RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION VOOR DEN AKKER- EN WEIDEBOUW TE GRONINGEN.

(Afdeeling voor bodemkundig onderzoek).

Bijdragen tot de kennis van de adsorptie-verschijnselen in den bodem

DOOR

DR. D. J. HISSINK, *Groningen.*

(*Ingezonden* 5 *Juli* 1920).

VI. De methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen in den bodem en de beteekenis van deze basen voor de processen, die zich in den bodem afspelen.

HOOFDSTUK I.

HISTORISCH OVERZICHT.

Principe der methode.

§ 1. Over het wezen van de basen-adsorptie van den grond.

Een gedeelte van de basen (kalk, magnesia, kali, natron en ammonia), die in het klei-humus-complex A (1) van den bodem aanwezig kunnen zijn, komen daarin voor in den uitwisselbaren vorm. Dit feit is gemakkelijk te constateeren bij behandeling van den grond met een oplossing van een zout van één dier basen, bijv. met een oplossing van ammoniumchloride. Er vindt dan — in equivalente verhouding — een omwisseling plaats van kalk, magnesia, kali en natron uit den grond tegen ammonia uit de oplossing. Dit omwisselingsproces is omkeerbaar: NH_4-deeltjes uit de oplossing zijn in staat Ca-, Mg-, K- en Na-deeltjes uit den grond te verdrijven, maar op hun beurt verdrijven deze laatste weer NH_4-deeltjes uit den grond. Wanneer de evenwichtstoestand is ingetreden, bevinden zich zoowel in den grond als in de oplossing NH_4-, Ca-, Mg-, K- en Na-deeltjes. Oplossingen van $NaNO_3$, $CaSO_4$, enz. zullen op overeenkomstige wijze werken.

Zooals onderzoekingen, waarover in deze verhandeling mededeeling gedaan zal worden (blz. 156 en § 18), hebben aangetoond, komt de evenwichtstoestand bij dit uitwisselings-proces zeer snel tot stand.

2095935

Dit feit sluit in zich, dat het hier gaat om een reactie tusschen deeltjes uit de oplossing en zeer gemakkelijk te bereiken — dus aan de oppervlakte van de klei-humus-conglomeraten gelegen — deeltjes in den bodem. Wanneer het toch, hetzij geheel of gedeeltelijk, een 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. Allerlei verschijnselen (2) maken het verder waarschijnlijk, dat de deeltjes, die aan het uitwisselingsproces deelnemen, in den ionen-vorm voorkomen. We moeten ons dus voorstellen, dat op de grenslaag van de vaste phase — den bodem — en de vloeibare phase — de bodem-oplossing — uitwisselbare kationen voorkomen; m.a.w. de uitwisselbare kationen zijn adsorptief op de adsorbeerende bodemdeeltjes gebonden. Op grond van deze beschouwingen zijn de begrippen uitwisselbare kationen en adsorptief gebonden kationen als identiek te beschouwen (3).

Elders heb ik reeds uitvoerig uiteengezet (4), dat ik de oorzaak van de basenadsorptie in den grond zoek in chemische attractie, m.a.w. dat er zich scheikundige verbindingen vormen tusschen de geadsorbeerde basen (kalk, magnesia, kali, natron, ammonia) en de klei- en humuszuren in den grond. Het feit, dat alleen de moleculen in de grenslaag aan het tot stand komen van deze scheikundige verbindingen medewerken, stempelt dit proces tot een adsorptie-proces. Blijft de chemische verbinding tot de oppervlakte van de adsorbeerende klei-humusdeeltjes beperkt, dan is het verder duidelijk, dat — over het geheele deeltje genomen — geen verbindingen in eenvoudige stöchiometrische verhoudingen kunnen optreden, zooals we dat anders bij scheikundige verbindingen gewoon zijn. Dit verschil tusschen adsorptie-verbindingen en gewone scheikundige verbindingen zal echter meer en meer op den achtergrond treden, naarmate de adsorbeerende deeltjes kleiner zijn, m.a.w. naarmate het specifieke oppervlak van de deeltjes grooter wordt. En wanneer de deeltjes zóó klein worden, dat hunne afmetingen met die der moleculen te vergelijken zijn, dan gaat de adsorptieverbinding in een scheikundige 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 zouden dus adsorptie-verbindingen zijn, waarbij stöchiometrische verhoudingen optreden. Op deze wijze is de strijd tusschen GANS, STREMME, e. a. te beslechten (5). Ook in den grond komt deze overgang van adsorptie-verbinding tot scheikundige verbinding niet onwaarschijnlijk voor en wel bij sommige humusstoffen. Terwijl toch de kleideeltjes zeker geen kleinere dan kolloïdale afmetingen bezitten — de meeste kleideeltjes zijn zelfs grooter dan 0.1 μ — wijzen sommige onderzoekingen er op (6), dat humusstoffen in alle

graden van verdeeling (dispersiteit) optreden en dus ook in moleculair-disperse of gewone oplossing voorkomen.

Zooals in Hoofdstuk IV nader zal worden aangetoond is uit verschillende onderzoekingen (7) gebleken, dat zoowel het gehalte aan adsorptief gebonden kationen als de onderlinge verhouding, waarin deze kationen in het adsorbeerende bodemcomplex voorkomen, een groote rol in de physische en chemische en niet onmogelijk ook in de bacteriologische bodemprocessen spelen. Het is dus van groot belang het gehalte van den bodem aan adsorptief gebonden basen te leeren kennen. Alvorens de uitgewerkte methode te beschrijven, is het wel van belang na te gaan, welke methoden tot nu toe gevolgd worden en welke gebreken deze methoden aankleven.

§ 2. Verschillende methoden.

1. De methode-KNOP.

De methode-KNOP stelt zich niet ten doel het gehalte van den bodem aan adsorptief gebonden basen te bepalen, maar wil eene grootheid leeren kennen, die door KNOP het adsorptie-vermogen van den bodem genoemd is. Dat ik deze methode hier toch vermeld, komt, doordat de methode van PILLITZ zich aan de methode-KNOP aansluit.

De methode-KNOP komt in het kort op het volgende neer (8): 50 of 100 gram fijnaarde worden met 5 of 10 gram krijtpoeder ($CaCO_3$) en 100 of 200 cc NH_4Cl-oplossing, bevattende 1 gram NH_4Cl per 208 gr. water gemengd, gedurende 48 uur geregeld omgeschud en gefiltreerd. In het heldere filtraat wordt de stikstof bepaald. Het aantal verdwenen milligrammen stikstof per 100 gram grond wordt de adsorptie-coëfficient volgens KNOP genoemd.

Deze methode geeft aanleiding tot talrijke opmerkingen en wel in de eerste plaats tot deze, dat de methode-KNOP het adsorptievermogen van den bodem niet bepaalt. Om dit in te zien, zij er aan herinnerd, dat het adsorbeerende bodemcomplex niet alleen adsorptief gebonden basen bevat, doch dat het bovendien in staat is, nog meer basen te adsorbeeren; het adsorbeerende bodemcomplex is adsorptief onverzadigd (9). Ook bij den grond is onderscheid te maken tusschen de verdringende adsorptie en de gewone of vrije adsorptie, dat is tusschen de adsorptie onder uitwisseling en zonder uitwisseling (10). Onder het adsorptievermogen van den bodem kan nu niet anders verstaan worden dan de som van beide grootheden: de hoeveelheid van de reeds aanwezige adsorptief gebonden basen en de hoeveelheid basen, die de bodem — onder bepaalde omstandigheden — nog adsorptief binden kan En deze grootheid bepaalt KNOP niet.

KNOP stelde zich voor, dat de grond uit het NH_4Cl de NH_3

adsorbeert, waarbij HCl vrij zou komen. Om dit zoutzuur te binden wordt $CaCO_3$ toegevoegd. KNOP zag blijkbaar niet in, dat de verdwenen NH_4-ionen grootendeels en in verreweg de meeste gevallen nagenoeg geheel, tegen adsorptief gebonden kationen uitgewisseld worden. Het is duidelijk, dat bij de werkwijze-KNOP het eindpunt van de verdringende adsorptie niet bereikt wordt, te meer niet, waar KNOP eene vrij verdunde NH_4Cl-oplossing aanwendt.

De mogelijkheid bestaat verder, dat een gedeelte van de verdwenen NH_4-ionen door den bodem zonder uitwisseling, dus door vrije adsorptie gebonden is, bij welk proces zoutzuur vrijkomt. Een dergelijke omzetting is geconstateerd bij sterk onverzadigden hoogveenhumus en ook bij sterk onverzadigden kleigrond (11). Mogelijk veroorzaakt de bijmenging van wat koolzure kalk, dat het vrijkomende zoutzuur binden kan, eene verschuiving van den evenwichtstoestand, d.w.z. meerdere binding van NH_4-ionen. Bovendien werkt NH_4Cl op $CaCO_3$ in onder vorming van $(NH_4)_2CO_3$, waaruit vooral het onverzadigde humuscomplex ammoniak kan adsorbeeren. Zoo legt b.v. hoogveenhumus volgens KÖNIG (12) aanzienlijk meer ammoniak uit ammoniumcarbonaat dan uit ammoniumchloride vast. Vrije binding van NH_4 is dus niet buitengesloten.

De conclusie is, dat de methode-KNOP een slecht te definieeren grootheid bepaalt, die het adsorptie-vermogen van den onderzochten grond zeker niet weergeeft en dat hare resultaten ook niet onderling te vergelijken zijn. Dat deze methode het gehalte aan adsorptief gebonden basen niet leert kennen, is reeds opgemerkt.

II. De methode van PILLITZ.

PILLITZ (13) heeft in de methode-KNOP de volgende wijziging aangebracht. De grond wordt door PILLITZ met eene vrij sterke oplossing van NH_4Cl zóó lang uitgeloogd, totdat de vloeistof, die doorloopt, dezelfde samenstelling als de opgeschonken vloeistof bezit, waarna de uit het filtraat verdwenen en dus door den grond vastgelegde hoeveelheid ammoniak bepaald wordt. PILLITZ stelt zich voor, dat door de inwerking van NH_4Cl op de carbonaten in den grond ammoniak gevormd wordt en dat de grond deze ammoniak vastlegt. De grond zou, volgens PILLITZ, genoeg koolzure kalk bevatten, om het vrijkomende zoutzuur te binden, zoodat toevoeging van krijt onnoodig is. Door nu voldoende lang uit te loogen, tot de evenwichtstoestand ingetreden is, meent PILLITZ een „Aussättigungspunkt" te bereiken.

Het is duidelijk, dat PILLITZ zich niet bewust geweest is van de verdringende adsorptie, die bij behandeling van den grond met eene oplossing van ammoniumchloride in de eerste plaats optreedt en die hierop neerkomt, dat ammonium-ionen uit de oplossing tegen adsorptief gebonden kationen (Ca, Mg, K, Na) in den grond uitwisselen. De methode van PILLITZ bezit dezegoede zijde, dat het uitloogen wordt

voortgezet, totdat *alle* adsorptief in den grond gebonden kationen door NH_4-ionen vervangen zijn. Het is nu verder nog maar de vraag, of behalve de ammonium-ionen, die de grond door de verdringende adsorptie vastlegt, ook nog meer ammoniak uit de NH_4Cl-oplossing verdwijnt. De mogelijkheid hiertoe bestaat, indien de grond althans koolzure kalk bevat. In dat geval vormt zich door inwerking van NH_4Cl op $CaCO_3$ ammoniumcarbonaat, waaruit de grond ammoniak binden kan. Het lijkt mij echter niet waarschijnlijk, dat de grond zich op deze wijze met ammoniak verzadigt. En in dat geval geeft de hoeveelheid ammoniak, die uit de NH_4Cl-oplossing verdwijnt, niet het totaal adsorptie-vermogen van den grond weer, dat is de som van de verdringende adsorptie en de vrije adsorptie. Intusschen laat ik deze vraag hier verder open. Voor ons doel is het thans voldoende te constateeren, dat PILLITZ evenmin als KNOP de basen, die in den grond in den adsorptief gebonden vorm voorkomen, bepaalt.

III. Onderzoek van KELLNER.

Twaalf jaar na PILLITZ, in 1887, onderzocht KELLNER (14) eenige Japansche gronden volgens de methode-PILLITZ, die hij de „Methode zur Bestimmung der vollen Sättigungscapacität" noemt (blz. 350). Het onderzoek van KELLNER is eene schrede vooruit, in zooverre deze onderzoeker niet alleen de hoeveelheid ammoniak bepaalde, die de NH_4Cl-oplossing bij het uitloogen van den grond verloor, maar tevens naging — althans bij een enkelen grond — hoeveel Ca, Mg en K in oplossing verscheen. Bij het onderzochte monster vond KELLNER dan 0,30 pct. CaO, 0,11 pct. MgO en 0,06 pct. K_2O (blz. 369). KELLNER merkt reeds op, dat de grond slechts eene geringe hoeveelheid adsorptief gebonden kali bevat, wat des te meer opvalt, wanneer deze hoeveelheid met het gehalte aan in sterk zoutzuur oplosbare kali vergeleken wordt. De door KELLNER onderzochte grond bevat geen koolzure kalk. Ware dit wel het geval geweest, dan zou het door hem opgegeven gehalte aan adsorptief gebonden kalk te hoog geweest zijn, omdat het ammoniumchloride ook een gedeelte van de koolzure kalk in oplossing brengt.

Dat ook KELLNER nog geen juist begrip heeft, van de processen, die zich bij het adsorptieproces in den bodem afspelen en in het bijzonder niet van het verschil tusschen de verdringende en de vrije adsorptie, moge uit het volgende blijken (blz. 365). Bij eene poging om den grond „mit Kalk auszusättigen" bediende KELLNER zich van eene geconcentreerde oplossing van calciumchloride. „Dabei ergab sich aber, dass keine der von uns benützten Bodenarten Kalk zu binden vermochte". Het verwondert des te meer, dat KELLNER den grond met kalk poogt te verzadigen door behandeling met eene $CaCl_2$-oplossing, omdat hij (op blz. 364) den grond door behandeling met eene oplossing van kaliloog met kali verzadigd heeft.

IV. De methode Meijer

In lateren tijd is door Meijer (15) een onderzoek ingesteld naar het gehalte van den bodem aan werkzame kalkverbindingen. Meijer meent, dat de werkzame kalkverbindingen (koolzure kalk, zwavelzure kalk en gemakkelijk ontleedbare kiezelzure kalk) door digereeren met eene 10 pct. oplossing van ammoniumchloride in oplossing gebracht worden en baseert daarop de volgende methode: 25 gr. grond worden met 100 cc 10 pct. NH_4Cl-oplossing gedurende 3 uur op een waterbad bij 100° Celsius gedigereerd. Na afkoeling, aanvulling tot 250 cc en filtreeren, wordt in 25 cc (resp. meer) van het filtraat de kalk bepaald.

Door het gebruik van eene sterke NH_4Cl-oplossing (na aanvulling tot 250 cc is de sterkte van de oplossing nog 4 pct.) gaat vrijwel alle uitwisselbare kalk in oplossing. Toch kon ik vaststellen, dat de methode-Meijer voor gronden met een hoog gehalte aan uitwisselbare kalk te lage cijfers geeft. Het hoofdbezwaar tegen deze methode is echter, dat niet alleen de uitwisselbare kalk, maar ook een gedeelte van de koolzure kalk in oplossing gebracht wordt. Zelfs indien de grond minder dan 1 pct. $CaCO_3$ bevat, is het bedrag van de opgeloste koolzure kalk nog groot genoeg, om een niet onaanzienlijke fout te veroorzaken. Een correctie is ook niet aan te brengen, omdat onder de door Meijer voorgeschreven omstandigheden, niet alle koolzure kalk in oplossing gaat. Ten slotte heeft Meijer niet getracht de overige uitwisselbare basen te bepalen.

