

BODEMKUNDIG INSTITUUT, GRONINGEN.

De potentiometrische methode ter bepaling van den zuurgraad van den grond (pH)

DOOR

DR. D. J. HISSINK en DR. JAC. VAN DER SPEK.

(Ingezonden 12 Juni, 1926).

Voor de bepaling van den zuurgraad van den grond ¹⁾ langs potentiometrischen weg wordt de grond vooraf òf met water òf met eene oplossing van kaliumchloride behandeld. Onder den zuurgraad van den grond zonder meer zal in het vervolg steeds de waterstofionenconcentratie worden verstaan, die verkregen wordt door behandeling van den grond met water. De waterstofionenconcentratie van de KCl-suspensies, resp van de KCl-filtraten blijft hier verder buiten beschouwing ²⁾.

Bij de bereiding van de waterige grondsuspensies doen zich direct de volgende vragen voor:

1. moet de grond in verschen of in luchtdrogen toestand worden gebruikt;
2. hoe groot moet de verdunning wezen, d. w. z. hoeveel gram grond en hoeveel cc. water moeten genomen worden;
3. hoe lang moet het water op den grond inwerken;
4. moet de suspensie zelve of het filtraat of wel het centrifugaat gemeten worden?

Eerst als deze vier punten zijn vastgesteld, kan tot de eigenlijke elektrometrische meting van de waterstofionenconcentratie worden overgegaan. Wij hebben den invloed van deze vier factoren op de pH bij verschillende gronden nagegaan. De resultaten van deze onderzoekingen zijn grootendeels in Deel A van de Verhandelingen van de Tweede Commissie van de Internationale Bodemkundige Vereeniging opgenomen ³⁾. Deze Commissie — de Commissie voor de studie van het scheikundig grondonderzoek — heeft van 2—6 April 1926 te Groningen vergaderd, ter bespreking van de punten: de zuurgraad en de adsorptie van den grond. Betreffende de methode ter bepaling van den zuurgraad werden enkele voorloopige besluiten genomen, maar Prof. Dr. EINAR BIHMANN en Dr. HARALD R. CHRISTENSEN uit

Kopenhagen namen op zich, dit vraagstuk nader te bestudeeren en aan de hand van de Groninger discussies eene internationale redactie voor de methode vast te stellen. Het is de bedoeling deze redactie in een Deel B van de Verhandelingen der Tweede Commissie te publiceeren en op het Eerste Bodemkundige Congres te Washington in 1927 te behandelen.

Onder deze omstandigheden meenen wij van eene uitvoerige publicatie van onze resultaten in de Nederlandsche taal te kunnen afzien. Aan hen, die hierin belang stellen, willen wij gaarne eene afdruk van onze verhandeling uit Deel A ter inzage doen toekomen. Wij bepalen ons hier tot het volgende.

Al onze pH's zijn gemeten met de chinhydron-elektrode van BILMANN. Het is ons gebleken, dat de potentiaal bij deze meting gedurende de eerste 6 à 10 minuten na het schudden na het grond suspensie met het chinhydron voortdurend verandert. Deze verandering was steeds in de zure richting en bedroeg totaal ongeveer 0,1 in de pH. Meten *onmiddellijk* na het schudden is dus niet wel mogelijk. Uit de mededeelingen van Prof. BILMANN (Groningen, 2 April 1926) bleek, dat toch zoo spoedig mogelijk na het toevoegen van het chinhydron gemeten moet worden. Op grond van het bovenstaande meten wij ongeveer 6 à 10 minuten na het toevoegen van het chinhydron; dit vindt plaats door de bepalingen in series van 5 te doen. Volgens BILMANN is het verder noodzakelijk, dat de platina-elektrode tijdens het meten geheel door den grond omgeven is en niet gedeeltelijk door grond en gedeeltelijk door heldere vloeistof. In dit laatste geval meet men twee verschillende potentialen en krijgt daardoor verkeerde uitkomsten. Bij onze werkwijze — meten van vrij dikke bodemsuspensies ongeveer 6 à 10 minuten na het schudden met het chinhydron — wordt deze fout niet gemaakt.

Bij onze metingen is het nu in de eerste plaats gebleken, dat de waterige grond suspensies altijd zuurder reageeren dan de filtraten en de centrifugaten ⁴⁾. Op grond van theoretische beschouwingen ⁵⁾ meenen we, dat de pH's van de suspensies meer met de werkelijke pH's van den grond in den natuurlijken toestand zullen overeenkomen dan de pH's van de centrifugaten of van de filtraten. Wij bepalen daarom steeds de pH's in de waterige grond suspensies.

