk onoplosbare verbindingen daardoor worden aangetast of komt de oplossing door het koolzuur tot stand?

Bezien we de zaak van fysisch-chemische zijde dan draait de heele kwestie slechts hierom: is de concentratie der waterstof-ionen in de wortelafscheidingen grooter dan die van het  $\text{CO}_2$  of niet? — De oplossing van een onoplosbare stof door een zuur wordt beheerscht door de sterkte van het zuur. Zoo b.v. zeggen we: in zoutzuur is tricalciumfosfaat gemakkelijk oplosbaar, in azijnzuur lost het niet op. Het laatste is niet juist, in azijnzuur lost het heel moeilijk op. Dit groote verschil wordt veroorzaakt door dat het zoutzuur in sterke mate gesplitst is in H-ionen en Cl-ionen terwijl bij azijnzuur de splitsing in H-ionen en azijnzuur-ionen zeer gering is. In een  $\frac{1}{10}$  normaal oplossing verhouden de waterstof-ionen der beide zuren zich als 100:1, 2.

Aangezien de inwerking van het zuur evenredig is met de H-ionen zal zoutzuur in die verdunning 80 × meer oplossen dan azijnzuur. De bepaling van het gehalte der waterstof-ionen in de wortelafscheidingen is de eenigste weg om de kwestie op te lossen.

Kunze toonde reeds aan dat de gewone analytische weg geen resultaat kon opleveren daar de hoeveelheid zuur slechts 0,5 m.gr. mierenzuur bedroeg voor 180 kiemplanten.

De door mij gevolgde methode om een oplossing van

de kwestie te vinden is de volgende. Eenerzijds heb ik bepaald in de afscheidingen van kiemplanten de concentratie der H-ionen, anderzijds heb ik getracht planten te kweken op zoodanige wijze, dat het phoshorzuur alleen door koolzuur in oplossing kon gebracht worden. Ook in deze oplossing werd de concentratie der H-ionen bepaald. Voor de bepaling van de concentratie der waterstof-ionen kan men verschillende wegen volgen, doch in dit speciale geval waar de quantiteit zoo verbazend gering is, is slechts één methode bruikbaar n.l. het meten van de electromotorische kracht van een vloeistofketen, waarin de eene vloeistof de oplossing der wortelafscheiding is en de andere een oplossing van zoutzuur van bekende sterkte. Hieruit kan de concentratie der ionen berekend worden.

Uit de onderzoekingen van Nernst over de potentiaalverschillen bij vloeistofketens is gebleken, dat men een elektrische stroom krijgt, indien men twee vloeistoffen van verschillende concentraties door middel van een hevel verbindt en in de vloeistoffen twee gelijke metaalstaafjes, electroden, brengt. Er loopt dan zoolang een stroom door de verbindingsdraad der metaalstaafjes totdat de concentratie in beide vloeistoffen door overvoering door den hevel dezelfde is geworden.

Indien men als electroden neemt geplatineerde platina plaatjes, die met waterstof beladen zijn, kan men deze plaatjes beschouwen als waterstofelectroden, daar ze zich geheel gedragen alsof waterstof in vasten metaaltoestand aanwezig was. Past men nu tevens de kunstgreep door Nernst bedacht toe om de contact potentialen van de verschillende vloeistoffen uit te schakelen, dan komt men gemakkelijk tot de bepaling der waterstof-ionen in de vloeistoffen.

De electromotorische kracht  $E$  is dan gegeven door de formule  $E = R T \ln. \frac{C_1}{C_2}$  waarin  $R = 0,861 \times 10^{-4}$

$E =$  electromotorische kracht in Volts.

$T =$  absolute temperatuur en  $\ln \frac{C_1}{C_2} =$  de nepriaansche logarithmus van de concentraties der waterstof-ionen in beide vloeistoffen. Bij gebruik van Brigg'schen logarithmen wordt de formule  $E = 0,0001983 T \log \frac{C_1}{C_2}$  Volt.

Wordt voor de eene vloeistof genomen een zoutzuur-oplossing van bekende sterkte b.v.  $1,04 \times \frac{1}{100}$  n HCl dan is in deze vloeistof de concentratie der waterstof-ionen juist  $= 10^{-2}$ , derhalve hebben we dan:

$$E = 0,0001983 T \left\{ - 2 - \log C_2 \right\} \text{ of}$$

$$- \log C_2 = \frac{E + 2 \times 0,0001983 T}{0,0001983 T}.$$

Is E door meting bepaald en tevens T, dan kan men de onbekende concentratie der waterstof-ionen in de andere vloeistof berekenen. De meting der electromotorische kracht E geschiedt volgens de methode van Poggendorf—du Bois-Reymond.

Hoewel de uitvoering der methode groote zorg vereischt, heeft ze het voordeel verbaasd kleine concentraties van waterstof-ionen te kunnen bepalen en derhalve quantitative onderzoekingen te kunnen verrichten van de oplos-singen der wortelafscheidingen.