V. Onderzoekingen van Shorey, Freij en Hazen.

De onderzoekingen van deze drie Amerikanen (16) hebben ten doel de verschillende vormen, waarin de kalk in den bodem voorkomt, te scheiden. Zij onderscheiden de volgende groepen:

1°. $CaCO_3$, $CaSO_4$ en Ca-humaten;

2°. gemakkelijk ontleedbare Ca-silikaten;

3°. moeilijk ontleedbare Ca-silikaten;

Volgens Shorey c.s. lossen de kalkverbindingen van de 1e groep in koud 2% zoutzuur op, terwijl die van de 2e groep door 12 uur met warm 4% HCl te digereeren in oplossing zouden gaan en daarbij van de derde groep gescheiden worden. Ons interesseert deze methode alleen, omdat ze — als deze scheiding inderdaad op deze wijze tot stand komt — ons in staat zou stellen de kalkhumaten in den bodem afzonderlijk te bepalen. Zooals uit het vervolg blijken zal, is het mij gelukt carbonaten, adsorptief gebonden basen en zuuroplosbare basen van elkander te scheiden. De adsorptief gebonden basen zijn afkomstig uit het humus-complex en uit de kleisubstantie. Het ware wel van belang, indien nagegaan kon worden, hoe de adsorptief gebonden basen over het anorganische en het organische

adsorbeerende bodemcomplex verdeeld zijn. Dat de kleisubstantie geen kalk aan eene 2% zoutzuur oplossing zou afstaan, lijkt mij echter niet waarschijnlijk.

§ 3. Algemeene opmerkingen over de methode ter bepaling van de gehalten aan adsorptief gebonden basen.

Bij het zoeken naar eene methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen ligt het voor de hand gebruik te maken van de eigenschap van de adsorptief gebonden basen, om vlug tegen andere basen uit te wisselen. Aangezien dit proces omkeerbaar is en het voor de bepaling van alle uitwisselbare kationen noodig is, dat de omzetting geheel tot het einde toe verloopt, moet de gezochte methode noodwendig eene uitloogingsmethode zijn. Bij het uitloogen van den bodem — bijv. met eene NH_4Cl-oplossing — worden de Ca-,Mg-, K-en Na-ionen, die in oplossing gaan, verwijderd, zoodat zij de omzetting niet meer kunnen tegenwerken.

Tegen eene uitloogingsmethode is dit bezwaar geopperd, dat de geheele grondmassa niet altijd met de uitloogende vloeistof doordrenkt zou worden. De vloeistof zou zich bij voorkeur door bestaande kanalen heen bewegen en sommige gedeelten onuitgeloogd laten (17). Loogt men den grond echter niet uit, d. w. z. worden de uitgewisselde kationen niet verwijderd, dan vindt geen volkomen uitwisseling plaats, ook al gebruikt men geconcentreerde oplossingen, zooals MEIJER deed. Er zit dus niets anders op, dan den grond met de oplossing uit te loogen. Aan het bovengeopperde bezwaar heb ik op de volgende wijze trachten tegemoet te komen. In de eerste plaats wordt de grond vooraf goed fijngemaakt. Bij de onderzochte kleigronden en humushoudende zandgronden werd steeds een voldoend fijn materiaal verkregen. Ik kan me voorstellen, dat zuivere veengronden, na drogen, het best fijngemalen worden, doch op dit punt heb ik nog geen ondervinding. Ik breng dan den fijngemaakten grond in een bekerglas samen met de kokende uitloogingsvloeistof. Aanvankelijk liet ik beide gedurende ongeveer een drietal uren onder geregeld omschudden met elkander in aanraking. In de meeste gevallen is de grond dan — voor zoover ik dat kon nagaan — geheel met de uitloogingsvloeistof doordrenkt; de bodemgels zijn in de gelegenheid gesteld op te zwellen, zoodat alle deeltjes met de uitloogingsvloeistof in aanraking zijn. Nà bezinken decanteer ik de bovenstaande vloeistof door een filter en breng vervolgens den grond kwantitatief op het filter, waarna verder met de koude uitloogingsvloeistof wordt uitgeloogd. Ik heb verschillende gronden na beëindiging van de uitlooging opnieuw in een bekerglas gebracht, goed omgeroerd en het proces herhaald, maar steeds bleek mij, dat de eindtoestand bereikt was. Op de beschreven wijze wordt het gevaar, dat niet de geheele grondmassa met de uitloogingsvloeistof in aan-

raking komt, omzeild Bij enkele humushoudende zandgronden heb ik opgemerkt, dat de al te sterk aan de lucht ingedroogde organische stof het water niet zoo gemakkelijk weer opneemt. Het is voor het onderzoek beter, in dat geval zooveel mogelijk den oorspronkelijken grond te gebruiken, of dezen althans niet sterker in te drogen, dan voor de bemonstering bepaald noodzakelijk is. Men dient hierbij tevens te bedenken, dat juist het drogen van de humushoudende zandgronden tot ontmenging van de zandfractie en de organische stof aanleiding geeft, zooals in Hoofdstuk V zal blijken. Om aan deze bezwaren zooveel mogelijk tegemoet te komen heb ik de methode zóódanig gewijzigd, dat ik den grond met de uitloogingsvloeistof tot den volgenden dag laat staan. Men kan daarbij de eerste uren op een waterbad digereeren, maar bepaald noodig komt mij dit niet voor.

Het doel van de gezochte methode is de basen te bepalen, die zich op de oppervlakte van de adsorbeerende gronddeeltjes bevinden. Behalve deze adsorptief gebonden basen bevatten de gronden echter soms nog kalk, magnesia, kali en natron in den vorm van in het grondwater opgeloste zouten (b.v. de kweldergronden) en verder in water onoplosbare carbonaten (koolzure kalk), terwijl in alle gronden naast de basen, die op de oppervlakte van de gronddeeltjes in adsorptief gebonden vorm aanwezig zijn, ook nog basen in het inwendige van deze gronddeeltjes voorkomen. Deze laatste worden door behandeling van den grond met zuren van verschillende sterkte in oplossing gebracht en zullen we kortheidshalve de zuur-oplosbare basen noemen. Het is duidelijk, dat het gehalte aan adsorptief gebonden basen ten koste van de zuur-oplosbare basen stijgt, naarmate het specifieke bodemoppervlak grooter wordt; anders gezegd, naarmate de gronddeeltjes kleiner worden en dit geldt zoowel voor de minerale als voor de organische gronddeeltjes. De verhouding van de adsorptief gebonden basen tot de zuur-oplosbare basen zal in grove veldspaatkorrels eene andere zijn dan in fijne kleideeltjes. En ditzelfde verschil valt op te merken tusschen de versche organische stoffen (takjes, wortels, stengels, bladeren) en de organische stoffen, nadat zij het ontledingsproces hebben doorgemaakt, dat men humificatie noemt, nadat ze dus gehumificeerd zijn. Ik vestig reeds thans de aandacht er op, dat de onderlinge vergelijking van de adsorptief gebonden en de zuur-oplosbare basen misschien in de toekomst een middel aan de hand kan doen, om den verweeringsgraad, zoowel van de minerale als van de organische bodembestanddeelen, althans eenigszins onder cijfers te brengen.

De gezochte methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen moet dus in staat zijn de volgende vier groepen van verbindingen van elkander te scheiden:

1°. in het bodemwater opgeloste zouten;

2°. in water onoplosbare carbonaten;

3°. adsorptief gebonden basen;

4°. zuur-oplosbare basen.

Ik zonder nu voorloopig de in water oplosbare zouten, die in de normale cultuurgronden in ons humied klimaat niet voorkomen, uit. In dit verband wil ik alleen mededeelen, dat ik nog bezig ben met het onderzoek van eenige slibafzettingen, die met zeewater gedrenkt zijn. Ook kweldergronden bevatten een niet te verwaarloozen hoeveelheid zouten. De in water nagenoeg onoplosbare carbonaten, die in den grond voorkomen, kunnen zijn koolzure kalk en magnesia. Zooals bekend is, zijn deze carbonaten in NaCl- en KCl-houdende oplossingen beter oplosbaar dan in water en vooral ammoniumchloride oefent een gunstigen invloed op de oplosbaarheid van $CaCO_3$ uit (18). De uitloogingsvloeistof zal dus een gedeelte van de kalk van de koolzure kalk mede in oplossing brengen. In Hoofdstuk II zal worden aangegeven, op welke wijze de van de koolzure kalk (magnesia) afkomstige hoeveelheid kalk (magnesia) te bepalen is. Er blijft nu nog de beantwoording van deze twee vragen over:

1) hoeveel uitloogingsvloeistof moet worden aangewend, om de adsorptief gebonden basen in oplossing te brengen — en

2) brengt deze hoeveelheid uitloogingsvloeistof alleen adsorptief gebonden basen in oplossing of tast zij ook de zuur-oplosbare basen in meerdere of mindere mate aan?

Ik heb deze vragen trachten te beantwoorden door na te gaan, of en wanneer de uitlooging van den grond een eindpunt bereikt en uit het feit, dat dit inderdaad praktisch al vrij spoedig het geval bleek te zijn, heb ik de conclusie getrokken, dat alle uitwisselbare basen uitgeloogd worden en dat de zuur-oplosbare basen daarbij niet of althans nagenoeg niet worden aangetast.

Men kan nu nog de opmerking maken, dat het verdringen van de adsorptief gebonden basen een proces is, dat zich aan de oppervlakte van de gronddeeltjes afspeelt en dus met groote snelheid verloopen moet. Ook dit punt heb ik onder de oogen gezien en ik heb daarbij het volgende geconstateerd. Bij behandeling van gronden, die geen in water oplosbare zouten en geen $CaCO_3$ bevatten, gedurende slechts enkele minuten met eene normaaloplossing van NaCl ging reeds het grootste gedeelte van de kalk in oplossing, die onder de omstandigheden van de proef totaal in oplossing kon gaan. Ik meen dus gerechtigd te zijn tot de gevolgtrekking dat practisch *alleen* de adsorptief gebonden basen en *niet* de zuur-oplosbare basen bij het uitloogen in oplossing gaan.

In Hoofdstuk II wordt de methode uitvoerig voor de kleigronden uitgewerkt, terwijl Hoofdstuk V de resultaten, verkregen bij het onderzoek van eenige humushoudende zandgronden, bevat.

Hoofdstuk II.

METHODE TER BEPALING VAN DE ADSORPTIEF GEBONDEN BASEN IN KLEIGRONDEN.

§ 4. Scheiding van adsorptief gebonden en zuur-oplosbare basen in kleigronden, die geen in water oplosbare zouten en geen carbonaten bevatten.

I. Een uitnemend materiaal voor het eerste gedeelte van het onderzoek leverde eene collectie zware Utrechtsche kleigronden B 333 t/m. B 344, afkomstig van de aldaar aangelegde Rijksproefvelden. Het zijn oude kleigronden, vrij van in water oplosbare zouten en van koolzure kalk. De gronden werden op het laboratorium aan de lucht gedroogd, in een mortier voorzichtig fijngestampt en door een zeef van 2 m.M. gezeefd.

10 gram van deze gronden werden op de aangegeven wijze (zie blz. 150) in bekerglazen met warme normaal-oplossingen van KCl en NH_4Cl goed geschud, nà eenige uren staan gedecanteerd, waarnà de grond kwantitatief op het filter gebracht werd en verder met de koude uitloogingsvloeistof werd uitgeloogd. Bij het filtreeren loopt de vloeistof gewoonlijk in het begin iets troebel door; door opnieuw te filtreeren, wordt het filtraat ten slotte vrijwel volkomen helder. Ik ving de 1e en 2e kwart liter afzonderlijk op en bepaalde in beide op de gebruikelijke wijze de kalk.

Het is nu mogelijk, dat de uitloogingsvloeistof niet alleen de adsorptief gebonden basen, die zich aan de oppervlakte van de grond-deeltjes bevinden, uitwisselt, doch ook dieper in het binnenste van de deeltjes doordringt en daar wat we de zuur-oplosbare basen genoemd hebben, gedeeltelijk in oplossing brengt. Het eerste proces verloopt zeer snel, het tweede zeer langzaam. Vindt enkel het eerste proces plaats, dan moet al spoedig een eindpunt bereikt worden, waarbij geen basen meer in het filtraat verschijnen. Hebben beide processen plaats, dan zullen bij voortgezette uitlooging steeds nieuwe, zij het dan ook kleine hoeveelheden basen in oplossing gaan.

Ook met den volgenden factor moet rekening gehouden worden. De uitwisseling van de adsorptief gebonden basen, die zich op de oppervlakte van de deeltjes bevinden, vindt onmiddellijk plaats, zoo spoedig deze deeltjes door de uitloogingsvloeistof omspoeld worden. De afzonderlijke deeltjes bakken evenwel bij het uitdrogen van den grond altijd min of meer tot conglomeraten samen, die moeilijk uiteenvallen (19). Het doel van de vóórbehandeling in de bekerglazen met de warme uitloogingsvloeistof is dan ook hoofdzakelijk om deze conglomeraten los te krijgen. Vindt dit evenwel niet in voldoende mate plaats, dan zal de uitloogingsvloeistof ook nog tijdens het uitloogen tusschen de aaneengepakte deeltjes in-

dringen en langzamerhand nieuwe oppervlakken en dus ook nieuwe hoeveelheden adsorptief gebonden basen bereiken. Onder deze omstandigheden zal het uitwisselingsproces zeer lang kunnen duren en het eindpunt eerst nà uitloogen met groote hoeveelheden vloeistof bereikt worden.

Het voornaamste resultaat van dit eerste onderzoek was nu, dat in de tweede kwart liter geen of hoogstens slechts sporen kalk werden aangetroffen. Geen van beide geopperde mogelijkheden deed zich voor. Hieruit volgt, dat het uitloogen van de onderzochte kleigronden met normaal-oplossingen van KCl en NH_4Cl alle adsorptief gebonden kalk in oplossing brengt, doch ook niet meer. De begrippen uitwisselbare kalk en adsorptief gebonden kalk zijn voor deze kleigronden identiek. Door uitloogen met oplossingen van KCl en NH_4Cl is een scheiding tusschen adsorptief gebonden of uitwisselbare kalk en zuur-oplosbare kalk inderdaad tot stand te brengen.

In dit resultaat ligt tevens opgesloten, dat er geen verschil bestaan mag tusschen de hoeveelheden kalk, die bij behandeling met KCl en NH_4Cl in oplossing gaan, wat ook niet het geval bleek te zijn. Ik voeg hier nog aan toe, dat alle onderzochte Utrechtsche kleigronden rijk aan adsorptief gebonden kalk waren (gem. 0,9 pct. CaO).

II. Het onderzoek werd voortgezet met een zwaren kleigrond (B 65), afkomstig uit Zuid-Holland (ondergrond van een kattekleiprofiel te Hazerswoude, zie tabel 8). Omdat grond in vele gevallen nogal een vrij heterogene massa vormt, werd in het vervolg steeds 25 gram afgewogen. 25 gram van dezen grond werden op de voorgeschreven wijze met eene normaal-oplossing van NaCl uitgeloogd, waarbij telkens een halve liter afzonderlijk werd opgevangen. Het gehalte aan CaO bedroeg op luchtdrogen grond (vochtgehalte 4.9 pct.):

	1e	2e	3e	4e	halve liter.
B 65	0,68	0,04	nihil	nihil	pct. CaO.