Wij hebben verder gevonden, dat de tijd van inwerking van het water op den grond van invloed op de verkregen pH is (peptisatie van de grondkolloïden). Naargelang men het water langer laat inwerken, worden lagere pH's gevonden. Na ongeveer 20 uur zijn de waarden vrijwel constant. Wij laten het water daarom steeds gedurende ongeveer 20 uur op den grond inwerken, waarbij af en toe geschud wordt ⁶⁾.

Evenals andere onderzoekers hebben wij verder gevonden, dat de verdunning, d. i. de verhouding grond : water, van invloed op de pH-waarden is. Hier volgen de resultaten van een onderzoek op dit punt met een zwaren kleigrond en eenige humusgronden.

1. *Zware kleigrond.* Van een humus- en CaCO_3 -vrijen, zwaren kleigrond (B 1458 met 83 % fractie I + II = klei en 17 % fractie III + IV = zand) werden afnemende hoeveelheden grond (van 20 gram luchtdroge grond — 0 gram) en 20 cc. uitgekookt, gedestilleerd water in de buisjes gebracht. Als we afzien van het zeer geringe vochtgehalte van den luchtdrogen grond bevat het eerste buisje dus per 100 cc. water 100 gram grond. De resultaten volgen hieronder.

| per 100 cc. H_2O grammen grond | pH gem. |
|---|--------------------|
| 100 | — 6,84 — 6,84 |
| 50 | 7,13 — 7,16 — 7,15 |
| 25 | 7,29 — 7,34 — 7,32 |
| 12,5 | 7,50 — 7,50 — 7,50 |
| > 6,25 | 7,60 — 7,63 — 7,62 |
| 3,13 | 7,49 — 7,44 — 7,47 |
| 1,60 | 7,37 — 7,31 — 7,34 |
| 0,80 | 7,11 — 7,18 — 7,14 |
| 0,40 | 7,05 — 6,92 — 7,0 |
| 0,20 | 6,75 — 6,82 — 6,8 |
| 0,0 | 6,2 |

Bij afnemende verdunning is er aanvankelijk een niet onaanzienlijke stijging van de pH van 6,84 tot 7,62, waarna de pH weer daalt tot die van het zuivere water. Volgens de te Groningen voorgestelde voorschriften (10 gr. grond + 25 cc. H_2O , dat is 40 gram grond per 100 cc. H_2O) zou de pH op ongeveer 7,22 gevonden zijn. De eerste suspensie (20 gram grond met 20 gram water) was vrij dik, doch nog zeer goed te meten. De metingen zijn steeds in duplo verricht. Bij de dikkere suspensies is de overeenstemming tusschen de parallelbepalingen steeds zeer goed; bij de groote verdunningen is de overeenstemming iets minder fraai.

Teekent men de resultaten grafisch, dan blijkt de waterstofionenconcentratie bij de dikste suspensie nog geen maximum bereikt te hebben. Dikkere suspensies kunnen evenwel moeilijk genomen worden ⁷⁾.

2. *Laagveen grond.* Van een laagveen grond B 1718 (50,0% humus op drogen grond) werden afdalende hoeveelheden grond met telkens 20 cc. uitgekookt, gedestilleerd water in de buisjes gebracht. Het eerste buisje bevatte 15 gram droge stof op 20 cc. H_2O , dat is dus 7,5 gram organische stof per 20 cc. H_2O of per 100 cc. water 37,5 gram organische stof. Hier vormde zich een dikke pap, die nauwelijks te schudden was, doch die zich nog uitstekend liet meten. Er zijn drie series onderzocht en wel: I na 5 uur roteeren; II na 24 uur (9 uur roteeren); III na 3 dagen (9 uur roteeren per dag). De meting vond altijd 6 à 10 minuten na het toevoegen van het chinhydrone plaats.

De resultaten volgen hieronder.

| Grammen humus per 100 cc. H ₂ O. | pH | | |
|--|------|------|------|
| | I | II | III |
| 37,5 | 4,40 | n.b. | 4,40 |
| 25,0 | 4,42 | 4,40 | 4,45 |
| 12,5 | 4,56 | 4,49 | 4,63 |
| 6,25 | 4,77 | 4,79 | 4,79 |
| 3,125 | 4,97 | 4,95 | 4,92 |
| 1,56 | 5,13 | 5,13 | 5,05 |

Ook hier gelden dezelfde opmerkingen als boven bij den kleigrond. De waterstofionenconcentratie bereikt hier evenwel bij ongeveer 25 gram humus per 100 cc. H₂O een maximum (pH dus een minimum). Door interpolatie laat zich uit de curve berekenen, dat de pH van 20 gram organische stof per 100 cc. H₂O ongeveer 4,5 is en van daaraf naar de dikkere suspensies nagenoeg niet meer stijgt.