De wortelafscheidingen voor mijn onderzoek werden verkregen door de zaden te laten ontkiemen op fijne uit-gewasschen kwarts. Na ongeveer 8 dagen werd voorzichtig een kleine hoeveelheid water toegevoegd en dit afgegoten, vervolgens werden de wortels weer afgespoeld en dit eenige keeren herhaald. De verkregen vloeistof werd op een waterbad tot een klein volume ingedampt en van deze oplossing de concentratie der waterstof-ionen bepaald.

Eerst werd onderzocht of bij het indampen ook vluch-tige zuren<sup>3</sup> verdwenen. Daarvoor werd de afgespoelde vloeistof in twee deelen verdeeld. De eene helft werd in een kolfje gebracht waarna het kolfje gëvacueerd werd, vervolgens werd koolzuur vrije lucht toegelaten; deze borrelde door de vloeistof om het opgeloste CO<sub>2</sub> te ver-wijderen. Na dit talrijke malen herhaald te hebben werd de concentratie der waterstof-ionen bepaald. De tweede helft werd na weging tot een klein volume ingedampt en daarna door verdunning weer op het oorspronkelijke ge-wicht teruggebracht. Hiervan werd nu eveneens de con-centratie der waterstof-ionen bepaald.

Een vijftigtal zaden van Balsemienen werden op de boven be-schreven wijze behandeld en de oplossing ingedampt. De niet gekookte helft gaf een potentiaal verschil van 0,2367 Volt

bij 16° C. Hieruit volgt voor de concentratie waterstof-ionen

$$-\log C_2 = \frac{0,2367 + 2 \times 0,0001982 \times 289}{0,0001982 \times 189}$$

of

$$\begin{aligned} -\log C_2 &= 6,13 \\ \log C_2 &= -6,13 = 0,87-7 \\ C_2 &= 7,4 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

De ingedamppte helft leverde een potentiaal verschil bij 16° van 0,2350 Volt, dus wordt de concentratie der H-ionen

$$-\log C_2 = \frac{0,2350 + 2 \times 0,001983 \times 289}{0,0001983 \times 289} = 6,16$$

$$\begin{aligned} \text{dus } \log C_2 &= -6,16 = 0,84-7 \\ C_2 &= 6,9 \times 10^{-7}. \end{aligned}$$

De concentratie der H-ionen is dus dezelfde en bij gevolg waren er geen vluchtige zuren, zooals azijnzuur of mierenzuur aanwezig.

Verschillende zaden werden op deze wijze onderzocht om de concentratie der waterstof-ionen te bepalen; tevens werden de verkregen vloeistoffen met  $\frac{1}{100}$  n. KOH geneutraliseerd, waarbij phenolphthaleïne als indicator werd gebruikt.

Van de zaden werden 10 gr. afgewogen en deze ter kieming gezet; alléén van boekweit werd 100 gr. genomen en van Balsemieren 50 stuks.

De concentratie der waterstof-ionen schommelt bij de onder medegedeelde wortelafscheiding (Balseminen en Lupinen uitgezonderd) tusschen  $10^{-7}$  en  $10^{-8}$ . De betekenis hiervan is de volgende. In  $10^7$  of  $10^8$  dus in 10 of 100 millioen Liter van de oplossing is 1 gr. waterstof in den vorm van ionen aanwezig, dus dezelfde hoeveelheid als de verplaatsbare waterstof in 1 L. normaal zoutzuur. Een nog veel beter inzicht krijgt men in deze cijfers als ze vergeleken worden met de waterstof-ionen van zuiver water.

Volgens onderzoekingen van Kohlrausch, Wijs, Arrhenius en Ostwald is de dissociatie van het water wel zeer gering, maar toch meetbaar. Kohlrausch vond voor de concentratie der H-ionen bij 18° C  $0,77 \times 10^{-7}$  en bij 25° C  $1,05 \times 10^{-7}$ . Vergelijken we nu deze waarde met de waarden, die wij vonden bij de zaden, dan hebben de meeste planten dezelfde waterstof-concentratie als zuiver water.

De volgende resultaten werden verkregen:

SOORT PLANTEN.	Absolute Temp.	Electr. kr. in Volts.	Concentr. der H-ionen.	CC $\frac{1}{100}$ n. KOH noodig voor 20 cM <sup>3</sup> .
Zweedsche klaver	291	0,3096	$0,43 \times 10^{-7}$	1,2
„	289	0,2960	$0,68 \times 10^{-7}$	1,6
„	288	0,3000	$0,56 \times 10^{-7}$	2,1
„	293	0,2940	$0,85 \times 10^{-7}$	1,8
Hopperups klaver	293	0,3670	$0,50 \times 10^{-8}$	0,4
Serradelle	293	0,3370	$0,15 \times 10^{-7}$	0,7
Lucerne	289	0,2950	$0,69 \times 10^{-7}$	0,3
„	291	0,3480	$1 \times 10^{-8}$	0,5
Roode klaver	289	0,3700	$0,37 \times 10^{-8}$	0,3
„	291	0,3390	$0,13 \times 10^{-7}$	0,4
Witte klaver	291	0,3420	$0,1 \times 10^{-7}$	0,8
Boekweit	289	0,2970	$0,66 \times 10^{-7}$	2,5
„	291	0,3670	$0,44 \times 10^{-7}$	2,0
Eng. raygras	289	0,2800	$0,14 \times 10^{-7}$	0,8
„	289	0,2850	$0,14 \times 10^{-7}$	1,1
Kamgras	291	0,2930	$0,83 \times 10^{-7}$	2,2
Beemdlangbloem	289	0,2800	$0,14 \times 10^{-7}$	1,0
Lupinen	293	0,1143	$1 \times 10^{-4}$	4,1
„	293	0,2130	$0,61 \times 10^{-6}$	4,5
Balsemien	289	0,1560	$0,19 \times 10^{-4}$	3,8
„	291	0,2270	$0,12 \times 10^{-5}$	4,1
„	296	0,1510	$0,26 \times 10^{-4}$	2,1

De werking der wortelafscheidings op de onoplosbare verbindingen in den bodem bedraagt derhalve evenveel als die van gewoon water. De conclusie, waartoe bovenstaande onderzoeking leidt is deze: de wortelafscheidings hebben geen oplossende werking op de onoplosbare bestanddeelen van den bodem; het zijn *geen* zuren.

Bij de Balsemien werd een concentratie der waterstof-ionen gelijk  $10^{-5}$  gevonden, wat beteekent dat in 1 L. oplossing aanwezig was  $10^{-5}$  gr. waterstof of  $\frac{1}{100}$  milligram; wordt nu in aanmerking genomen dat door een 60-tal kiemplanten deze concentratie bereikt is in 27 c.M<sup>3</sup> vloeistof, dan zouden voor 1 L. noodig zijn geweest ongeveer 2500 kiemplanten, die dan samen  $\frac{1}{100}$  mgr. waterstof-ionen zouden leveren. De waarde van een dergelijk



concentratie als oplossend agens springt onmiddellijk in het oog, daar de oplossing van de mineralen alleen door H-ionen tot stand komen kan.

De kwestie, dat de wortelafscheidingsen toch een zeker aantal CC  $\frac{1}{100}$  n. KOH neutraliseerden is gemakkelijk te begrijpen. Als indicator werd door mij evenals door andere onderzoekers gebezigd phenolphtaleïne. Uit de onderzoekingen van Salm blijkt dat phenolphtaleïne bij zijn overgangstint een concentratie aan waterstofionen bezit gelijkstaande met een waarde tusschen  $10^{-9}$  en  $10^{-10}$  dus 100 à 1000 maal kleiner dan die van water. Een oplossing van  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  heeft een concentratie van  $1,3 \times 10^{-9}$  bijna overeenkomende met die van phenolphtaleïne; een oplossing van gelijke hoeveelheden  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  heeft een H-ionen concentratie van  $1,5 \times 10^{-7}$ . Uit de onderzoekingen van Czapek is gebleken dat er in de wortelafscheiding phosphorzuur voorkomt, wat ook ik heb kunnen constateeren langs microchemischen weg. Het is derhalve waarschijnlijk volgens de gevonden waterstof-ionen-concentratie, dat er een mengsel van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  wordt afgescheiden. <sup>1)</sup> Hiermee is de neutralisatie door een base met phenolphtaleïne in overeenstemming. De base dient dan om de H-ionen van het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  te neutraliseeren.

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  is voor een klein deel, gedissocieerd in de ionen  $\overset{+}{\text{K}}$ ,  $\overset{+}{\text{H}}$  en  $\overset{-}{\text{HPO}}_4$ . Eén L. oplossing van  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  heeft een hoeveelheid van  $0,33 \times 10^{-1}$  gr. neutraliseerbare H-atomen; hiervan is  $9,3 \times 10^{-6}$  gr. als ionen aanwezig; de dissociatiegraad is dus  $\frac{9,3 \times 10^{-6}}{0,33 \times 10^{-1}} \times 100 = 3 \times 10^{-3} \%$ .

Was derhalve de geheele afscheiding der wortels  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dan zou de werking der H-ionen nog van geen betekenis kunnen zijn.

De feiten door Czapek gevonden met de indicatoren zijn met deze onderzoekingen in uitstekende overeenstemming. Lakmoes wordt door de wortelafscheiding blijvend zwak rood gekleurd, een feit waarop vorige onderzoekers

1) Wellicht worden er geen phosphaten afgescheiden, doch moet het voorkomen er van in de wortelafscheidingsen door belediging der haarwortels en door uittreden van den inhoud worden verklaard.

bijzonder gewezen hebben en waaruit verstrekkende conclusies getrokken werden. Volgens Salm is de H-ionen concentratie voor lakmoes en rosolzuur  $\pm 1 \times 10^{-7}$ , dus kleiner dan die van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , het moet dus zuur reageeren ten opzichte van lakmoes. Congorood, methyloranje en tropaeoline OO werden niet veranderd, wat duidelijk is, want deze indicatoren hebben een concentratie aan H-ionen van resp.  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  en  $1 \times 10^{-3}$ , derhalve veel grooter dan die van gewone wortelafscheidingen.