Verder bevat deze grond nog 0,32 pct. zuur-oplosbare CaO. Ook keukenzout is dus in staat alle adsorptief gebonden kalk uit te wisselen. Of dit misschien wat langzamer gaat dan met KCl en met NH_4Cl is uit dit onderzoek, waarbij 25 gram grond in bewerking genomen zijn, nog niet af te leiden. Uit andere onderzoekingen is evenwel gebleken, dat 240 cc normaal NaCl uit 10 gram zwaren kleigrond niet alle uitwisselbare kalk uitwisselt. Het verdringend vermogen van de Na-ionen is dus geringer dan dat van de K- en NH_4-ionen. Dat de Na-ionen zwakker gebonden worden dan de overige kationen, heb ik reeds in een vroegere publicatie medegedeeld (20).

III. Het volgende onderzoek kan de boven getrokken conclusies bevestigen en toont tevens aan, dat bij het uitloogen van de onderzochte gronden met normaal-oplossingen van NH_4Cl alleen adsorptief gebonden magnesia in oplossing gaat. In zoutzuur-oplosbare magnesiaverbindingen, die in groote hoeveelheden aanwezig zijn, worden hierbij niet aangetast. Het onderzoek vond plaats met de volgende gronden:

1. een ouden Groninger kleigrond (B 143 I);
2. denzelfden grond, door herhaald uitloogen met koolzuurhoudend water van een gedeelte van zijn basen bevrijd (B 143 III);
3. denzelfden grond, waarin door herhaald uitloogen met eene oplossing van NH_4Cl de uitwisselbare basen zooveel mogelijk door NH_4-ionen vervangen waren (B 143 IV);
4. den reeds genoemden kleigrond uit Hazerswoude (B 65);
5. een Indischen zandgrond (B 280).

25 gram van deze gronden werden op de aangegeven wijze met eene normaal-oplossing van ammoniumchloride uitgeloogd. Elke kwart liter werd afzonderlijk opgevangen en op de volgende wijze onderzocht. 200 cc werden in platinaschalen ingedampt, het ammoniumchloride door zacht gloeien zooveel mogelijk verwijderd en de sporen kiezelzuur afgescheiden, waarnà kalk en magnesia op de gebruikelijke wijze bepaald werden. De resultaten zijn in tabel 1 opgenomen.

Kalk. De kalkcijfers bevestigen de hierboven getrokken conclusies. Bij vergelijking van deze cijfers met die van het eerste onderzoek (Utrechtsche gronden B 333 tot en met B 344), waarbij reeds in de 2e kwart-liter geen of slechts sporen kalk gevonden werd, moet

Tabel 1.

Grondmonster nº B.		143 I.	143 III.	143 IV.	65	280
Gehalten aan kalk (CaO) in procenten.						
1e	kwart liter.	0,31	0,23	0,03	0,67	0,03
2e		0,02	0,006	n.	0,05	n.
3e		0,015	n.	n.	0,016	n.
4e		sp.	n.	n.	sp.	n.
Totaal . . .		0,345	0,236	0,03	0,736	0,03
Gehalten aan magnesia (MgO) in procenten.						
1e	kwart liter.	0,11	0,06	n.	0,07	n.
2e		0,004	0,004	n.	0,004	n.
3e		sp.	n.	n.	n.	n.
4e		n.	n.	n.	n.	n.
Totaal . . .		0,114	0,064	nihil.	0,074	nihil.

sp. = sporen; n. = nihil.

men bedenken, dat bij het in tabel 1 vermelde onderzoek telkens 25 gram grond uitgeloogd werden. Zelfs bij aanwezigheid van vrij groote hoeveelheden uitwisselbare kalk blijkt al deze kalk door een halve liter normaal-NH_4Cl uitgeloogd te worden.

Verder vestig ik de aandacht er op, dat B 65 evenveel kalk geeft bij extractie met NH_4Cl (0,736 pct.) als met NaCl (0,72 pct.). Alleen extraheert het NH_4Cl iets vlugger. In de 1e halve liter NaCl lost 0,68 pct., in de 1e halve liter NH_4Cl 0,72 pct. kalk op.

Magnesia. Alle onderzochte gronden geven nà het uitloogen met NH_4Cl bij koken met zoutzuur nog aanzienlijke hoeveelheden magnesia. Bij B 65 is dit bedrag bepaald op 1,32 pct. MgO. In verband met de resultaten van de bovenstaande tabel volgt uit dit feit, dat de in de onderzochte gronden aanwezige adsorptief gebonden magnesia door uitloogen met een NH_4Cl-oplossing van de in zoutzuuroplosbare magnesia te scheiden is. Verder vestig ik de aandacht op het geringe gehalte aan adsorptief gebonden magnesia, wat des te meer opvalt in vergelijking met de hooge gehalten aan zuur-oplosbare magnesia (zie ook tabel 10). Tenslotte blijkt de eerste kwart liter praktisch reeds alle adsorptief gebonden magnesia uit de loogen; bedragen van 0.004 pct., zooals bij B 143 I en III en B 65 in de tweede kwart liter worden aangetroffen, zijn bijna niet meer te bepalen.

VI. In eenige gronden werden vervolgens de gehalten aan uitwisselbare magnesia door extractie met eene normaal-keukenzoutoplossing bepaald. De tweede halve liter bevatte nog slechts zeer geringe sporen magnesia.

Verder vond een onderzoek plaats naar de gehalten aan uitwisselbare kali en natron. Hiervoor is alleen ammoniumchloride te gebruiken. De bepaling van de uitwisselbare natron door uitloogen met een KCl-oplossing stuit op analytische moeilijkheden, aangezien in het filtraat sporen natron naast groote hoeveelheden kali bepaald moeten worden. Bij het extraheeren van 25 gram grond met eene normaaloplossing van ammoniumchloride gaan bij normale kleigronden zeer kleine hoeveelheden kali en natron in oplossing. Een kwart liter is in staat deze kleine hoeveelheden te extraheeren. Alleen wanneer het bizondere gronden betrof met vrij groote hoeveelheden uitwisselbare natron, moest tot een halve liter uitgeloogd worden.

V. *Snelheid van uitwisseling.* Voorloopig heeft dit onderzoek plaats gehad bij slechts één grondmonster B 53. Het is de kniklaag, gelegen op een diepte van 75 c.M.-100 c.M., van een in het jaar 1911 bemonsterd profiel in de Betuwe op de boerderij van den Heer H. O. Wijers te Heteren (zie voor verdere bizonderheden tabel 8 en 9 en tabel 13, alsmede § 10). Het monster bevat geen koolzure kalk. Bij behandeling met sterk zoutzuur (verweeringscomplex A) gaat 1 09 pct. CaO in oplossing. Het gehalte aan uitwisselbare kalk bedraagt 0.87 pct. Het is een zeer zware kleigrond met een gehalte van

ongeveer 82 pct. aan deeltjes kleiner dan 0,02 m.M. De opzet van het onderzoek is zeer eenvoudig. Een afgewogen hoeveelheid grond wordt met eene afgepipetteerde hoeveelheid bijv. van eene NaCl-oplossing gedurende zekeren tijd geschud; nà filtratie wordt de in oplossing gegane kalk bepaald. Natuurlijk moeten bij het schudden en filtreeren droge kolven, trechters en filters gebruikt worden. Men schudt nu gedurende opeenvolgende tijden en kan dan nagaan, nà hoeveel tijd de evenwichtstoestand, die zich bij dit proces tusschen de kationen in den grond en in de oplossing instelt, ingetreden is. De hoeveelheid kalk, die zich bij het bereiken van dezen evenwichtstoestand in oplossing bevindt, is natuurlijk minder dan de totale hoeveelheid uitwisselbare kalk (0,87 pct. in B 53). Aangezien een groote overmaat van Na-ionen op den grond inwerkten, is het evenwicht

$$\text{Grond-Ca} + \text{NaCl} \rightleftarrows \text{grond-Na} + \text{CaCl}_2$$

ver naar rechts verschoven. Zooals blijken zal, bevond zich van de 0,87 pct. uitwisselbare kalk in den evenwichtstoestand 0,78 pct. CaO in oplossing.

25 gram van den luchtdrogen grond B 53, bevattende nog 8.2 pct. vocht, werden met 250 cc normaal NaCl-oplossing geschud en wel a) gedurende 5 secunden; b) gedurende 3 minuten; c) gedurende 1 dag (af en toe overdag schudden); d) gedurende 1 week (af en toe overdag schudden) en e) gedurende 1 week (geregeld roteeren). In oplossing gingen bij a) 0,756 pct. CaO; bij de overige (b, c, d, e) 0,78 pct. CaO. Het evenwicht had zich dus reeds binnen den korten tijd van slechts drie minuten ingesteld, maar wat wel het merkwaardigste is, reeds nà 5 sec. schudden — waarbij dan nog enkele minuten voor het filtreeren komen (ten einde dit filtreeren zooveel mogelijk te bespoedigen werd bij de 5 secunden-proef door drie filters gefiltreerd) — loste 97 pct. van de kalk op, die onder de omstandigheden van de proef in oplossing kon gaan. Ik meen, dat dit resultaat overtuigend aantoont, dat bij dit onderzoek alleen de kalk, die zich op de oppervlakte van de gronddeeltjes bevindt, tegen natron uitgewisseld wordt. Het onderzoek moet nog over meerdere kleigronden worden uitgebreid. Tevens dient dan de snelheid van uitwisseling van de overige basen (MgO, K_2O en Na_2O) te worden nagegaan. Door verschillende oplossingen te gebruiken (NaCl, KCl, NH_4Cl) kan ten slotte de invloed van de verschillende kationen bestudeerd worden.

In dit verband wil ik nog de resultaten van een analoog onderzoek met calciumpermutieten mededeelen. 5 gram calciumpermutiet (21) werden met 250 cc normaal NaCl-oplossing als boven behandeld. Nà 5 secunden ging 2,3 pct., nà 3 minuten 2,43 pct., nà 1 dag 3,15 pct. en nà 1 week 3,22 pct. CaO in oplossing. Van de hoeveelheid kalk, die onder de omstandigheden van de proef totaal kon uitwisselen, wisselde uit nà 5 secunden 71 pct., nà 3 minuten 75 pct.

en nà 1 dag 98 pct. De snelheid van uitwisseling van de kalk is bij calciumpermutiet dus kleiner dan bij den kleigrond B 53. De eenige verklaring, die ik voor dit feit weet, is deze, dat de calciumpermutiet ten gevolge van de hooge temperatuur, waaraan dit lichaam blootgesteld geweest is, de oplossing langzamer opzuigt dan de grond. Ten einde na te gaan of de onderstelling juist is, kan men den volgenden weg inslaan. 5 gram calciumpermutiet worden met 125 cc water gedurende bijv. 48 uren in aanraking gelaten; de permutiet kan zich dan geheel met water bevochtigen. Daarna worden 125 cc dubbel normaal NaCl-oplossing toegevoegd en resp. 5 secunden, 3 minuten, enz. geschud. De resultaten van een onderzoek met een humushoudende zandgrond (zie Hoofdstuk V, § 18) doen mij vermoeden, dat op deze wijze meer kalk in oplossing gaat dan bij het bovenvermelde onderzoek het geval was.

Conclusie A. Bij het uitloogen van kleigronden, die geen koolzure kalk bevatten, met normaal-oplossingen van NH_4Cl, KCl en NaCl staat de grond al vrij spoedig practisch geen basen (kalk, magnesia, kali en natron) meer aan de uitloogingsvloeistof af. Er wordt bij dit uitloogen een eindpunt bereikt. Voorloopig is de snelheid van het uitwisselingsproces alleen voor de kalk nagegaan. Deze uitwisselingssnelheid is gebleken zeer groot te zijn. Van de kalk, die onder de omstandigheden van de proef *kon* uitwisselen, ging de eerste vijf secunden, waarbij nog enkele minuten noodig voor het filtreeren komen, reeds 97 pct. in oplossing. Na het uitloogen bevat de grond nog vrij groote hoeveelheden basen (vooral magnesia en kali), die bij koken met zoutzuur in oplossing gaan (zuur-oplosbare basen). Uit deze feiten volgt, dat bij dit uitloogen alle adsorptief gebonden basen, doch ook slechts deze alleen, in oplossing gebracht worden. De begrippen adsorptief gebonden basen en uitwisselbare basen zijn voor deze gronden dus identiek. De zuur-oplosbare basen worden bij dit uitloogingsproces niet aangetast. De uitloogingsmethode veroorlooft dus de adsorptief gebonden of uitwisselbare basen van de zuur-oplosbare basen te scheiden.

Het eindpunt van het uitloogingsproces wordt bij de normale kleigronden bij het uitloogen van 25 gram grond met eene normaaloplossing van NH_4Cl (of van KCl) bereikt:

a. voor de kalk, waarvan de kleigronden vrij groote hoeveelheden in adsorptief gebonden vorm bevatten (soms meer dan 1 pct.), nà ongeveer $\frac{1}{2}$ L.;

b. voor de magnesia, kali en natron, waarvan de normale kleigronden slechts kleine hoeveelheden bevatten, nà ongeveer $\frac{1}{4}$ L.

Kleigronden met een abnormaal hoog gehalte aan adsorptief gebonden natron vereischen ongeveer $\frac{1}{2}$ L. normaal NH_4Cl-oplossing voor het uitloogen van alle adsorptief gebonden natron.

Bij het uitloogen met eene normaal-oplossing van keukenzout treedt het eindpunt, tengevolge van de geringere verdringende kracht van de Na-ionen, iets later op. Één liter normaal keukenzout is echter volkomen in staat om alle adsorptief gebonden kalk, zelfs uit kleigronden, die zeer rijk aan dit bestanddeel zijn, uit te wisselen; voor de adsorptief gebonden magnesia is ½ L. normaal keukenzout-oplossing voldoende.

Uitloogen met normaal-oplossingen van KCl, NH_4Cl en NaCl geeft dezelfde eindpunten.

§ 5. Scheiding van adsorptief gebonden basen en koolzure kalk, resp. koolzure magnesia, in kleigronden.

Met behulp van de conclusie sub *A* kan thans worden overgegaan tot het onderzoek van kleigronden, die carbonaten bevatten. In onze normale kleigronden komen geen in water oplosbare carbonaten voor en men behoeft dus alleen met de aanwezigheid van koolzure kalk en koolzure magnesia rekening te houden. Ik behandel eerst de koolzure kalk.

Koolzure kalk lost zoo goed als niet in water op. De oplosbaarheid wordt door K- en Na-zouten niet noemenswaard, door NH_4-zouten echter aanzienlijk verhoogd (zie noot 18). Het ligt voor de hand, dat dit verschil in de oplosbaarheid van koolzure kalk in NH_4-zouten en in Na- (resp. K-) zouten aan den dag treedt bij de extractie van $CaCO_3$-bevattende gronden met oplossingen resp. van NH_4Cl en van NaCl (of KCl). Uit het talrijke cijfermateriaal vermeld ik slechts de volgende cijfers, opgenomen in tabel 2.

Tabel 2.

Grondmonster nº. B.	Bijzonderheden.	Gehalte aan $CaCO_3$.	CaO in pct. in oplossing gebracht door:	
			NaCl.	NH_4Cl.
382	Zeeland.	7,20	0,71	1,25
383	Idem	9,57	0,57	1,25
445	Zelfde plek als 382 . .	7,43	0,70	1,28
446	Idem als 383 . .	8,86	0,49	1,20
426	Kweldergrond, boven .	9,45	0,53	1,08
427	Idem , onder .	10,00	0,53	1,07
428	Poldergrond, boven . .	8,91	0,91	1,43
429	Idem , onder . .	9,36	0,90	1,44

De onderzochte gronden zijn alle zware kleigronden. De eerste vier zijn genomen in den noordelijken Bath-polder (Zeeland) en wel resp. in de jaren 1916 en 1917; de vier laatste monsters zijn afkom-

stig van den kwelder „Munnikeveen" en den Reiderwolderpolder (Groningen) en genomen in het najaar van 1916.