3. *Oude dalgrond.* Ten slotte is een oude dalgrond onderzocht, B 2163, met 23,1 % humus ⁸⁾). Hiervan zijn twee series aangezet, resp. met uitgekookt, gedestilleerd water en niet uitgekookt, gedestilleerd water, dat de koolzuurspanning van de buitenlucht bezat. De

| Nummer. | Grammen organische stof per 100 cc. water. | Niet uitgekookt water. | Uitgekookt water. |
|---------|--|---------------------------|----------------------|
| 1 | 25,0 | 4,00 | 3,99 |
| 2 | 20,3 | 4,02 | 4,05 |
| 3 | 15,5 | 4,15 | 4,11 |
| 4 | 10,5 | 4,26 | 4,24 |
| 5 | 5,3 | 4,50 | 4,44 |
| 6 | 2,67 | 4,68 | 4,61 |
| 7 | 1,34 | 4,85 | 5,0 |
| 8 | 0,67 | } ongeveer 5,0 } | } ongeveer 5,0 |
| 9 | 0,33 | | |

luchtdroge grond bevatte 6,5 % water. In de tabel is het aantal grammen organische stof per 100 cc. H_2O opgegeven. De suspensie in het eerste buisje (25 gram luchtdroge grond met 20 cc. H_2O , dat is 25,0 gram organische stof per 100 cc. H_2O) was al zeer dik, maar toch nog goed te schudden. De bepalingen zijn in duplo verricht. De overeenstemming tusschen de duplo-bepalingen is bij de nummers 1, 2 en 3 zeer goed (grootste verschil 0,04 in de pH); bij de nummers 4, 5, 6 en 7 goed tot vrij goed (verschillen van 0,03 tot 0,13); bij de nummers 8 en 9 minder goed (grootste verschil 5,28 — 4,80, gem. 5,04). Deze verdunde suspensies waren ook moeilijk nauwkeurig te meten.

Ook hier daalt de pH, naarmate de suspensie dikker wordt en wordt eveneens van af ongeveer 20 gram organische stof per 100 cc. H_2O een maximum waterstofionenconcentratie bereikt (minimum pH van ongeveer 4,0). Volgens de te Groningen voorgestelde voorschriften (10 gram luchtdroge grond met 25 cc. water, d. i. in dit geval 8,4 gram organische stof per 100 cc. water) zou een pH van ongeveer 4,32 — 4,35 gevonden zijn. Opmerkelijk is, dat de pH's van de uitgekookte serie over het algemeen iets zuurder zijn dan die van de niet-uitgekookte serie.

Zooals uit het bovenstaande blijkt, is de factor: verhouding grond tot water van vrij veel invloed op de pH-cijfers. Naar onze meening zou het aanbeveling verdienen bij alle gronden voor te schrijven, een zoo dik mogelijke suspensie te nemen ⁹⁾. Men benadert dan zooveel mogelijk de pH in den natuurlijken grond. Bovendien heeft dit voorschrift dit voordeel, dat de pH-lijn hier vrij horizontaal gaat loopen, zoodat vrij groote verschillen in de verhouding grond : water slechts kleine verschillen in de pH geven. Bovendien kloppen de duplobepalingen hier uitstekend.

Versche grond en luchtdroge grond. Betreffende den invloed van het drogen van den grond aan de lucht bij kamertemperatuur op de pH hebben wij de volgende onderzoekingen verricht met een tweetal laagveengronden en een tweetal oude dalgronden ¹⁰⁾. Van deze gronden werd resp. 7,5 gram, 10 gram en 15 gram grond in verschen toestand (onmiddellijk na de monsterneming) in de buisjes gebracht en 25 cc. water bijgevoegd. Dit is de serie „grond in verschen toestand”. De rest van het grondmonster werd op de gewone wijze aan de lucht gedroogd en in luchtdrogen toestand onderzocht. Er werd beide keeren zooveel grond en water genomen, dat de overeenkomstige buisjes van iedere serie evenveel gram organische stof per 100 cc. H_2O bevatten. De gronden zijn na een vrij regenrijke periode bemonsterd; de gronden B 2161 en 2162 zijn niet scherp aan de lucht gedroogd. De pH-bepalingen zijn op de aangegeven wijze in duplo geschied (grond en water 20 uur in aanraking; daarna chinhydron toevoegen, schudden en na 6 à 10 minuten meten); de duplobepalingen klopten goed.