Het is thans nog de vraag kan de corrosie op marmer en fosphaatplaten door de H-ionen van het koolzuur eerder veroorzaakt zijn dan door die van de afgescheiden fosphaten.

Een verzadigde koolzuuroplossing bij  $15^\circ \text{C}$  heeft een concentratie aan waterstof-ionen van  $0,12 \times 10^{-3}$ .

De wortelharen zijn omhuld met een slijmige membraanlaag; het imbitiewater dezer laag is zeker zeer rijk aan koolzuur, zonder twijfel verzadigd en juist deze laag komt in innig contact met de vaste bodemdeeltjes. De concentratie der H-ionen is op deze plaats  $0,12 \times 10^{-3}$ , derhalve grooter dan die van alle andere wortelafscheidingen en dus zal de oplossende werking zoo goed als geheel door het koolzuur geschieden.

Gemakkelijk is de grootere concentratie aan H-ionen bij het koolzuur aan te toonen door een oplossing van kongorood, deze wordt mooi blauw. Dit bewijst, dat de concentratie grooter is dan die van de wortelafscheidingen, want volgens Czapek bleven deze met phenolphtaleïne onveranderd, iets wat ik eveneens kon constateeren.

De in den laatsten tijd verkondigde meening, dat behalve  $\text{CO}_2$  nog sterkere zuren afgescheiden worden, die een krachtige werking op onoplosbare mineralen zouden hebben, kan niet meer staande worden gehouden.

Behalve  $\text{CO}_2$  komen in elken bodem in meerdere of mindere mate humuszuren voor.

Hiervan werd de concentratie op de volgende wijze bepaald. In een kolfje van 50 cc werd 20 gram grond gebracht en aangevuld tot de streep; na omschudden werd 't kolfje in een kokend waterbad gedurende een half uur verwarmd, daarna afgekoeld, aangevuld, gefiltreerd en hierin de ionen concentratie bepaald.

De resultaten in de volgende tabel.

GRONDSOORT.	Abs. Temp.	Electr. kracht in Volts.	Conc. H-ionen.
Stijve, ondoorlatende klei.			
0—10 cM.	291	0,1274	$0,62 \times 10^{-4}$
10—20 „	291	0,1536	$0,2 \times 10^{-4}$
20—30 „	292	0,1600	$0,18 \times 10^{-4}$
30—40 „	293	0,2824	$0,14 \times 10^{-6}$
Lichte klei met uitstekend groeiende Haver, Wageningen.			
0—15 cM.	289	0,2623	$0,27 \times 10^{-6}$
15—30 „	289	0,2686	$0,54 \times 10^{-6}$
Vruchtb. lichte zandgrond, Wageningen.			
0—10 cM.	290	0,2064	$0,6 \times 10^{-5}$
10—20 „	290	0,2066	$0,6 \times 10^{-5}$
20—30 „	290	0,2140	$0,2 \times 10^{-5}$
30—40 „	290	0,2200	$0,16 \times 10^{-5}$
Vruchtb. ontgonnen dalgrond, Stadskanaal.			
0—15 cM.	293	0,2680	$0,36 \times 10^{-6}$
15—30 „	293	0,1400	$0,38 \times 10^{-4}$
Weide op Veengrond. Veenendaal.			
0—15 cM.	293	0,1312	$0,55 \times 10^{-4}$
15—30 „	293	0,1278	$0,63 \times 10^{-4}$
Stijve klei, IJpolder.			
0—15 cM.	293	0,2583	$0,35 \times 10^{-6}$
15—30 „	293	0,3223	$0,28 \times 10^{-7}$

De concentratie dezer waterstof-ionen is nu gemeten in een veel grootere verdunning dan ze in den grond voorkomt. De concentratie der H-ionen in het bodemwater kan uit de verdunde concentratie berekend worden b.v. bij den slecht doorlatenden grond werd in de eerste 10 cM. gevonden een concentratie van  $0,62 \times 10^{-4}$  H-ionen bij een geheele concentratie aan zuur van  $2,10 \times 10^{-3}$ .

De 20 gram aarde voor het onderzoek was aanwezig

in 50 cM.<sup>3</sup>; het volume der vloeistof bedroeg 42 cM.<sup>3</sup>. 20 cM.<sup>3</sup> der vloeistof werd geneutraliseerd door 4,2 cM.<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n KOH dus 42 cM.<sup>3</sup> door  $\frac{4,2 \times 42}{20} = 8,82$  cM.<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n KOH.