Verder zij hier het resultaat van het onderzoek van een zwaren kleigrond uit Groningen, die slechts 0,75 pct. $CaCO_3$ bevatte, vermeld. Bij behandeling van dezen grond op de voorgeschreven wijze ging in oplossing procenten CaO bij uitlooging met de volgende normaal-oplossing:

warm natriumchloride	0,77 pct.	gem. 0,77 pct.
koud natriumchloride	0,79 pct.	
koud kaliumchloride	0,75 pct.	
koud ammoniumchloride		0,92 pct.

Zelfs bij een grond met een gering gehalte aan koolzure kalk lost het ammoniumchloride nog voldoende koolzure kalk op, om betrekkelijk groote verschillen te geven. Deze resultaten zijn met meerdere aan te vullen.

De cijfers, die hierboven voor de door normaal NaCl uitgeloogde hoeveelheden kalk medegedeeld zijn, geven nog niet de gehalten aan uitwisselbare kalk aan, omdat ook door keukenzout kleine hoeveelheden koolzure kalk in oplossing gebracht worden. Het lag nu in de eerste plaats voor de hand, om te trachten deze laatste hoeveelheden te bepalen. Voor dit doel werd van een viertal gronden met stijgende hoeveelheden koolzure kalk de hoeveelheden kalk bepaald, die bij extractie van 25 gr. grond met normaal NaCl-oplossing in de 1e, 2e, 3e en 4e halve liter uitgeloogd werden. De resultaten van het onderzoek zijn in tabel 3 opgenomen. Tevens is aan het slot van deze tabel het resultaat van de extractie van 10 gr. grond (in plaats van 25 gr., overigens op geheel dezelfde wijze) medegedeeld.

Tabel 3.

nº. B.	Gehalte aan $CaCO_3$.	Bijzonderheden.
457	1,05	Knikprofiel Uitwierda, bovengrond.
498	2,49	Niet slempige lichte klei, Usquert, 40—65 c.M. diep.
66	5,75	Kattekleiprofiel Hazerswoude, 1 M. diep.
142	10,00	Kleigrond uit den Wilhelminapolder, bouwvoor.

Grondmonster nº. B.	Procenten CaO in oplossing gegaan resp. in de				CaO in de 1e L., afkomstig van $CaCO_3$ en uitwisselbare kalk.	CaO in de 2e L., afkomstig alleen van $CaCO_3$.	Verschil van 1e en 2e L. = gehalte aan uitwisselbare kalk.
	1e halve L.	2e halve L.	3e halve L.	4e halve L.			
457	0,54	0,05	0,04	0,03	0,59	0,07	0,52
498	0,47	0,07	0,05	0,04	0,54	0,09	0,45
66	0,56	0,09	0,05	0,04	0,65	0,09	0,56
142	0,37	0,07	0,06	0,05	0,44	0,11	0,33
457 *	0,59	0,07	0,06	0,05	0,66	0,11	0,55
498 *	0,51	0,10	0,09	0,08	0,61	0,17	0,44

* Bij uitlooging van 10 gram grond.

Volgens de conclusie A (zie blz. 158) wordt de zuur-oplosbare kalk bij het uitloogen met eene normaal keukenzoutoplossing niet aangetast, terwijl alle uitwisselbare kalk door de eerste liter uitgeloogd wordt. De kalk, die in de 3e en 4e halve liter aanwezig is, kan dus slechts van de koolzure kalk afkomstig zijn. Deze hoeveelheid is zeer gering. Dit resultaat is door een uitgebreid onderzoek bevestigd, dat over tal van kleigronden met de meest uiteenloopende gehalten aan koolzure kalk geloopen heeft. Totaal loogt de tweede liter uit koolzure kalk-houdende kleigronden (bij gebruik van 25 gr. grond) van ongeveer 0,06 pct.-0,12 pct. CaO uit. Het maakt hierbij weinig verschil of de grond veel of weinig $CaCO_3$ bevat. Van B 457 met slechts 1,05 pct. $CaCO_3$ lost in de 2e liter 0,07 pct. CaO op; van B 142 met 10 pct. $CaCO_3$ lost in de 2e liter 0,11 pct. CaO op. Ook doet het er weinig toe of de koolzure kalk geheel in fijn-verdeelden toestand voorkomt of wel grootendeels als schelpjes aanwezig is. Verder is het verschil tusschen de 3e en de 4e halve liter zeer gering. Ik geloof, dat ik op grond van deze feiten wel de gevolgtrekking mag maken, dat de normaal NaCl-oplossing in de eerste vier halve liters per halve liter nagenoeg evenveel kalk uit de koolzure kalk in oplossing brengt. Het onderzoek leidt dus tot de conclusie, dat bij extractie van koolzure kalk-houdende kleigronden met eene normaaloplossing van natriumchloride in de 1e liter nagenoeg evenveel kalk van de koolzure kalk oplost als in de tweede liter. In verband met conclusie A levert dus het verschil tusschen de hoeveelheden kalk in de 1e en in de 2e liter het gezochte gehalte aan uitwisselbare kalk. Bij verder onderzoek is gebleken, dat deze conclusie zoowel voor eene NaCl- als voor eene KCl-oplossing geldt en dat het geen

verschil maakt of het geheele uitloogingsproces met de koude of met de warme uitloogingsvloeistof plaats vindt.

Voor de berekening van de gehalten aan uitwisselbare kalk in de onderzochte vier monsters kan verder naar de bovenstaande tabel 3 verwezen worden. Aan het slot van deze tabel is tevens het resultaat van een onderzoek met 10 gr. grond bij de monsters B 457 en B 498 opgenomen. Zooals voor de hand ligt, wordt — in procenten uitgedrukt — uit 10 gr. grond in één liter NaCl-oplossing meer CaO uit de koolzure kalk opgelost dan uit 25 gr. grond, maar aangezien dit zoowel voor de eerste als voor de tweede liter geldt, blijven de verschillen gelijk. Bij gebruik van 10 gr. grond wordt in de monsters B 457 en B 498 gevonden 0,55 pct. en 0,44 pct. tegen 0,52 pct. en 0,45 pct. bij gebruik van 25 gr. grond (tabel 3, laatste kolom).

Aanwezigheid van sporen kalk in het natriumchloride. Het is duidelijk dat de bovenbeschreven methode om de uitwisselbare kalk te bepalen als het verschil van de hoeveelheden kalk, die in de 1e en in de 2e liter in oplossing gaan, tevens het voordeel oplevert, dat sporen kalk in het gebruikte natriumchloride geen invloed op het resultaat uitoefenen. Dat sporen CaO in het NaCl anders reeds een aanzienlijke fout veroorzaken, ligt bij de sterke concentratie van de gebruikte NaCl-oplossing (58,5 gr. per liter) voor de hand. Het voordeel bleek mij practisch, toen de voorraad aan zuiver NaCl tijdens den wereldoorlog niet aangevuld kon worden. Een Hollandsche firma leverde mij toen natriumchloride, dat bij onderzoek 0,077 pct. CaO (en ook eenig MgO) bleek te bevatten. Aanvankelijk was ik op dit gehalte niet verdacht en zag met schrik bij de opeenvolgende extracties met dit NaCl telkens weer vrij groote hoeveelheden CaO in het filtraat verschijnen. Na het aanbrengen van de correctie van 0,077 pct. kwam de zaak echter weer in orde. Ook zonder correctie kreeg ik natuurlijk door de 1e met de 2e liter te verminderen goede cijfers. Het heeft geen nut het zeer uitvoerige cijfermateriaal hier verder mede te deelen, maar het heeft ons heel wat werk gekost. Later leverde de firma mij beter natriumchloride, dat echter nog sporen kalk bevatte. Zooals gezegd, worden hierdoor echter geen fouten meer gemaakt. Ik laat echter thans steeds 2 liter uitloogen, ook bij gronden, die geen koolzure kalk bevatten, en bepaal het gehalte aan uitwisselbare kalk steeds uit het verschil tusschen 1e en 2e liter.

Ten slotte volgt hier nog in tabel 4 het resultaat van het onderzoek van een zestal gronden, die vrij uiteenloopende gehalten aan koolzure kalk bezitten en die met warm en koud NaCl en met koud KCl uitgeloogd zijn.

Tabel 4.

Grondmonster nº. B.	Ligging en grondsoort.		Gehalte in procenten op luchtdrogen grond aan:				
			$CaCO_3$.	CaO als $CaCO_3$.	losgebonden water.	klei.	zand.
614	Zware kleigrond,	B	0,75	0,42	7,71	64,54	27,00
615	Noorderburen (Gr.)	O	6,46	3,62	8,53	66,60	18,41
616	Zware zavelgrond,	B	4,92	2,76	2,38	29,12	63,58
617	Niehove (Gr.)	O	4,92	2,76	2,30	30,57	62,21
618	Zware kleigrond,	B	2,50	1,40	5,26	47,57	44,67
619	Niehove (Gr.)	O	2,90	1,62	4,06	50,57	42,47

B = bovengrond (0—25 c.M.); O = ondergrond (25—50 c.M.). Los gebonden water ontwijkt bij 105º Celsius. Klei zijn de deeltjes kleiner dan 0,02 m.M.; zand de deeltjes tusschen 0,02 en 2 m.M.

Grondmonster nº. B.	Gehalte aan kalk (CaO) in procenten op luchtdrogen grond bij uitloogen met:						Gehalte aan uitwisselbare kalk (CaO) in procenten op luchtdrogen grond, zijnde het verschil tusschen 1e en 2e L. bij uitloogen met:			
	warm normaal Na Cl.		koud normaal Na Cl.		koud normaal KCl.					
	1e L.	2e L.	1e L.	2e L.	1e L.	2e L.	warm Na Cl.	koud Na Cl.	koud KCl.	gemiddeld.
614	0,77	0,05	0,79	0,08	0,75	0,02	0,72	0,71	0,73	0,72
615	0,78	0,12	0,81	0,14	0,79*	0,13*	0,66	0,67	0,66*	0,66
616	0,47	0,10	0,49	0,12	0,47	0,10	0,37	0,37	0,37	0,37
617	0,45	0,07	0,49	0,13	0,49	0,11	0,38	0,36	0,38	0,37
618	0,56	0,08	0,63	0,11	0,57	0,05	0,48	0,52	0,52	0,51
619	0,63	0,11	0,63	0,12	0,59	0,05	0,52	0,51	0,54	0,52

* Bepaling met koud NaCl.

In het eerste gedeelte van tabel 4 zijn de gehalten aan koolzure kalk en CaO als $CaCO_3$, alsmede de gehalten aan vocht, klei en zand (22) opgenomen. Het tweede gedeelte van de tabel geeft aan, hoeveel kalk in de 1e en 2e liter in de drie uitloogingsvloeistoffen opgelost is; de verschillen leeren de gehalten aan uitwisselbare kalk kennen. De onderlinge verschillen zijn gering. Het gemiddelde van de zes gronden met warm NaCl is 0,52 pct., met koud NaCl 0,52 pct. en met koud KCl 0,54 pct. CaO.

In het zestal tweede liters te samen lost op bij warm NaCl 0,53 pct. CaO, bij koud NaCl 0,70 pct. CaO en bij koud KCl $\pm$ 0,4 pct. CaO.

Hieruit is alleen de gevolgtrekking te maken, dat de koolzure kalk in de warmte door de NaCl-oplossing iets minder wordt opgelost dan in de koude. Eene vergelijking tusschen de inwerking van NaCl en KCl is niet te trekken, omdat de CaO-cijfers van de tweede liter mede veroorzaakt worden door de sporen kalk, die in het gebruikte NaCl en KCl voorkomen. En het KCl is op dit punt niet onderzocht. In allen geval blijkt ten overvloede uit de cijfers in de 2e liter, dat zoowel NaCl als KCl de koolzure kalk slechts weinig aantasten.

Uitloogen van koolzure kalk-houdende kleigronden met eene oplossing van normaal-ammoniumchloride. Vele onderzoekers geven bij hunne onderzoekingen over het adsorptie-vermogen van den grond er de voorkeur aan, den grond met een ammoniumzout te behandelen (PILLITZ, KELLNER, MEIJER). Ik heb daarom nog eens in het bizonder nagegaan of het gehalte aan uitwisselbare kalk van gronden, die koolzure kalk bevatten, door uitloogen van deze gronden met eene normaal NH_4Cl-oplossing, op geheel dezelfde wijze als hierboven voor NaCl en KCl is aangegeven, te bepalen is. Het onderzoek heeft plaats gehad met dezelfde zes gronden, die in tabel 4 zijn opgenomen en wier gehalten aan $CaCO_3$ tusschen 0,75 pct. en 6,46 pct. inliggen. De extractie vond plaats met 25 gram grond en eene koude NH_4Cl-oplossing (kamertemperatuur). Men moet hierbij bedenken, dat bij alle extracties aangevangen wordt met den grond met ongeveer 100 cc van de warme uitloogingsvloeistof in een bekerglas te behandelen. Na eenigen tijd wordt dan gedecanteerd en bij de zoogenaamde koude extractie verder bij kamertemperatuur met de uitloogingsvloeistof uitgeloogd. Verder zij nog opgemerkt — en dit geldt ook voor de cijfers in andere tabellen — dat het onderzoek steeds in duplo plaats vond; alleen de gemiddelde resultaten worden opgegeven. De resultaten zijn opgenomen in tabel 5.

Tabel 5.

Grondmonster nº. B.	Gehalte aan $CaCO_3$.	Gehalte aan CaO in pct. bij extractie met NH_4Cl in de:			Gehalte aan uitwisselbare kalk. (tabel 4, blz. 163).
		1e L.	2e L.	Verschil.	
614	0,75	0,92	0,05	0,87	0,72
615	6,46	1,60	0,90	0,70	0,66
616	4,92	1,13	0,69	0,44	0,37
617	4,92	1,10	0,66	0,44	0,37
618	2,50	0,95	0,16	0,79	0,51
619	2,90	1,01	0,21	0,80	0,52

In de laatste kolom van tabel 5 zijn de gehalten aan uitwisselbare kalk opgenomen, zooals deze bij het uitloogen met KCl en Na Cl (zie tabel 4, blz. 163) gemiddeld gevonden zijn. De cijfers van de NH_4Cl-serie (verschil van 1e en 2e liter) zijn alle te hoog. Dit wil zeggen, dat van de koolzure kalk in de 1e liter altijd meer oplost dan in de 2e. De volgende tabel 6 geeft een inzicht in het verloop van het geheele uitloogingsproces.

Tabel 6.

Grondmonster B n°.	614	615	616	617	618	619
Gehalte aan koolzure kalk ($CaCO_3$)	0,75	6,46	4,92	4,92	2,50	2,90
Pct. CaO, aanwezig in de 1e L. NH_4Cl.	0,924	1,602	1,134	1,104	0,946	1,008
Hiervan aanwezig als uitwisselbare kalk	0,72	0,66	0,37	0,37	0,51	0,52
Verschil van beide = CaO van de $CaCO_3$ in de 1e liter . . .	0,204	0,942	0,764	0,734	0,436	0,488
CaO van de $CaCO_3$ in de 2e liter	0,048	0,898	0,688	0,664	0,164	0,208
Pct. CaO van de $CaCO_3$ in beide liters samen	0,252	1,840	1,452	1,398	0,600	0,696
Totaal CaO, aanwezig als $CaCO_3$	0,42	3,62	2,76	2,76	1,40	1,62
Van de totale hoeveelheid koolzure kalk wordt opgelost in procenten, in de 1e liter	49	26	28	27	31	30
„ „ 2e „	11	25	25	24	12	13
samen in 2 liters	60	50	53	51	43	43

Het onderzoek heeft plaats gehad met 25 gram grond. 400 cc van elke liter hebben dus betrekking op 10 gram grond. In 400 cc van de 1e liter van B 614 zijn aanwezig totaal 92,4 mgr. CaO, d. i. dus 0,924 pct. CaO. Hiervan zijn 72 mgr. uitwisselbare kalk; 20,4 mgr. CaO is dus van de $CaCO_3$ afkomstig. Voor de tweede liter is dit bedrag 0,048 pct. Samen lost dus van de hoeveelheid van 0,42 pct. CaO, die als $CaCO_3$ aanwezig is, in de 1e liter op 0,204 pct. en in de 2e liter 0,048 pct. of in procenten omgerekend 49 en 11. Totaal lost bij het eerste monster B 614 van de koolzure kalk in twee liters 60 pct. op.