| | grammen organische stof per 100 cc. water. | pH in den verschen grond. | pH in den luchtdrogen grond. |
|---|---|---------------------------------|------------------------------------|
| B 2161 (humus op droge stof = 48,9% ; vochtgehalte versch = 54,2% en lucht- droog = 20,6%). | 5,8 | 5,45 | 5,35 |
| | 7,4 | 5,37 | 5,30 |
| | 10,1 | 5,29 | 5,22 |
| B 2162 (humus op droge stof = 46,6% ; vochtgehalte versch = 57,7% en lucht- droog = 26,8%). | 5,0 | 6,68 | 6,56 |
| | 6,4 | 6,66 | 6,50 |
| | 8,8 | 6,59 | 6,50 |
| B 2163 (humus op droge stof = 23,1% ; vochtgehalte versch = 29,6% en lucht- droog = 6,5 %). | 4,5 | 4,47 | 4,47 |
| | 5,8 | 4,35 | 4,35 |
| | 8,3 | 4,25 | 4,28 |
| B 2164 (humus op droge stof = 18,7% ; vochtgehalte versch = 27,4% en lucht- droog = 6,6 %). | 3,8 | 5,48 | 5,43 |
| | 4,9 | 5,38 | 5,35 |
| | 7,0 | 5,25 | 5,30 |

De pH's van de luchtdroge serie zijn bij de laagveengronden (B 2161 en 2162) iets zuurder dan die van de verse serie; het verschil neemt bij de dikkere suspensies iets af. Bij 2163 is er geen verschil; bij B 2164 een uiterst klein verschil. Bij de dikke suspensies van deze twee gronden is het verschil omgekeerd. Er valt dus eenigen invloed van het drogen aan de lucht in de zure richting op de pH te constateeren, doch de verschillen zijn gering en gedeeltelijk zelfs negatief.

Men moet er bij dit onderzoek wel om denken, den invloed van de verdunning uit te schakelen en bij de beide series evenveel gram droge stof, resp. organische stof per 100 cc. water te nemen. Dat de invloed van het watergehalte bij deze zeer vochtige, humusrijke gronden groot kan zijn, moge de volgende berekening bewijzen. Van B 2161 is 7,5 gram verse grond met 25 cc. water genomen en gevonden pH = 5,45. Had men nu ook 7,5 gram luchtdrogen grond met 25 gram water genomen, dat is 10,95 gram organische stof per 100 cc. water,

dan had men een $\text{pH} = 5,2$ ongeveer gevonden (berekend door extrapolatie van de serie „luchtdroog“, B 2161). En bij vergelijking van deze waarde met 5,45, zou men een vrij sterk zuurder worden bij het drogen aan de lucht geconstateerd hebben. Het verschil $5,45 - 5,2 = 0,25$ wordt echter grotendeels door het verschil in de verhouding grond : water veroorzaakt en is slechts voor een klein deel aan den invloed van het drogen toe te schrijven.

SAMENVATTING.

Het bovenstaande onderzoek heeft aangetoond, dat het noodzakelijk is, nauwkeurige voorschriften betreffende de vier op blz. 241 genoemde punten te geven. Doet men dit niet, dan kunnen ook bij de potentiometrische metingen vrij uiteenlopende pH-waarden verkregen worden. Ons komt het het beste voor de pH steeds in de waterige grondsuspensies te bepalen, het water ongeveer 20 uur op den grond te laten inwerken (peptisatie van de grondkolloïden) en geen bepaalde verhouding grond : water voor te schrijven, doch voor alle gronden een zoo dik mogelijke suspensie te maken. Door dit laatste wordt de natuurlijke toestand het dichtst benaderd; bovendien geven deze dikke suspensies de onderling best kloppende cijfers. Bij de potentiometrische bepaling van de pH gebruiken wij de BILMANN-elektrode, waarbij ongeveer 6 à 10 minuten na het schudden met het chinhydron gemeten wordt.

Op de Vergadering van de Tweede Commissie van de Internationale Bodemkundige Vereeniging, gehouden te Groningen van 2—6 April 1926, is besloten aan de HH. Prof. Dr. EINAR BILMANN en Dr. HARALD R. CHRISTENSEN te Kopenhagen te verzoeken eene nauwkeurige redactie van de potentiometrische methode ter bepaling van den zuurgraad van den grond vast te stellen. Deze redactie zal in de Verhandelingen van de Tweede Commissie, Deel B, worden opgenomen en op het Eerste Bodemkundige Congres der Vereeniging in 1927 te Washington behandeld worden.