De grond had een watergehalte van 23,75%. Aangenomen dat al het zuur dat in de 50 cM.<sup>3</sup> water oploste ook in het water van den bodem aanwezig is, dan zou de maximale concentratie van het zuur kunnen berekend worden.

In  $\frac{20 \times 23,75}{100} = 4,75$  cM.<sup>3</sup> water was zooveel zuur

aanwezig dat 8,82 cc  $\frac{1}{100}$  n KOH werden geneutraliseerd, dus  $8,82 \times 10^{-2}$  mgr. neutraliseerbare waterstof, in 1000 cM.<sup>3</sup> derhalve  $\frac{8,82 \times 10^{-2}}{4,75} \times 1000$  mgr. of  $\frac{8,82 \times 10^{-2}}{4,75}$  gr. H. waaruit volgt dat de concentratie der H-atomen bedraagt  $1,86 \times 10^{-2}$  d. w. z. de H atomen voorkomende in de niet gedissocieerde moleculen vermeerderd met de vrije waterstof-ionen.

Voor de verdunde oplossing geldt de betrekking

$$\frac{C_{\text{H-ionen}} \times C_{\text{zuur-ionen}}}{C_{\text{zuur-moleculen}}} = k$$

de concentratie der H-ionen was in dit geval  $= 0,62 \times 10^{-4}$ ; van de moleculen  $(2,10 - 0,062) \times 10^{-3} = 2,038 \times 10^{-3}$ . De evenwichtsconstante is dus:

$$k = \frac{(0,62 \times 10^{-4})^2}{2,038 \times 10^{-3}} = 1,8862 \times 10^{-6}$$

Door middel van deze constante is de concentratie der H-ionen in het bodemvocht te bereken.

Door titratie en berekening werd gevonden dat in een L. bodemvocht aanwezig was  $1,86 \times 10^{-2}$  gr. H-atomen, die vervangbaar waren, derhalve is 1 gram verplaatsbare water-

stof aanwezig in  $\frac{1}{1,86 \times 10^{-2}} = 53,8$  L. Volgens de Ostwaldsche verdunningswet is bij aanwezigheid van 1 gram-molecule per VL. en een dissociatie van het n<sup>de</sup> deel er van

$$\frac{n^2}{(1-n)53,8} = 1,8862 \times 10^{-6} \text{ waaruit volgt } n = 1,0076 \times 10^{-2}$$

In 53,8 L. is dus  $1,0076 \times 10^{-2}$  gramatomen H-ionen, dus per L.  $1,874 \times 10^{-4}$  gramatoom; bij gevolg de concentratie  $1,874 \times 10^{-4}$ . In verdunde oplossing bedroeg dit ruim  $0,62 \times 10^{-4}$ , bijgevolg is de H-ionen concentratie drie maal grooter geworden.

Voor het koolzuur kan een gelijksoortige berekening gemaakt worden.

Zooals reeds is opgemerkt is de concentratie van het koolzuur in het slijmachtige omhulsel waarmede de wortelharen bedekt zijn en waarmede de bodemdeeltjes in innig contact komen aan te nemen als een verzadigde oplossing. In een verzadigde  $\text{CO}_2$  oplossing is bij  $15^\circ \text{C}$  1,002 L. koolzuur, gereduceerd op  $0^\circ$  en 760 mM. opgelost, dus één gram-

molecule in  $\frac{44}{1,002 \times 1,97} = 22,3$  L.

De affiniteitsconstante van koolzuur  $= 3040 \times 10^{-10}$  dus  $\frac{n^2}{(1-n) 22,3} = 3040 \times 10^{-10}$  of  $n = 0,260 \times 10^{-2}$ .

Van het koolzuur in 1 L. verzadigde oplossing is dus aanwezig  $0,4485 \times 10^{-1} \times 0,260 \times 10^{-2} = 0,12 \times 10^{-3}$  gramatoom als H-ionen, dus ongeveer 2  $\times$  meer dan bij de zuren in den ondoordringbaren bodem.

Berekenen we op dezelfde wijs de H-ionen concentratie van het koolzuur dat in het bodemvocht aanwezig zou zijn, indien het geheel in evenwicht was met het koolzuur in de bodemlucht, dan zou gevonden zijn bij 4 %  $\text{CO}_2$  in de lucht een concentratie aan H-ionen van  $0,26 \times 10^{-4}$ ; bij 6 %,  $0,37 \times 10^{-4}$ , bij 8 %  $0,50 \times 10^{-4}$  bij 10 %  $0,61 \times 10^{-4}$ .

Door vergelijking van de waarden gevonden voor het koolzuur en de humuszuren met de zuren der wortelafscheidingsen blijkt, dat de ageerende stoffen in den bodem niet de wortelafscheidingsen doch de andere zuren zijn.

Volkomen juist zijn voorgaande berekeningen niet, daar door de oplossing der onoplosbare bestanddeelen, uit de zuren calciumzouten ontstaan, die, voor zooverre ze oplosbaar zijn door hun dissociatie die der zuren zullen terugdringen. Door de opname der wortels van de plantenvoedende stoffen verminderen deze dissociatie-belettende zouten weer, waardoor weer meer H-ionen kunnen optreden.