Uit deze cijfers blijkt, dat bij aanwezigheid van vrij groote hoeveelheden $CaCO_3$ (B 615—616—617 met 6,46 pct. — 4,92 pct. $CaCO_3$) in de 1e en 2e liter nagenoeg evenveel kalk van de koolzure kalk in oplossing gaat. Maar juist wanneer het gehalte aan koolzure kalk vrij groot is, zullen reeds kleine verschillen in oplosbaarheid van de koolzure kalk aanleiding tot vrij groote fouten geven. Zoo wordt van B 616 in de 1e liter 28 pct. en in de 2e liter 25 pct. van de

totaal aanwezige koolzure kalk opgelost, bedragen dus, die niet veel van elkander afwijken. Toch maakt dit in procenten CaO nog een verschil van 0,07 pct. (0,764—0,688), welk verschil we terugvinden in de tabel 5 als het verschil tusschen het werkelijke gehalte aan uitwisselbare kalk en dat, gevonden bij extractie met ammoniumchloride (0,44 pct. en 0,37 pct.). Naarmate de gehalten aan koolzure kalk kleiner worden, lost de eerste liter procentisch meer op, de tweede liter procentisch minder, de verschillen worden grooter en de fouten dus ook (B 618—619). Bij zeer kleine gehalten aan koolzure kalk gaat het 1e deel dezer redeneering door (bij B 614 lost in de 1e liter 49 pct. en in de 2e liter 11 pct. van de $CaCO_3$ op), maar de fout wordt toch, juist tengevolge van het geringe gehalte aan koolzure kalk, kleiner (0,87 pct. CaO met NH_4Cl tegen 0,72 pct. werkelijk uitwisselbare kalk).

Aan de cijfers van tabel 6 zijn nog wel enkele beschouwingen vast te knoopen. Ik volsta echter met de bovenstaande. Hoofdzaak is, dat de uitwisselbare kalk in gronden, die ook slechts geringe hoeveelheden $CaCO_3$ bevatten, *niet* door uitloogen met NH_4Cl te bepalen is.

Uitwisselbare kalk volgens MEIJER. Grondmonster B 614 is onderzocht op uitwisselbare kalk volgens MEIJER (zie blz. 149). Gevonden is 0,716 pct. CaO, dat is dus iets minder dan het werkelijke gehalte aan uitwisselbare kalk, dat 0,72 pct. bedraagt. Nu is de volgens MEIJER gevonden kalk (0,716 pct.) zonder twijfel voor een deel afkomstig van de koolzure kalk en de conclusie is dus te trekken, dat bij digereeren van den grond met de NH_4Cl-oplossing niet alle uitwisselbare kalk in oplossing gaat, een conclusie, die trouwens voor de hand ligt. Bevatten de gronden meer koolzure kalk dan B 614, dan zal ook bij de methode-MEIJER meer kalk van de koolzure kalk in oplossing gaan en worden te hooge resultaten verkregen.

Bevatten carbonaat-houdende gronden naast koolzure kalk ook koolzure magnesia? Bij de voorafgaande beschouwingen is stilzwijgend aangenomen, dat de onderzochte gronden alleen koolzure kalk en geen koolzure magnesia bevatten. Nu is het wel is waar gebruikelijk al het in den grond aanwezige koolzuur als aan CaO gebonden te beschouwen, doch een bewijs voor de afwezigheid van $MgCO_3$ in carbonaat-houdende gronden heb ik nergens aangetroffen.

Een onderzoek van MAC INTIRE (23) geeft wel aanleiding, om tot de afwezigheid van $MgCO_3$ in gronden in ons klimaat, die in den laatsten tijd geen bemesting met $MgCO_3$ of MgO ontvingen, te besluiten. Volgens dit onderzoek gaat MgO zeer vlug in den bodem over in $MgCO_3$, doch dit laatste wordt spoedig door de bodemsilikaten ontleed. Bij eene bemesting met magnesiumcarbonaat op

diverse gronden tot een bedrag, equivalent aan 15 ton magnesiumcarbonaat per 2 000 000 pond grond, kon nà 8 weken geen spoor carbonaat meer aangetoond worden. Dit onderzoek had plaats op zóódanige wijze, dat drainage was buitengesloten. Zelfs gronden, die rijk aan koolzure kalk zijn, ontleden nog het $MgCO_3$ (24). De conclusie van MAC INTIRE is, dat „$MgCO_3$ does not exist as a solid mineral in our humid soils."

Verder meen ik, dat de volgende feiten het absolute bewijs voor de afwezigheid van magnesiumcarbonaat in de onderzochte carbonaathoudende gronden brengen.

Was $MgCO_3$ aanwezig, dan zou — evenals bij aanwezigheid van koolzure kalk — bij extractie met ammoniumchloride meer MgO in oplossing moeten gaan dan bij extractie met keukenzout. Dit is niet het geval voor de volgende zes kleigronden, die alle zeer rijk aan carbonaten zijn.

Tabel 7.

n°. B.	CO_2-gehalte (gewichtsanal.)	Gehalte aan MgO, uitgewisseld tegen:	
		Na Cl.	NH_4 Cl.
382	3,17	0,10	0,09
383	4,21	0,15	0,14
426	4,16	0,27	0,28
427	4,40	0,24	0,26
428	3,92	0,10	0,10
429	4,12	0,15	0,14

Voor dit onderzoek is 25 gr. grond geëxtraheerd met 2 maal 250 c.M.[3] warme normaal-oplossing. In de tweede kwart liter verschenen slechts sporen magnesia. Dit laatste feit is meermalen geconstateerd en bewijst afdoend, dat in geen van de talrijke onderzochte gronden $MgCO_3$ aanwezig is.

Ten slotte kunnen ook de uitkomsten van het volgende onderzoek nog als bewijs van de afwezigheid van $MgCO_3$ in carbonaat-houdende gronden gelden. Twee kleigronden (B 616 en 617) met 2,16 pct. CO_2 werden met normaal NH_4Cl tot tweemaal 250 cc geëxtraheerd. De 1e kwart liter bevatte resp. 0,003 en 0,004 pct. MgO; in de tweede kwart liter was geen spoor MgO aanwezig. Indien deze gronden $MgCO_3$ bevatten, dan zou toch wel meer dan enkele duizendste procenten aan MgO in oplossing verschenen zijn.

Ik meen op grond van bovenstaande resultaten, mede in verband

met de onderzoekingen van MAC INTIRE, tot de afwezigheid van $MgCO_3$ in de Nederlandsche carbonaat-houdende kleigronden te mogen besluiten.

Het onderzoek van de carbonaat-houdende kleigronden heeft het volgende resultaat opgeleverd :

Conclusie B. Carbonaat-houdende kleigronden, met uitzondering van die welke kort geleden eene bemesting met magnesiumcarbonaat of magnesiumoxyd ontvingen, bevatten in ons humied klimaat geen koolzure magnesia, doch alleen koolzure kalk.

Bij uitloogen van deze gronden met eene oplossing van NH_4Cl gaan naast de uitwisselbare kalk meer of minder aanzienlijke hoeveelheden koolzure kalk in oplossing. Deze laatste hoeveelheden nemen tijdens het uitloogingsproces af en wel in des te sterker mate, naarmate minder koolzure kalk aanwezig is. Het verschil tusschen de hoeveelheden CaO, voorkomende in de 1e en in de 2e liter, is dus gedeeltelijk van de uitwisselbare kalk en gedeeltelijk van de koolzure kalk afkomstig. Het gehalte aan uitwisselbare kalk is dus door uitlooging met eene NH_4Cl-oplossing niet te bepalen.

Bij uitloogen van koolzure kalk-houdende kleigronden met oplossingen van NaCl en KCl gaan slechts zeer kleine hoeveelheden CaO van de koolzure kalk in oplossing. Aangetoond is, dat deze hoeveelheden tijdens het uitloogingsproces (tot 2 Liter) practisch evenredig blijven aan de hoeveelheid vloeistof, waarmede uitgeloogd wordt. In de tweede liter wordt nagenoeg evenveel koolzure kalk opgelost als in de eerste liter. Bij uitloogen met oplossingen van NaCl en KCl geeft het verschil in CaO tusschen de 1e en de 2e liter dus het gehalte aan uitwisselbare kalk.

§ 6. Overzicht der methode.

Er werd eene methode uitgewerkt tot scheiding van koolzure kalk, adsorptief gebonden basen en in zoutzuur oplosbare basen in kleigronden, die geen in water oplosbare zouten bevatten. Deze methode berust hierop, dat de adsorptief in den grond gebonden basen (kalk, magnesia, kali en natron en zoo het aanwezig is ook ammonia) bij uitlooging van den grond met oplossingen van NH_4Cl, KCl, NaCl kwantitatief tegen de kationen (de basen) uit de oplossing omwisselen, terwijl de in zuur-oplosbare basen practisch daarbij niet worden aangetast. Bij dit uitloogingsproces wordt de koolzure kalk voor een deel in oplossing gebracht. Bij het uitloogen van den grond met eene oplossing van keukenzout is deze hoeveelheid kalk echter zeer gering en over de eerste twee liters evenredig aan de hoeveelheid vloeistof, waarmede uitgeloogd wordt.

Beschrijving der methode.

1. *Bepaling van de uitwisselbare of adsorptief gebonden kalk en magnesia in kleigrond.* 25 gram van de fijnaarde worden in een bekerglas overgoten met ongeveer 100 cc van eene warme normaal-oplossing van natriumchloride (temperatuur ongeveer 80° à 90° Celsius). Men schudt ettelijke malen en laat één nacht overstaan, waarnà de bovenstaande vloeistof door een filter in een maatkolf van 1 L. gedecanteerd wordt. De grond wordt vervolgens kwantitatief met de NaCl-oplossing op het filter gebracht en met dezelfde oplossing uitgeloogd. Loopt de vloeistof iets troebel door, dan wordt ze enkele malen opnieuw gefiltreerd. Wanneer de literkolf vol is, wordt de trechter op een tweede literkolf geplaatst en het uitloogen met de normaal NaCl-oplossing voortgezet tot ook deze gevuld is. In beide liters wordt het kalkgehalte bepaald, hetzij gewichtanalytisch (nà toevoeging van iets ammoniumchloride neerslaan als ammoniumoxalaat, gloeien en wegen als CaO), hetzij titrimetrisch (nà toevoeging van iets ammoniumchloride neerslaan als ammoniumoxalaat, uitwasschen, oplossen in zwavelzuur, titreeren tegen kaliumpermanganaat). Het verschil in het kalkgehalte tusschen 1e en 2e liter geeft het gehalte aan uitwisselbare kalk aan.

In de filtraten van de kalkbepaling kan de uitwisselbare magnesia bepaald worden. De bepaling van de adsorptief gebonden magnesia geschiedt evenwel beter als sub II is aangegeven.

De tweede liter bevat slechts uiterst geringe sporen magnesia; bij de gronden, die geen koolzure kalk bevatten, is de tweede liter eveneens practisch vrij van kalk.

2. *Bepaling van de uitwisselbare of adsorptief gebonden magnesia, kali en natron in kleigrond.* 25 gram van de fijnaarde worden in een bekerglas als boven met eene warme normaal-oplossing van ammoniumchloride behandeld. In de gewone gevallen, wanneer slechts zeer geringe hoeveelheden magnesia, kali en natron in adsorptief gebonden vorm in den grond voorkomen, kan men met het uitloogen tot een kwart liter volstaan. Bij aanwezigheid van minder geringe hoeveelheden — zooals bijv. in door overstrooming met zeewater geteisterde kleigronden en in kweldergronden — verdient het aanbeveling tot $^1/_2$ liter uit te loogen. Voor het onderzoek op MgO, K_2O en Na_2O wordt de halve liter ingedampt tot goed droog toe, waarnà het ammoniumchloride zooveel mogelijk door voorzichtig verwarmen boven kleine vlam verdreven wordt. Zijn geen voldoende platinaschalen aanwezig, dan kunnen porceleinen schalen voor dit doel gebruikt worden. Na verwijdering van de ammoniumzouten worden sporen kiezelzuur op de bekende wijze afgescheiden. In het filtraat wordt nà verwijdering van de kalk achtereenvolgens mag-

nesia, kali en natron bepaald. Gewoonlijk wordt in een duplobepaling de kali en natron direct bepaald. Men heeft dan tevens contrôle.

Onzuiverheden in het natriumchloride en in het ammoniumchloride. Bij de bepaling van de uitwisselbare kalk en magnesia door extractie met eene oplossing van NaCl worden op de wijze als hierboven aangegeven is, de fouten, die een gevolg zijn van sporen kalk en magnesia in het gebruikte NaCl, opgeheven. Bij uitloogen tot één kwart liter ammoniumchloride is dit niet het geval. Het is daarom noodig het gebruikte ammoniumchloride op de aanwezigheid van sporen magnesia, kali en natron te onderzoeken. Behalve één zeer abnormaal geval, waarbij het geleverde ammoniumchloride een gloeirest van tientallen procenten gaf, heb ik in het zuivere NH_4Cl nooit magnesia, kali en natron gevonden.

Slotbemerking. Zelfs voor het geval bij nader onderzoek mocht blijken, dat naast de adsorptief gebonden basen mede kleine hoeveelheden van de zuur-oplosbare basen in oplossing gaan, veroorlooft de bovenbeschreven methode ons toch nog de adsorptief gebonden basen met nauwkeurigheid te bepalen. In dat geval zullen immers deze kleine hoeveelheden wel evenredig zijn aan de hoeveelheid vloeistof, waarmede uitgeloogd is; m. a. w. indien het NaCl bijv. sporen zuur-oplosbare kalk en magnesia in oplossing brengt, zijn deze hoeveelheden in de 1e en 2e liter gelijk. Het verschil in de kalk-, resp. magnesia-gehalten, in de eerste en tweede liter aanwezig, geeft dus in elk geval het gehalte aan uitwisselbare CaO en MgO aan. Dezelfde redeneering is voor het extraheeren met NH_4Cl toe te passen. Hier kan volstaan worden met tot 2 halve liters uit te loogen en beide halve liters afzonderlijk te onderzoeken. Het verschil in de gehalten van de eerste en de tweede halve liter geeft het gehalte aan uitwisselbare magnesia, kali en natron weer. Op deze wijze heeft men tevens het voordeel, dat verontreinigingen in het gebruikte NaCl en NH_4Cl geen aanleiding tot fouten geven.

Hoofdstuk III.

DE GEHALTEN VAN NEDERLANDSCHE KLEIGRONDEN AAN ADSORPTIEF GEBONDEN EN ZUUR-OPLOSBARE BASEN.

§ 7. De gehalten van Nederlandsche kleigronden aan uitwisselbare of adsorptief gebonden basen.

In den loop van de laatste zes jaar is het gehalte aan uitwisselbare kalk in tal van kleigronden bepaald, terwijl een gedeelte van deze gronden mede op uitwisselbare magnesia, kali en natron onderzocht zijn.