Die Methode zur Bestimmung der Bodenazidität (pH).

Kurze Zusammenfassung.

Unter Hinweis auf unsern Bericht in den Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodemkundlichen Gesellschaft, Groningen, 1926, Teil A: „Die pH-Bestimmung des Bodens nach der BILMANN'schen Chinhydronmethode“, Seite 29—40, ist der Einfluss der Einwirkungszeit des Wassers auf den Boden bei der

Bereiding der Bodensuspension und des Filtrierens, resp. des Zentrifugierens dieser Suspension auf die pH-Werte kurz angegeben. An drei Böden wird weiter der ziemlich grosse Einfluss der Verdünnung (Verhältniss Boden : Wasser) auf die pH-Werte dargelegt. Das Trocknen an der Luft übt nur geringen Einfluss auf die pH-Werte von den vier untersuchten Humusböden aus. Auf Grund dieser Resultate wird empfohlen eine möglichst dicke Bodensuspension herzustellen, derselben nach ungefähr 20 Stunden (dann und wann umschütteln) Chinhydron zuzufügen, zu schütteln und 6 bis 10 Minuten nach dem Schütteln die pH zu messen.

NOTEN.

¹⁾ Betreffende den zuurgraad in het algemeen en den zuurgraad van den grond in het bijzonder, zie deze Verslagen, N^o. XXVII, blz. 133—145 en blz. 146—161. Verder ook: Het wezen van den zuurgraad van den grond door Dr. D. J. HISSINK en Dr. JAC. VAN DER SPEK, Chemisch Weekblad, Deel 22, blz. 500—501 (1925).

²⁾ Bij de pH-bepaling van de KCl-suspensies oefent de sterkte van de KCl-oplossing grooten invloed uit. Zie Groninger Verhandelingen, 1926, Deel A, blz. 35. Met een normaal KCl-oplossing werd bijv. gevonden pH = 5,41; met een 0,04 normaal KCl-oplossing een pH = 6,17, enz.

³⁾ „Die pH-Bestimmung des Bodens nach der BILMANN'schen Chinhydronmethode" von Dr. D. J. HISSINK und Dr. JAC. VAN DER SPEK, Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, Groningen 1926, Teil A, 29—40.

⁴⁾ Zie ook „Some remarks on the determination of the hydrogen ion concentration of the soil" by R. M. BARNETTE, Dr. D. J. HISSINK en Dr. JAC. VAN DER SPEK, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, (4) 5, 434—447 (1924).

⁵⁾ Zie de publicatie in noot 4 en *Chem. Weekblad* noot 1.

⁶⁾ Onze cijfers in Deel A, blz. 31 zijn voor het doel, waarvoor zij daar gegeven zijn, niet geheel te gebruiken, omdat het chinhydron er direct bijgevoegd is.

⁷⁾ BRADFIELD heeft bij een dergelijk onderzoek met een suspensie van kolloidale klei, waarmede hij zeer sterke concentraties kon bereiken, maximum-waarden voor de waterstofionenconcentratie gevonden. Zie „The effect of the concentration of colloidal clay upon its hydrogen ion concentration" by RICHARD BRADFIELD, The Journal of Physical Chemistry, Vol. XXVIII, pp. 170—175, February, 1924. BRADFIELD wijst er op, dat het verloop van deze klei-curve geheel analoog is met

het verloop van eene azijnzuur-curve; de maximale waarde van deze laatste ligt bij $\text{pH} =$ ongeveer 2,8; die van de klei-curve bij $\text{pH} =$ ongeveer 4,0.

⁸⁾ B 2163 is een monster van C_2 -veldje van ons proefveld te Sappemeer.

⁹⁾ In Deel A van de Groninger Verhandelingen, blz. 35, hebben wij reeds een voorstel in dien geest gedaan. Ook TERLIKOWSKI heeft op de vergadering te Groningen hetzelfde voorgesteld.

¹⁰⁾ De twee laagveengronden B 2161 en 2162 zijn genomen van een tweetal veldjes van ons proefveld-WIT; zij corresponderen met onze vroegere nummers B 1857 en B 1868. De twee oude dalgronden B 2163 en 2164 zijn resp. genomen van het C_2 - en D_3 -veldje van ons proefveld te Sappemeer.