Het experimenteele bewijs van deze beschouwingen is op de volgende wijze getracht te geven. Met zuivere, geheel phosphorzuurvrije kwarts werd een glazen cylinder ter hoogte van 40 cM. gevuld. Aan den bodem van dezen cylinder is een tubus aangebracht, waarvan de afsluitende kurk voorzien is van een buis, die tot op den bodem van een tweede flesch reikt. Deze laatste is gevuld met dezelfde kwarts maar vermengd met onoplosbare phosphaten als thomasslakken, chemisch zuiver tricalcuimphosphaat, Algiersch phosphaat. Uit deze flesch voert een buis die aan de fleschkant van een wattenprop voorzien is, ten einde fijne phosphaatdeeltjes af te filtreeren, naar een derde flesch eveneens van onderen voorzien van een tubus. Als voedingsvloeistof diende een oplossing van 1 gr. kaliumnitraat,  $\frac{1}{2}$  gr. gips en  $\frac{1}{4}$  gr. Mg. sulfaat per L. Deze voedingsvloeistof werd in de flesch met bodemtubus gebracht. Aan de tubus zat een caoutchoucuis, die naar een pompje, gedreven door een Henrici heete luchtmotor, voerde; het pompje perste de vloeistof in een wijden glazen buis, die geheel gevuld was met watten. Uit deze buis werd het naar de met kwarts gevulde cylinders gevoerd. De wortels der planten, ontstaan uit de in de kwarts gelegde zaden, konden met geen phosphaat in contact komen en dus geen oplossende werking uitoefenen. Fig. I.

Door de voedingsoplossing werd koolzuur geleid waarna deze in de cylinders met kwarts gepompt werd. Na een uur of 10 werd in de verbindingsbuis tusschen de flesch met phosphaat en den kwartscylinder een kraan geopend, zoodat de opgepompte vloeistof 's nachts door het phosphaat in de voorraadsflesch kon terugvloeien. Den anderen morgen werd eerst koolzuur doorgeleid, daarna weer opgepompt in den cylinder met planten.

Ten einde de ontwikkeling van algen tegen te gaan werd alles zooveel mogelijk van het licht afgesloten.

Als plant werd haver gebezigd.

In het begin waren de thomasplanten achter, wat bleek veroorzaakt te worden door de alcalische reactie tengevolge van het oplossen van  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  uit de thomasslakken. Na eenige dagen meer  $\text{CO}_2$  doorgeleid te hebben, hield dit op.

De planten in de thomasslakken groeiden verder regelmatig; die in het tricalciumphosphaat ontwikkelden zich

minder, terwijl die met Algierschphosphaat vrij spoedig achterbleven, waarvan de oorzaak niet geheel opgehelderd kon worden. Later werd zwavelwaterstof gevonden, die ontstaan was door de organische stoffen, die nog in het Algierschphosphaat aanwezig waren. De planten werden 1 September geoogst en na droging gewogen.

		stroo + kaf	korrel.
I.	Thomasphosphaat (gr. hoeveelh.)	111.85 gr.	11.61 gr.
II.	„ (kl. „ )	106.16 „	12.23 „
III.	tricalc. phosph. (gr. „ )	39.55 „	4.— „
IV.	„ (kl. „ )	48.15 „	4.99 „
V.	Algierschphosph. (gr. „ )	1.2 „	0.07 „
VI.	„ (kl. „ )	3.15 „	0.25 „

Een pot zonder phosphorzuur leverde 0,89 gram stroo en geen korrel.

Het phosphorzuur van de verschillende planten bedroeg :

	In het stroo in mgr.	In de korrels in mgr.	In de wortels in mgr.
I.	242.6 „	110 „	68 „
II.	350.00 „	110 „	107 „
III.	50.00 „	29.7 „	22 „
IV.	58.00 „	37.6 „	22 „
V.	niet weegbaar		te gering
VI.	„ „		„

De wortels vormden een samengegroeide massa met het kwarts. Na volledige droging was zonder te groot verlies de scheiding vrij gemakkelijk.

De wortels werden ingeascht en dan het  $P_2O_5$  bepaald.

Vervolgens werd de nog aanwezige vloeistof ingedampt en hierin het phosphorzuur bepaald.

Vloeistof van N<sup>o</sup>.

I.	36	mgr.
II.	96	„
III.	45,5	„
IV.	23	„
V.	15	„
VI.	397	„

De geheele quantiteit phosphorzuur, die gevonden werd bedroeg dus:

I.	242,6	+	110	+	68	+	36	=	456	mgr.
II.	350	+	110	+	107	+	96	=	663	„
III.	50	+	29,7	+	22	+	45,5	=	147,2	„
IV.	58	+	37,6	+	22	+	23	=	150,6	„

Opmerkelijk is de groote hoeveelheid phosphorzuur in de vloeistof van pot VI. Hieruit blijkt tevens dat de slechte groei niet gelegen heeft aan te weinig phosphorzuur, doch meer aan andere omstandigheden. Zeker is het geconstateerde zwavelwaterstof de oorzaak. Dat pot V zooveel minder bevat is gemakkelijk te verklaren, doordat de planten van deze pot spoedig afstierven werd de pot aan zich zelf overgelaten en niet meer van versch water voorzien, zoodat geen verdere koolzuur inwerking kon plaats hebben.