De resultaten van dit laatste onderzoek zijn in een tweetal tabellen opgenomen. Tabel 8 (blz. 172) bevat naast eenige bijzonderheden over de onderzochte monsters de gehalten in procenten aan uitwisselbare basen. Uit deze cijfers zijn dan weer de cijfers in tabel 9 (blz. 173) berekend, n.l. de gehalten aan uitwisselbare basen in milligram-equivalenten en dat zoowel op 100 gram luchtdrogen grond als per 100 adsorptief gebonden ionen.

Onder milligram-equivalent wordt het equivalentgewicht in milligrammen verstaan; onder equivalentgewicht het moleculairgewicht gedeeld door de valentie. De moleculairgewichten van CaO, MgO, K_2O en Na_2O zijn succ.: 56, 40, 94, 62; de valentie is voor alle vier 2, zoodat de equivalentgewichten zijn 28, 20, 47 en 31. De beteekenis van deze equivalentgewichten is deze, dat 28 gram CaO, 20 gram MgO, 47 gram K_2O en 31 gram Na_2O elkander in verbindingen vervangen. Indien bijv. bij behandeling van een kleigrond met eene oplossing van NaCl een deel van de uitwisselbare kalk uit den bodem vervangen wordt door natron uit de oplossing, dan worden telkens 28 gewichtsdeelen kalk door 31 gewichtsdeelen natron vervangen.

Het volgende voorbeeld moge toelichten, hoe de cijfers van tabel 9 uit die van tabel 8 zijn afgeleid.

B 333 bevat 0,87 pct. CaO, 0,13 pct. MgO, 0,04 pct. K_2O en 0,11 pct. Na_2O. Op 100 gram grond is dus aanwezig 870 mgr. CaO, 130 mgr. MgO, 40 mgr. K_2O en 110 mgr. Na_2O. 870 mgr. CaO zijn 870 : 28 = 31,1 m.E. (milligram-equivalent) CaO. 100 gram grond van B 333 bevatten dus aan uitwisselbare basen 870 : 28 = 31,1 m.E. kalk, 130 : 20 = 6,5 m.E. magnesia, 40 : 47 = 0,9 m.E. kali en 110 : 31 = 3,5 m.E. natron. Het voordeel van deze omrekening is nu, dat de bedragen bijeengeteld kunnen worden. B 333 bevat totaal 31,1 + 6,5 + 0,9 + 3,5 = 42,0 m.E. uitwisselbare basen. Hierdoor is het mogelijk de gronden op gemakkelijke wijze onderling met elkander te vergelijken.

We kunnen dan direct constateeren, dat er groote verschillen in het totale gehalte aan uitwisselbare basen optreden. De waarden voor deze som liggen — als we het geheel abnormale mon-

ster B 38 met een som van 12,4 weglaten — tusschen ongeveer 23 m.E. en 49 m.E. in. Op de groote beteekenis van deze grootheid kom ik nader terug.

Tabel 8.

Bijzonderheden betreffende de grondmonsters. Alle monsters zijn meer of minder zware kleigronden			Grondmonster n°. B.	Gehalten aan uitwisselbare of adsorptief gebonden basen in *procenten* op luchtdrogen grond.			
Plaats van herkomst.	Reactie (ten opzichte van lakmoes), bemesting, ligging, enz.	Diepte in c.m. onder maaiveld.		Kalk (Ca O).	Magnesia (Mg O).	Kali (K_2O).	Natron (Na_2O).
Betuwe.	Bouwland (Heteren), nooit gekalkt. — neutraal. . .	15— 25	51	0,63	0,08	0,03	n. b.
	Bouwland (Heteren), nooit gekalkt. — zwak alkal. .	50— 60	52	0,53	0,07	0,03	n. b.
	Bouwland (Heteren), nooit gekalkt. — zwak zuur . .	75—100	53	0,87	0,07	0,04	n. b.
	Boomgaard (Heteren), gekalkt. — zwak alkal. .	15— 25	54	0,99	0,09	0,02	0,006
	Boomgaard (Heteren), gekalkt. — neutraal . . .	50— 60	55	0,99	0,10	0,02	0,006
	Boomgaard (Heteren), gekalkt. — zwak zuur . .	75—100	56	1,07	0,09	0,02	0,006
Katteklei (Z.H.).	Alexanderpolder (bij Rotterdam). — sterk zuur . .	0— 20	38	0,21	0,03	0,05	0,07
	Alexanderpolder (bij Rotterdam). — sterk zuur . .	0— 20	40	0,21	n. b.	n. b.	n. b.
	Oudshoorn. — zwak zuur . .	25— 30	63	0,52	0,08	0,03	0,04
	Oudshoorn. — neutraal. . .	25— 30	64	0,91	0,05	0,03	0,09
	Hazerswoude (Rietveld). — neutraal. . .	± 50	65	0,73	0,07	0,02	0,06
	Hazerswoude (Rietveld). — sterk alk. . .	± 100	66	0,56	0,06	0,02	0,02
Rijksproefvelden Utrecht (Zie Verslag 1914).	Proefveld W. de With — veld 5, volledig bemest + kalk	0— 15	333	0,87	0,13	0,04	0,11
	Proefveld W. de With — veld 5, volledig bemest + kalk	15— 25	334	0,90	0,15	0,04	0,14
	Lopikerkapel — veld 6, onbemest.	0— 15	335	0,76	0,13	0,04	0,05
	Lopikerkapel — veld 6, onbemest.	15— 25	336	0,85	0,11	0,04	0,09
	Lopikerkapel — veld 6, onbemest.	25— 50	337	0,95	0,07	0,04	0,13
	Verslag 1914, blz. 12. — veld 3, volledig bemest, geen kalk.	5 — 15	338	0,74	0,11	0,04	0,07
	Proefveld A. Uyttewaal, Schalkwijk — veld 1, volledig bemest + kalk	3— 20	339	1,12	0,10	0,06	0,08
	Proefveld A. Uyttewaal, Schalkwijk — veld 1, volledig bemest + kalk	20— 40	340	1,01	0,10	0,06	0,11
	Verslag blz. 8. — veld 6, onbemest.	3— 20	341	0,98	0,12	0,06	0,10
	Verslag blz. 8. — veld 6, onbemest.	20— 40	342	0,98	0,12	0,06	0,06
Utrecht.	Perceel van den Heer van der Grift te Overlangbroek.	3— 25	343	0,76	0,12	0,06	0,14
	Perceel van den Heer van der Grift te Overlangbroek.	25— 50	344	0,93	0,21	0,06	0,08
Groningen.	Reiderwolderpolder (ingedijkt in het jaar 1862).	0— 25	428	0,88	0,10	0,04	0,23 *)
	Reiderwolderpolder (ingedijkt in het jaar 1862).	25— 50	429	0,87	0,14	0,04	0,27
Gelderland.	Versch Waalslib (1918), ontvangen van Dr. Klobbie te Nijmegen.	boven	577	0,59	0,05	0,02	0,01

Alle niet gekalkte Utrechtsche monsters reageeren meer of minder zuur.
n. b. = niet bepaald.

*) Zie Naschrift.

Tabel 9.

Gehalten aan adsorptief gebonden basen.

Grondmonster nº. B.	100 gram luchtdroge grond bevatten milligram-equivalenten:					Op 100 adsorptief gebonden ionen komen voor:			
	Ca.	Mg	K.	Na.	Som	Ca.	Mg	K.	Na.
38	7,5	1,5	1,1	2,3	12,4	60	12	9	19
51	22,5	4,0	0,6	0,3	27,4	82	15	2	1
52	18,9	3,5	0,6	0,3	23,3	81	15	3	1
53	31,1	3,5	0,9	0,3	35,8	87	10	2	1
54	35,4	4,5	0,4	0,2	40,5	87	11	1	1
55	35,4	5,0	0,4	0,2	41,0	86	12	1	1
56	38,2	4,5	0,4	0,2	43,3	88	10	1	1
63	18,6	4,0	0,6	1,3	24,5	76	16	3	5
64	32,5	2,5	0,6	2,9	38,5	84	6	2	8
65	26,1	3,5	0,4	1,9	31,9	82	11	1	6
66	20,0	3,0	0,4	0,6	24,0	83	12	2	3
333	31,1	6,5	0,9	3,5	42,0	74	16	2	8
334	32,1	7,5	0,9	4,5	45,0	71	17	2	10
335	27,1	6,5	0,9	1,6	36,1	75	18	3	4
336	30,4	5,5	0,9	2,9	39,7	77	14	2	7
337	33,9	3,5	0,9	4,2	42,5	80	8	2	10
338	26,4	5,5	0,9	2,3	35,1	75	16	3	6
339	40,0	5,0	1,3	2,6	48,9	82	10	3	5
340	36,1	5,0	1,2	3,5	45,9	78	11	3	8
341	35,0	6,0	1,3	3,2	45,5	77	13	3	7
342	35,0	6,0	1,3	1,9	44,2	79	14	3	4
343	27,1	6,0	1,3	4,5	38,9	70	15	3	12
344	33,2	10,5	1,3	2,6	47,6	70	22	3	5
428	31,4	5,0	0,9	7,4	44,7	70	11	2	17
429	31,1	7,0	0,9	8,7	47,7	65	15	2	18
577	21,1	2,5	0,5	0,3	24,4	87	10	2	1
gemiddeld zonder B. 38.	30,0	5,0	0,8	2,5	38,3	79	13	2	6

Niet minder belangrijk is de rol, die de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen vooral met betrekking tot kolloidchemische processen in den grond speelt. Deze onderlinge verhouding is het best te overzien door omrekening van de gehalten aan milligram-equivalenten op totaal 100. Zoo bevat bijv. B 333 resp. 31,1 + 6,5 + 0,9 + 3,5 = 42,0 m.E. dat is op 100 omgerekend : 74 + 16 + 2 + 8 = 100. Dat wil dus zeggen, dat in dezen grond op 100 adsorptief gebonden kationen voorkomen 74 Ca-ionen, 16 Mg-ionen, 2 K-ionen en 8 Na-ionen. Gemiddeld bevatten de onderzochte kleigronden op 100 adsorptief gebonden kationen 79 Ca-, 13 Mg-, 2 K- en 6 Na-ionen. Tegenover 79 + 13 = 92 tweewaardige kationen (Ca, Mg) staan slechts 2 + 6 = 8 éénwaardige kationen (K, Na). In de on-

derzochte normale kleigronden nemen dus de tweewaardige kationen onder de adsorptief gebonden kationen een overheerschende plaats in. Op de beteekenis van dit feit kom ik in Hoofdstuk IV nader terug.

§ 8 De in zuur-oplosbare basen.

Onder de in zuur-oplosbare basen worden hier verstaan de hoeveelheden CaO, MgO, K_2O en Na_2O, die bij de behandeling van den bodem met sterk kokend zoutzuur in oplossing gaan (25), verminderd met de uitwisselbare basen en de basen, afkomstig van de in water oplosbare zouten en de carbonaten. Een korte bespreking van de in zuur-oplosbare basen vindt in deze verhandeling over adsorptieverschijnselen vooral plaats, om de overwegende rol, die de adsorptief gebonden basen in de huishouding van den bodem spelen, beter in het licht te stellen.

Het onderzoek heeft zich beperkt tot een zevental gronden, die geen koolzure kalk en geen in water oplosbare zouten bevatten en waarbij de in zuur-oplosbare basen dus gevonden konden worden door de totaal-basen (oplosbaar in sterk kokend HCl) met de uitwisselbare basen te verminderen.

De resultaten van het onderzoek zijn in de tabellen 10, 11 en 12 opgenomen (zie blz. 175 en 176); de cijfers hebben betrekking op luchtdrogen grond. Van de monsters B 51, 54, 55 en 56 is het gehalte aan zuur-oplosbaar Na_2O niet bepaald; hiervoor is aangenomen het gemiddelde van de monsters B 63, 64 en 65 (0,27 pct.). Voor het gehalte aan uitwisselbare natron van B 51 is 0,01 pct. aangenomen, terwijl deze grootheid voor de nummers B 54, 55 en 56 tot 0,01 pct. is afgerond. Uit den aard der zaak is het wenschelijk door een verder onderzoek betere gemiddelden voor de natron-cijfers vast te stellen en dit des te eer, omdat zich in de gehalten aan uitwisselbare natron niet onbelangrijke verschillen tusschen zoetwater- en zoutwater-bezinkingen voordoen.

In de eerste plaats springt de bizondere positie, die de kalk ten opzichte van de overige basen inneemt, in het oog. Gemiddeld bevatten de onderzochte gronden 0,834 pct. uitwisselbare kalk, 0,251 pct. zuur-oplosbare kalk en 1,085 pct. totaal-kalk. Van de totaal-kalk is 76,9 pct. aanwezig in den uitwisselbaren vorm (max. 81,8 — min. 69,5). Van de totaal-MgO, K_2O en Na_2O is in den uitwisselbaren vorm resp. 5,6 pct., 2,8 pct. en 10,9 pct. aanwezig. Dit verschil tusschen de kalk en de overige basen vindt zijn oorzaak in twee factoren, te weten in het hooge gehalte aan uitwisselbare kalk en in het lage gehalte aan zuur-oplosbare kalk.

Verder valt het op, dat de verschillende gronden ongeveer even rijk zijn aan zuur-oplosbare CaO (ongeveer 0,2—0,3 pct.), niettegenstaande de gehalten aan uitwisselbare kalk nog al uiteenloopen (van 0,52 pct. tot 1,07 pct.).

De gehalten aan uitwisselbare MgO en K_2O zijn alle zonder

uitzondering laag en zeer laag; de gehalten aan zuur-oplosbare MgO en K_2O zeer hoog en hoog. De totaal-kali en magnesia zijn voor slechts enkele procenten in den adsorptief gebonden vorm aanwezig.

Tabel 10.

Gehalten in gewichtsprocenten op luchtdrogen grond aan adsorptief gebonden, zuur-oplosbare en totaal basen.

Grondmonster nº. B.	51.	54.	55.	56.	63.	64.	65.	Gemiddeld.
Kalk (CaO).								
uitwisselbaar . . .	0,63	0,99	0,99	1,07	0,72	0,91	0,73	0,834
zuur-oplosbaar . .	0,22	0,25	0,22	0,25	0,21	0,29	0,32	0,251
totaal	0,85	1,24	1,21	1,32	0,73	1,20	1,05	1,085
Magnesia (MgO).								
uitwisselbaar . . .	0,08	0,09	0,10	0,09	0,08	0,05	0,07	0,080
zuur-oplosbaar . .	1,12	1,44	1,53	1,68	1,11	1,18	1,32	1,340
totaal	1,20	1,53	1,63	1,77	1,19	1,23	1,39	1,420
Kali (K_2O).								
uitwisselbaar . . .	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,024
zuur-oplosbaar . .	0,47	0,85	0,94	0,96	0,92	0,87	0,77	0,826
totaal	0,50	0,87	0,96	0,98	0,95	0,90	0,79	0,850
Natron (Na_2O).								
uitwisselbaar . . .	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,09	0,06	0,033
zuur-oplosbaar . .	0,27	0,27	0,27	0,27	0,20	0,32	0,29	0,270
totaal	0,28	0,28	0,28	0,28	0,24	0,41	0,35	0,303

Tabel 11.

In procenten van de totaal aanwezige hoeveelheid basen zijn voorhanden in den adsorptief gebonden vorm.