Wordt het phosphorzuurgehalte van stroo en korrel berekend, dan worden de volgende getallen gevonden:

% $P_2O_5$ i/h. stroo	% $P_2O_5$ i/d. korrel.
I. 0,21	0,9
II. 0,32	0,9
III. 0,12	0,74
IV. 0,12	0,75

Van N<sup>o</sup>. 1 is het  $P_2O_5$  gehalte van het stroo zeker te laag, daar de oplossing der alkaliën, die voor goede verasching na verkoling werden geëxtraheerd en steeds wat  $P_2O_5$  bevatte, was verloren gegaan; zoodat het  $P_2O_5$  gehalte van N<sup>o</sup>. 1 hooger moest zijn.

De cijfers opgegeven voor het gehalte aan  $P_2O_5$  van stroo en korrel bij haver, bedragen resp. 0,3 en 0,7, zoodat er uit blijkt dat het phosphorzuurgehalte niet te gering was. Wel was de verhouding van korrel tot stroo wat abnormaal.

I.	verh. korrel tot stroo	1 : 9,6
II.	„ „ „ „	1 : 8,7
III.	„ „ „ „	1 : 9,9
IV.	„ „ „ „	1 : 9,6

Het is mogelijk dat de rijke stikstof- en kalivoeding, die gegeven werd, daarvan oorzaak is.



In ieder geval blijkt uit de cijfers dat het koolzuur zelfs in zeer verdunnen toestand in staat is zooveel  $P_2O_5$  uit de onoplosbare phosphaten in oplossing te brengen, dat er een goede oogst mede kan verkregen worden.

Bovenstaande onderzoekingen samenvattende kom ik tot de volgende conclusies.

1. In de wortelafscheidingen der hoogere planten komen geen zuren voor, in den zin zooals men het woord „zuur” gewoonlijk opvat.

2. De zure reactie op lakmoespapier wordt veroorzaakt door zure phosphaten.

3. De concentratie der waterstof-ionen is zóó gering, dat de oplossende werking er van niet veel meer bedraagt, dan die van water.

4. Het koolzuur en de humuszuren hebben een veel hoogere concentratie aan waterstof-ionen en dus ook een evenredig sterkere werking op onoplosbare verbindingen.

5. De vegetatieproeven toonden aan, dat met koolzuur in verdunnen toestand voldoende phosphorzuur in oplossing gebracht kan worden voor een volledige oogst.

Het scheikundig gedeelte van dit onderzoek werd grotendeels verricht door Mej. N. Nieuwland, assistente aan de Rijks Hoogere Land- Tuin- en Boschbouwschool, die ik gaarne hier mijn dank daarvoor betuig.

#### *Litteratuur.*

1) Fr. Czapek. Zur Lehre von den Wurzelaußscheidungen (Jahrb. f. Wiss. Botan. B. XXIX p. 324.) Molisch. Ueber Wurzelaußscheidungen und deren Einwirkungen auf organische Substanzen. (Sitzungsber. d. Wiener Akad. XCVI, I. p. 84.)

3) Prianischnikow. Ueber die Ausnutzung der Phosphorsäure der schwerlöslichen Phosphate durch höhere Pflanzen B. D. Bot. Gesellsch. XVIII, p. 411—416.

Prianischnikow. Zur Frage nach dem Wurzelaußscheidungen. B. D. Bot. G. XXII p. 184.

Sachs. Experimental Physiologie.

2) G. Kunze. Ueber Säureaußscheidung bei Wurzeln Jahrb. f. wiss. Bot. 1906, 357.

## BESCHRIJVING DER FIGUREN.

I. Stelt de inrichting voor het oppompen der voedingsvloeistof voor. In de meest rechts geplaatste flesch zit de voedingsvloeistof, van daar loopt de slang naar de pomp met motor, hiervan leidt een slang naar een groote reageer buis gevuld met watten waardoor de vloeistof nog eenmaal gefiltreerd wordt en van daar gaat ze naar de bovenzijde van den cilinder met de planten. Onder aan dien cilinder is de slang zichtbaar die leidt naar de middelste flesch met kwarts en fosphaat. Van uit deze flesch voert weer een buis naar den hals van de voorraadsflesch.

II. De planten in Thomasslaken; rechts met de dubbele hoeveelheid fosphaat.

III. De planten in tricalciumfosphaat; rechts met de dubbele hoeveelheid.

IV. De planten met Algiersch fosphaat; rechts weer met de dubbele hoeveelheid.

WAGENINGEN, Juli 1908.

---

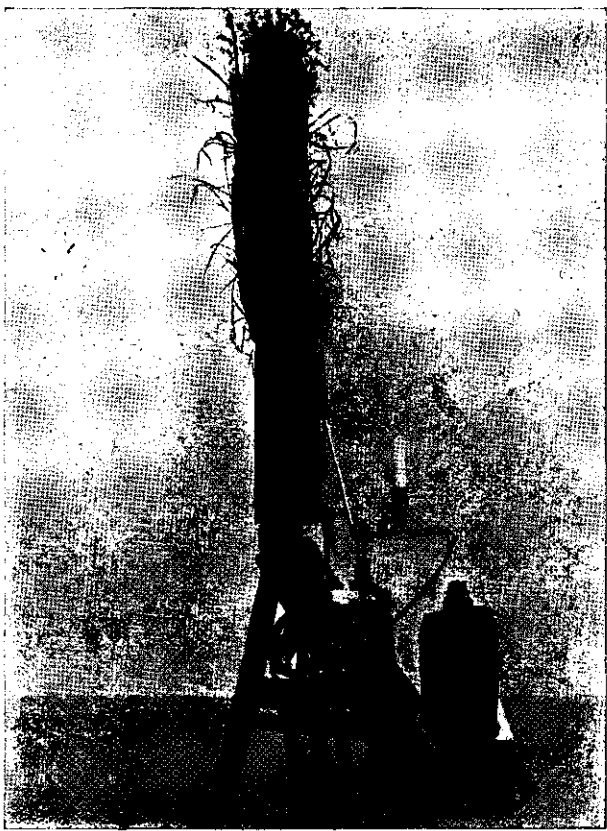


FIG. I.

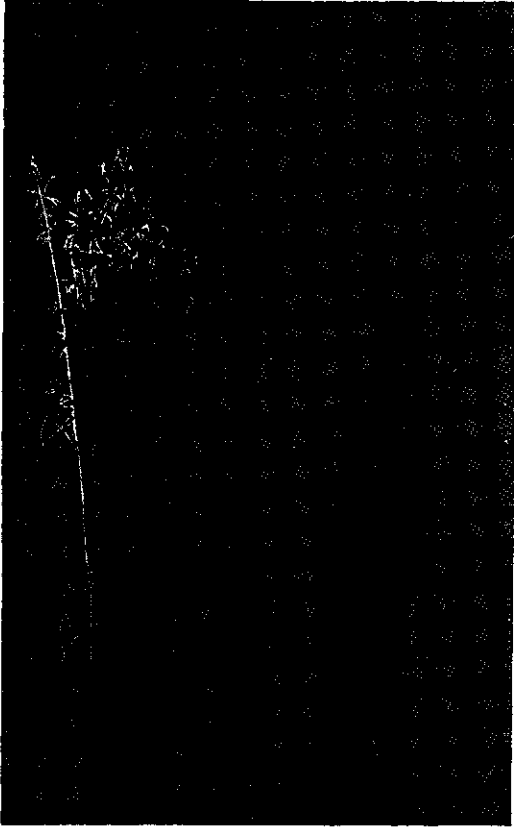


FIG. II.



FIG. III.

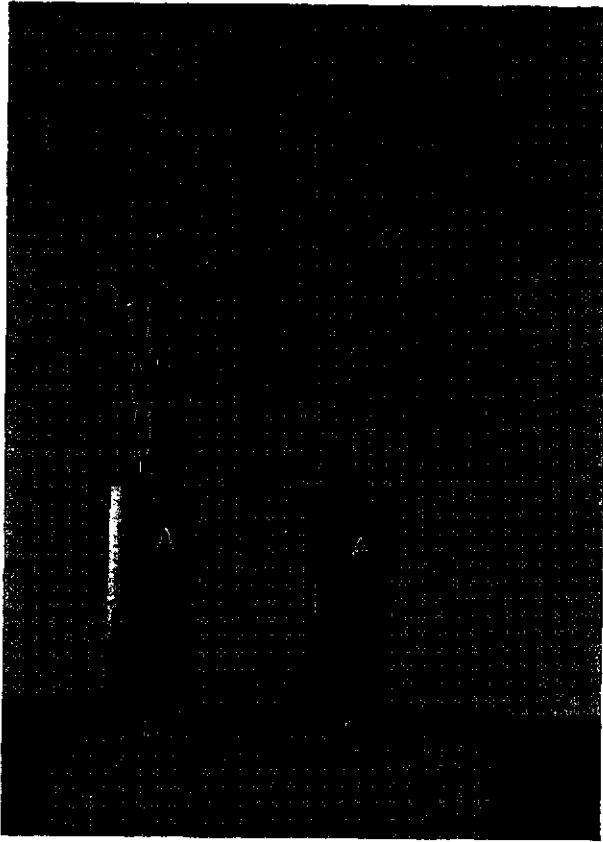


FIG. IV.