B. nº.	51.	54.	55.	56.	63.	64.	65.	gemiddeld (berekend uit de gemiddelden van tabel 10).
CaO . . .	74,1	79,8	81,8	81,1	71,2	75,8	69,5	76,9
MgO . . .	6,7	5,9	6,1	5,1	6,7	4,1	5,0	5,6
K_2O . . .	6,0	2,3	2,1	2,0	3,1	3,3	2,5	2,8
Na_2O . .	3,6	3,6	3,6	3,6	16,7	22,0	17,1	10,9

Voor zoover uit de enkele natroncijfers een conclusie te trekken is, blijkt het in zuur-oplosbare natrongehalte niet groot te zijn. Het gemiddelde cijfer in tabel 11 is dientengevolge voor natron iets hooger dan voor MgO en K_2O.

Tabel 12.

Grondmonster n°. B.	100 gram luchtdroge grond bevatten milligram-equivalenten: CaO.	MgO.	K_2O.	Na_2O.	Samen.	Op 100 moleculen komen voor: CaO.	MgO.	K_2O.	Na_2O.
	I. *Adsorptief gebonden basen.*								
gemidd. (tabel 10).	29,8	4,0	0,5	1,1	35,4	84,2	11,3	1,4	3,1
	II. *In zuur-oplosbare basen*								
51	7,9	56,0	10,0	8,7	82,6	9,6	67,8	12,1	10,5
54	8,9	72,0	18,1	8,7	107,7	8,2	66,9	16,8	8,1
55	7,9	76,5	20,0	8,7	113,1	7,0	67,6	17,7	7,7
56	8,9	84,0	20,4	8,7	122,0	7,3	68,9	16,7	7,1
63	7,5	55,5	19,6	6,4	89,0	8,4	62,4	22,0	7,2
64	10,4	59,0	18,5	10,3	98,2	10,6	60,1	18,8	10,5
65	11,4	66,0	16,4	9,4	103,2	11,0	64,0	15,9	9,1
gemidd. (tabel 10).	9,0	67,0	17,6	8,7	102,3	8,8	65,5	17,2	8,5
	Totaal-basen (som I en II).								
51	30,4	60,0	10,6	9,0	110,0	27,6	54,6	9,6	8,2
54	44,3	76,5	18,5	9,0	148,3	29,8	51,6	12,5	6,1
55	43,2	81,5	20,4	9,0	154,1	28,0	52,9	13,3	5,8
56	47,1	88,5	20,9	9,0	165,5	28,5	53,5	12,6	5,4
63	26,1	59,5	0,2	7,7	113,5	23,0	52,4	17,8	6,8
64	42,9	61,5	19,1	13,2	136,7	31,4	45,0	14,0	9,6
65	37,5	69,5	16,8	11,3	135,1	27,7	51,5	12,4	8,4
gemidd. (tabel 10).	38,8	71,0	18,1	9,8	137,7	28,2	51,6	13,1	7,1

Vervolgens zijn uit de cijfers van tabel 10 en 11 op de bekende wijze (zie blz. 171) de gehalten aan milligram-equivalenten afgeleid en in tabel 12 (blz. 176) opgenomen en wel afzonderlijk voor de adsorptief gebonden basen (alleen de gemiddelde cijfers), voor de zuur-oplosbare basen en voor de som van deze beide. Ten slotte is dan nog in de tabel opgenomen, hoeveel moleculen kalk, magnesia, kali en natron op 100 moleculen in verschillende vormen voorkomen.

In de eerste plaats blijkt uit deze tabel, dat de zuur-oplosbare basen verre de overhand hebben boven de adsorptief gebonden basen. Gemiddeld bevatten 100 gram grond tegen 36 m.E. adsorptief gebonden basen niet minder dan 102 m.E. zuur-oplosbare basen. Van de totaal-basen (oplosbaar in sterk kokend HCl) komen 26 pct. voor in den adsorptief gebonden vorm en 74 pct. in den zuur-oplosbaren vorm (138 = 36 + 102). We zullen in het volgende hoofdstuk zien, dat de adsorptief gebonden basen desniettegenstaande toch een overheerschende rol in de huishouding van den bodem spelen.

Verder leert ons de tweede helft van tabel 12 (blz. 176), dat de magnesia onder de totaal-basen en vooral onder de zuur-oplosbare basen de voornaamste plaats inneemt. Van de 100 moleculen totaal-basen is ongeveer de helft magnesia (51,6). Evenals bij de adsorptief gebonden basen treden bij de zuur-oplosbare basen en evenzoo bij de totaal-basen de tweewaardige kationen geheel op den voorgrond. Toch zullen we in het volgende hoofdstuk zien, dat het ook hier weer voornamelijk op de verhouding van de verschillende adsorptief gebonden kationen aankomt. Reeds kleine wijzigingen in de gehalten aan adsorptief gebonden éénwaardige kationen (K en Na) brengen groote wijzigingen in het kolloidchemisch evenwicht in den bodem te weeg.

Hoofdstuk IV.

DE BETEEKENIS VAN DE ADSORPTIEF GEBONDEN BASEN IN KLEIGRONDEN.

Zeer in het kort zal ik in dit hoofdstuk trachten een denkbeeld te geven van de groote rol, die de adsorptief gebonden basen in de huishouding van den bodem spelen. Het zal in hoofdzaak op kleigronden betrekking hebben. In het vijfde hoofdstuk zullen dan in het kort eenige humushoudende zandgronden besproken worden. Mijn hoofddoel hierbij is eenige belangstelling voor deze adsorptief gebonden basen te wekken.

§ 9. Het totale gehalte aan adsorptief gebonden basen.

Het eerste gedeelte van tabel 9 (blz. 173) vermeldt de gehalten aan adsorptief gebonden kationen van de onderzochte kleigronden in milligram-equivalenten (= m.E.) op 100 gram grond en tevens hun som (S). Deze laatste grootheid geeft den rijkdom aan adsorptief gebonden basen in één cijfer weer. Er treden groote verschillen in de waarden voor S op. Een zeer laag gehalte bezit de katteklei B 38 (S = 12,4). Zien we van deze buitengewoon lage waarde af, dan bedraagt de som gem. 38,3 m.E., varieerende van 23,3 (bij B 52) tot 48,9 (bij B 339). De vraag rijst nu, waaraan deze verschillen in totaal-gehalten aan adsorptief gebonden basen toe te schrijven zijn.

De rijkdom van den grond aan adsorptief gebonden basen hangt in de eerste plaats af van het gehalte van den bodem aan adsorbeerend materiaal, dat is van het gehalte aan klei en humus. Zware kleigronden bevatten meer van het anorganisch bodemadsorbens (de kleisubstantie of althans een gedeelte daarvan), dan lichte kleigronden en deze weer meer dan zandgronden. En ook het organisch adsorbens, de humussubstantie, komt in den eenen grond in grootere hoeveelheid voor dan in den anderen. Dat er nog een tweede factor zijn invloed op het gehalte aan adsorptief gebonden basen uitoefent, kan blijken bij het onderzoek van gronden van gelijken oorsprong, die even rijk aan adsorbeerend materiaal zijn, doch die in ouderdom met elkander verschillen. Gewoonlijk zal men dan kunnen constateeren, dat de grond des te minder adsorptief gebonden basen bevat, naarmate hij ouder is.

Er zijn twee redenen voor de vermindering van het gehalte aan adsorptief gebonden basen in den grond in den loop der jaren. In de eerste plaats nemen de planten meer basische dan zure bestanddeelen uit den bodem op en in de tweede plaats vermindert het gehalte van den bodem aan basen — en in eerste instantie aan adsorptief gebonden basen — door de uitloogende werking van het regenwater. Ons land bezit een humied klimaat (26), d. w. z. de neerslag overtreft over het geheele jaar ge-

nomen de verdamping en onze gronden worden dus gedurende het grootste gedeelte van het jaar — en ook gemiddeld over het geheele jaar genomen — door een neerdalenden waterstroom uitgeloogd. Deze uitloogende werking wordt aanzienlijk door de in den grond voorkomende zuren, hoofdzakelijk wel het koolzuur, versterkt. De uitloogende werking van koolzuurhoudend water op de adsorptief gebonden basen van het minerale bodemadsorbens heb ik nagegaan door een ouden Groninger kleigrond (B 143 I, zie tabel 1, blz. 155 en tabel 19, blz. 201) herhaalde malen met koolzuurhoudend water uit te loogen, waardoor een kleigrond B 143 III verkregen werd. Zooals uit tabel 1 (blz. 155) blijkt, bevat B 143 I 0,345 pct. CaO en 0,114 pct. MgO tegen B 143 III 0,236 pct. en 0,064 pct., alles in adsorptief gebonden vorm. Beide gronden — B 143 I en III — zijn even rijk aan adsorbeerend bodemcomplex (klei-humus) en we komen dus tot den slotsom, dat dit adsorbeerend bodemcomplex in B 143 III minder met basen verzadigd is dan in B 143 I.

Ik wijs er hier op, dat dit laatste niet zeggen wil, dat het adsorbeerende bodemcomplex van B 143 I met basen verzadigd is. Integendeel, ook in B 143 I is dit complex nog onverzadigd met basen, zooals bleek, toen ik dezen grond met kalkwater behandelde, waardoor zijn gehalte aan adsorptief gebonden basen aanzienlijk steeg. We moeten dus onderscheid maken tusschen gronden, die meer en gronden die minder met basen verzadigd zijn. Het is de gewoonte geworden om te spreken van adsorptief verzadigde en adsorptief onverzadigde gronden en daar bestaat toch eigenlijk bezwaar tegen, omdat er een contenue reeks is, waarvan het eene eindpunt de toestand van volkomen verzadiging is, terwijl aan het andere eindpunt de absoluut onverzadigde gronden staan, die geen spoor van adsorptief gebonden basen meer bevatten (27). De gronden in Nederland staan tusschen beide uitersten in en zijn dus adsorptief onverzadigd. Ik ga hier nu niet verder op in, doch constateer alleen, dat de rijkdom aan adsorptief gebonden basen in ons land met zijn humied klimaat voortdurend afneemt: het adsorbeerende bodemcomplex wordt hoe langer hoe onverzadigder aan adsorptief gebonden basen.

In eenige artikelen (28) heb ik er op gewezen, dat de bodem bij gebrek aan eene voldoende hoeveelheid adsorptief gebonden basen ten slotte een stadium van zóódanige onderverzadiging intreedt, dat het adsorbeerende bodemcomplex zijn functie als waterstofionen-regulateur niet meer op voldoende wijze vervullen kan. Vooral bij bemesting met physiologisch zure zouten is de kans groot, dat zich de gevolgen van het intreden in dit fatale stadium in stoornissen in den plantengroei openbaren.

Behalve deze gevolgen van het verdwijnen van een deel van de geadsorbeerde basen, die dus meer van physiologischen aard zijn, valt er bovendien tengevolge van de verschuiving van den bodem in de onverzadigde richting eene verschuiving van het kolloidchemisch evenwicht in den bodem te constateeren, waar-

door deze eene ingrijpende wijziging, wat zijn physische gesteldheid betreft, kan ondergaan. Het is wel zeker, dat dit laatste proces in kleigronden optreedt, vóórdat nog de bovengenoemde stoornissen in den plantengroei zich voordoen.

De verschuiving van het kolloidchemisch evenwicht in den bodem komt in het kort hierop neer, dat door het uitspoelen eerst van de koolzure kalk en daarna of tegelijkertijd van een deel van de adsorptief gebonden basen — en de kalk en magnesia treden hier op den voorgrond — de bodemgels overgaan in suspensies en solen en ook in ware oplossingen. Er treden in het bodemwater op suspensies van kleideeltjes, ijzeroxydsolen en mogelijk ook aluminiumoxyd- en kiezelzuursolen; verder humussolen en mogelijk ook ware humusoplossingen en ten slotte ook ferrobicarbonaat. En dit alles sijpelt met het bodemwater mee naar de diepte.

Nu zijn er verschillende factoren, die al dit fijne materiaal in de diepere lagen tot uitvlokking kunnen brengen. In de eerste plaats kan de kolloidale bodemoplossing stuiten op een droge laag (de wortelhorizont) of op een laag, die nog rijk aan electrolyten is; mogelijk ook veroorzaakt de fijne capillaire structuur van de onderste lagen eene uitvlokking (29).

Tengevolge van dit uitvlokkingsproces ontstaan dus in den bodem op meerdere of mindere diepte onder de teellaag compacte lagen, die op den duur practisch voor water ondoordringbaar kunnen worden. In zware kleigronden zullen het wel hoofdzakelijk de fijne kleideeltjes zijn, die zich in de poriën van de diepere lagen afzetten, terwijl de ijzer- en humussolen meewerken om de kleideeltjes nog meer samen te kitten. Op deze wijze stel ik mij voor, dat de ondoorlatende kniklagen onder de bouwvoor van oude kleilanden ontstaan. Bij zandgronden zijn het bij ophooping van veel zuren humus hoofdzakelijk de humussolen, die met het regenwater mee naar beneden sijpelen. Deze humussolen voeren het ijzeroxyd uit de bovenste laag van den bodem in kolloidale oplossing mede, bleeken daardoor deze laag en zetten zich daaronder om de zanddeeltjes af. Op deze wijze ontstaan de bekende formaties van bleekzand en humuszandsteen (30). Het optreden van deze banken van humuszandsteen onder bosch kan tenslotte aanleiding geven tot het verdwijnen van de geheele boschvegetatie.

In het bovenstaande is dus aangetoond, dat in ons humied klimaat slechts adsorptief onverzadigde gronden kunnen voorkomen; dat het gebrek aan adsorptief gebonden basen zoodanige afmetingen kan aannemen, dat het tenslotte nadeelig voor den plantengroei wordt, doordat het bodemadsorbens niet meer als waterstofionen-regulateur werken kan en ten slotte, dat in vele gevallen reeds vóór dien tijd eene verschuiving van het kolloidchemisch evenwicht in den bodem intreedt, die aanleiding kan geven tot de vorming van ondoorlatende banken onder kleigronden en humushoudende zandgronden. Het ligt voor de hand,

dat deze toestand van onverzadiging door bemesting met alkalische meststoffen bestreden kan worden. In mijne meer genoemde publicaties heb ik uitvoerig aangetoond (zie o.m. voordracht Delft, blz. 143 e.v.), dat kali en natron voor dit doel niet in aanmerking komen en dat we op bemesting met kalk (en magnesia) zijn aangewezen. Ik kom op dit punt nog nader in § 11 terug.

Tabel 8 en het eerste gedeelte van tabel 9 brengen de duidelijke bewijzen voor den invloed van de kalkbemesting. In de eerste plaats kunnen de bovengronden uit de Betuwe B 51 en B 54 met elkander vergeleken worden. De eerste grond ontving nooit kalk, de tweede is regelmatig gekalkt. B 51 bevat 0,63 pct. tegen B 54 0,99 pct. CaO. S bedraagt resp. 27,4 en 40,5. Het betreft hier evenwel twee grondmonsters, die van verschillende plekken afkomstig zijn en waarvan B 51 minder klei bevat dan B 54. Welk van de twee gronden het sterkst onderverzadigd is, kan op grond van de gehalten aan adsorptief gebonden basen alleen niet gezegd worden. Op dit punt kom ik in § 10 nader terug.

Geheel met elkander te vergelijken zijn de monsters B 333, 335 en 338, d. z. de bovengronden van drie perceeltjes van één proefveld. De volledige bemesting heeft op het totale gehalte aan adsorptief gebonden basen geen invloed gehad (S = 36,1 bij B 335 en = 35,1 bij B 338). Daarentegen bevat het met kalk bemeste perceel (B 333) meer kalk en ook meer adsorptief gebonden basen (S = 42,0). Hetzelfde resultaat geeft de vergelijking van de monsters B 339 (met kalk bemest) en B 341 (onbemest) van het proefveld te Schalkwijk; S is resp. 48,9 en 45,5. In de volgende paragraaf kom ik op deze cijfers nader terug.

§ 10. De verzadigingstoestand van kleigronden.

Uit de vorige paragraaf blijkt voldoende, dat de rijkdom van den grond aan adsorptief gebonden basen een groote rol in de huishouding van den grond speelt en het zal dus van belang zijn dezen rijkdom aan adsorptief gebonden basen, die zijn uitdrukking in de grootheid S vindt, te leeren kennen. Uit het voorgaande zal het echter tevens duidelijk geworden zijn, dat we er met de kennis van deze grootheid S alleen niet komen. Zeer leerrijk is in dit opzicht bijv. de grond B 343, met een vrij hoog gehalte aan adsorptief gebonden basen (S = 38,9). Desniettegenstaande is deze grond gebleken in hooge mate onverzadigd aan basen te zijn en dat niet alleen in het laboratorium, maar ook in de praktijk. Het is een zeer stijve, onhandelbare kleigrond, met een hoog gehalte aan klei. Ten opzichte van dit hooge kleigehalte is het gehalte van 38,9 m.E. adsorptief gebonden basen blijkbaar nog laag te noemen.

Met de vermelding van de som aan adsorptief gebonden basen (S) kan dus niet volstaan worden. Deze som alleen stelt ons

nog niet in staat de gronden voldoende te beoordeelen en met elkander te vergelijken. Wat we noodig hebben, is eene grootheid, die ik den *verzadigingstoestand van den grond (V)* zou willen noemen en die ik definieer als de verhouding van de hoeveelheid adsorptief gebonden basen, die in den grond aanwezig zijn (S), tot de hoeveelheid basen, die de grond totaal adsorptief binden kan (T); beide grootheden in equivalenten uitgedrukt. De wijze, waarop de grootheid T bepaald moet worden laat ik thans in het midden, maar het is duidelijk, dat deze grootheid van het gehalte aan adsorbeerend bodemcomplex moet afhangen. Hoe rijker de grond aan klei en humus is, des te meer basen kan de grond adsorptief binden en des te grooter is T. Van twee gronden, die even rijk aan adsorptief gebonden basen (S) zijn, zal de grond met het hoogste klei-humus-gehalte de grootste T en dus de kleinste V bezitten. Niettegenstaande beide gronden even rijk aan adsorptief gebonden basen (S) zijn, is de zwaardere en humusrijkere grond minder met basen verzadigd dan de andere; de verzadigingstoestand (V) van den eersten grond is kleiner dan die van den tweeden. Bij bemesting van een grond met kalk, blijft T onveranderd, doch neemt S toe. De verzadigingstoestand van den bemesten grond is grooter dan die van den onbemesten. Wanneer omgekeerd het gehalte aan adsorptief gebonden basen in den grond in den loop der eeuwen afneemt, daalt de waarde S. Aangenomen, dat T gelijk blijft, neemt de verzadigingstoestand van den grond af. De oudere gronden bezitten over het algemeen een lageren verzadigingstoestand dan de jongere.

De grootheid T kan men langs verschillende wegen met meer of minder groote nauwkeurigheid trachten te benaderen, maar het is mij tot nu toe niet gelukt deze grootheid met voldoende scherpte te bepalen. De cijfers, die ik vroeger (31) voor enkele gronden gegeven heb, zijn dan ook meer als benaderings-cijfers op te vatten. Ik heb eenige hoop met dit onderzoek thans op den goeden weg te zijn en ik laat het daarom hier rusten, te meer omdat ik mijn doel, om althans eenigen indruk van de verschillen, die in den verzadigingstoestand van de gronden optreden, te geven, ook langs anderen weg kan bereiken. Aangezien het adsorptievermogen van den grond met het specifieke grondoppervlak toeneemt, moet er samenhang tusschen de grootheid T en het gehalte van den grond aan fijne bestanddeelen (klei-humus) bestaan. Uit een voorloopig onderzoek is mij gebleken, dat gronddeeltjes grooter dan 0,02 m.M. nog slechts een gering adsorptievermogen bezitten (32) en ik heb dus gemeend de grootheid T bij eerste benadering met het gehalte aan deeltjes kleiner dan 0,02 m.M. — d.i. aan fractie I en II (zie voor methode van onderzoek noot 19) — evenredig te mogen stellen. In tabel 13 (blz. 184, 185) zijn verschillende kleigronden opgenomen, waarvan zoowel de mechanische samenstelling als het gehalte aan adsorptief gebonden basen bekend is. Van een negental

monsters (zie tabel 13, B 614—B 619 en B 457—B 459) is echter alleen het gehalte aan adsorptief gebonden kalk bepaald. Het zijn echter alle negen normale kleigronden, zoodat de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden basen met vrij groote nauwkeurigheid gelijk gesteld mag worden aan het gemiddelde van tabel 9 (1e gedeelte; zie blz. 173); m. a. w. het kalkgehalte kan op ongeveer 80 pct. van S worden aangenomen. De grootheid S is voor deze negen gronden berekend door het gehalte aan uitwisselbare kalk (in milligram-equivalenten) door 0,8 te deelen. In de laatste kolom van tabel 13 is het gehalte aan adsorptief gebonden basen op fractie (I + II) aangegeven. Het wordt op de volgende wijze berekend. Het monster B382/445 bevat op 100 gram 56,7 gram deeltjes kleiner dan 0,02 m.M. en 37,7 m.E. basen, d.i. op 100 gr. deeltjes kleiner dan 0,02 m.M. 37.7 : 0.567 = 66,5 m.E. (cijfer laatste kolom).

Ik herhaal hier nogmaals, dat deze cijfers den verzadigingstoestand niet weergeven en alleen, zoolang nog geen nauwkeuriger cijfermateriaal beschikbaar is, als benaderingscijfers door onderlinge vergelijking eenigen indruk over de verschillen in verzadigingstoestand bij verschillende gronden kunnen geven. Ik ben mij ook zeer goed bewust van de fout, die ik maak en die het beste uitkomt bij vergelijking van twee gronden met evenhoog gehalte aan fractie (I + II), doch waarvan deze fractie bij den eenen grond A geheel uit deeltjes ter grootte van 0,02 m.M. en bij den anderen B geheel uit deeltjes ter grootte van 0,002 m.M. zou bestaan. Het is duidelijk, dat T_A kleiner moet zijn dan T_B en dit feit komt in mijne berekening niet voor den dag. Practisch doet zich iets dergelijks voor bij het Waalslib (B 577) en de gronden uit de Betuwe (vooral bij de bovengronden B 51 en B 54) eenerzijds en de overige gronden anderzijds. Bij de eerste groep bestaat de fractie (I + II) voor de kleinste helft uit deeltjes van fractie I, bij de tweede groep voor de grootste helft. Duidelijk komt het hier bedoelde verschil voor den dag bij vergelijking van B 577 met B 614, wier gehalten aan fractie (I + II) nagenoeg even groot zijn (65,2 pct. tegen 64,5 pct.). Terwijl echter het Waalslib 25,6 pct. van fractie I tegen 39,6 pct. van fractie II bezit, is deze verhouding bij B 614 nagenoeg precies andersom (41,7 : 22,8). Kunnen we verder nog gelijke scheikundige samenstelling van de deeltjes aannemen, dan is $T_{614} > T_{577}$. Al deze overwegingen hebben mij er toe geleid voor de vergelijking de cijfers van de laatste kolom te bezigen, doch hierbij de bovengenoemde groepen afzonderlijk te bespreken en wel in de eerste plaats de groep gronden uit Groningen, Zeeland, Noord-Holland en Zuid-Holland en daarna uit de Betuwe. Ik zal hierbij spreken over de waarde voor den verzadigingstoestand, maar zooals reeds opgemerkt is, zijn de waarden van de laatste kolom van tabel 13 slechts bij benadering met deze grootheid te vergelijken.

Grondmonster nr. B.	BIJZONDERHEDEN.	Voor verdere gegevens zie tabel	Mechanische samenstelling (in procenten op luchtdrogen grond). (De grootte van de deeltjes is in duizendste millimeters aangegeven). fractie I (kleiner dan 2).	fractie II (van 2—20).	fracti I+II (klein dan 20
382/445	Bath-polder (vrij gezond) . .	15 en 16, blz. 195.	35,9	20,8	56,7
383/446	Bath-polder (tamelijk ziek) . .		2[illegible].9	21,4	54,3
428	Reiderwolderpolder	8 en 9, blz. 172 en 173.	43,6	26,2	69,8
577	Waalslib		25,6	39,6	65,2
143 I	Oude Groninger klei	19, blz. 201.	25,1	15,1	40,2
143 IV	Ammoniaklei	—	25,1	15,1	40,2
520	Anna-Paulownapolder (bemonsterd in het jaar 1918).	14 en 15, blz. 194 en 195.	19,0	11,7	30,7
525/526			29,4	19,0	48,4
529			22,0	13,1	35,1
535/541			17,4	9,4	26,8
547/553					
610			22,5	13,0	35,5
333	Oude Utr. kleigronden: bemest met kalk . .	8 en 9, blz. 172 en 173.	48,9	28,0	76,9
335	zelfde proefveld zonder kalk.		46,6	27,8	74,4
338			52,6	26,0	78,6
339	met kalk bemest. . .		40,8	31,8	72,6
341	onbemest		41,0	31,8	72,8
343	onbemest (geen proefveld)		52,9	23,9	76,8
614	Zware kleigrond: Groningen.	4, blz. 163.	41,7	22,8	64,5
615			42,5	24,1	66,6
616	Zware zavel: Groningen.		17,6	11,5	29,1
617			18,8	11,8	30,6
618	Middelmatig zware kleigrond: Groningen.		28,9	18,7	47,6
619			31,1	19,5	50,6
457	Knikprofiel Uitwierda (bij Appingedam): bovengrond	—	31,3	21,8	53,1
458	1e kniklaag	—	38,3	23,0	61,3
459	2e kniklaag	—	49,2	25,5	74,7
51	Knikprofiel bouwland Betuwe (nooit gekalkt): bovengrond		23,0	31,0	54,0
52	middenlaag		23,9	35,0	58,9
53	kniklaag		41,3	41,0	82,3
54	Knikprofiel boomgaard Betuwe (gekalkt): bovengrond	8 en 9, blz. 172 en 173.	26,6	42,0	68,6
55	middenlaag		38,6	38,9	77,5
56	kniklaag		44,8	35,1	79,9
65	Katteklei, onderlaag (Hazerswoude).		38,9	32,6	71,5
38	Zeer zure katteklei (Alexanderpolder)		niet bepaald, doch ongeveer als B 65.		

* In dit monster bevinden zich eenige schelpjes.

kleigronden.

Koolzure kalk ($CaCO_3$) in pct. op lichtdrogen grond.	100 gr. grond bevatten milligram-equivalenten uitwisselbare		Som milligram-equivalenten basen (S) in procenten op fractie		Grondmonster nº. B.
	kalk.	basen (S).	I.	I + II.	
7,30	24,3	37,7	105,0	66,5	382/445
9,23	18,6	36,6	11 ,3	67,4	383/446
8,90	31,4	44,7	102,5	64,0	428
8,68	21,1	24,4	95,3	37,4	577
9,13	12,3	24,4	97,2	60,7	143 I
n. b.	1,1	14,3	57,0	35,6	143 IV
6,2	10,8	20,4	107,3	66,4	520
5,2	11,5	27,3	92,9	55,4	525/526
4,8	13,1	19,9	90,5	56,7	529
6,1	10,6	17,3	99,4	64,5	535/541 547/553
6,3	12,0	21,3	94,7	60,0	610
0,28	31,1	42,0	85,9	54,6	333
0,27	27,1	36,1	77,5	48,5	335
0,10	26,4	35,1	66,7	44,7	338
0,16	40,0	48,9	119,8	67,4	339
0,16	35,0	45,5	111,0	62,5	341
0,10	27,1	38,9	73,5	50,6	343
0,75	25,7	32,1	77,0	49,8	614
6,46	23,6	29,5	69,4	44,3	615
4,92	13,2	16,5	93,8	56,7	616
4,92	13,2	16,5	87,8	53,9	617
2, 0	18,2	22,7	78,5	47,7	618
2,90	18,6	23,2	74,6	45,8	619
1,06	18,0	22,5	71,9	42,4	457
0,14	13,4	16,7	43,6	27,2	458
0,00	13,1	16,4	33,3	22,0	459
0,00	22,5	27,4	119,1	50,8	51
1,89 *	18,9	23,3	97,5	39,5	52
0,00	31,1	35,8	86,7	43,5	53
0,07	35,4	40,5	152,3	59,0	54
0,22	35,4	41,0	106,2	52,9	55
0,12	38,2	43,3	96,7	54,2	56
0,00	26,1	31,9	81,7	44,6	65 38
0,00	7,5	12,4	zeer laag (minder dan B 459).		

De verzadigingstoestand van de gronden van de 1e groep schommelt tusschen 67,4 en 22,0. Zelfs ligt de verzadigingstoestand van het monster katteklei B 38 (Zuid-Holland) vermoedelijk nog lager (33). Aan den hoogsten kant treffen we de jonge poldergronden aan en wel vooraan de gronden uit Zeeland (66,5—67,4) en den grond uit den Reiderwolderpolder (B 428 met 64,0). De gronden uit den Anna-Paulownapolder bezitten waarden van 56,4—66,4. Eenige verwondering wekt het, dat de oude gronden B 143 I en B 341, resp. afkomstig uit Groningen en Utrecht, ook nog waarden boven de 60 bezitten (resp. 60,7 en 62,5). Wat den Groninger kleigrond betreft, zijn stugge, ondoorlatende structuur is — niettegenstaande de vrij hooge waarde van 60,7 voor den verzadigingstoestand — wel te verklaren uit het feit, dat onder de adsorptief gebonden basen de natron minder op den achtergrond treedt dan dit in normale kleigronden het geval is. Zooals in de volgende paragraaf uiteengezet zal worden, wordt het kolloidchemisch evenwicht in den grond niet alleen beheerscht door den verzadigingstoestand van den grond, maar mede door de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen.

De onbemeste perceelen van de beide Utrechtsche proefvelden (B 335 bij W. DE WITH te Lopikerkapel en B 341 bij A. UIJTTEWAAL te Schalkwijk) vertoonen een vrij groot verschil in de kalkgehalten (0,78 pct. tegen 0,98 pct.). Aangezien ze verder vrijwel even zwaar zijn (gehalten aan klei resp. 74 pct. en 73 pct.) is de verzadigingstoestand van B 335 kleiner dan die van B 341 (48,5 tegen 62,5). Op grond van deze cijfers zou de kalkbehoefte van den grond te Lopikerkapel grooter moeten zijn dan die van den grond te Schalkwijk. Het is te betreuren, dat de proefvelden niet voortgezet zijn, zoodat niet kan nagegaan worden, of deze onderstelling juist is. Ik volsta dus met de opmerking hier, dat blijkens het verslag van de Rijkslandbouwproefvelden in de provincie Utrecht over het jaar 1914 (blz. 8): „ook dat jaar de werking van de kalkbemesting na te gaan was aan de lossere zode, die daardoor ontstond; verder aan de afwezigheid van zuring". Een grond met een verzadigingstoestand van 62,6 blijkt dus nog gevoelig voor een kalkbemesting te zijn. Dit feit werpt een helder licht op de groote behoefte aan eene kalkbemesting van de kleigronden, die volgens tabel 13 cijfers van 50, 40, 30 en zelfs lager bezitten.

Bij de hoogere waarden treffen we ten slotte nog den Groninger zavelgrond (B 616 en B 617) aan. Daarna volgen de Utrechtsche gronden B 343 en B 338, waarvan de laatste reeds vrij sterk onverzadigd is (44,7) en de Groninger gronden (B 614—615 en B 618—619). Met vrij groote zekerheid kan men zeggen, dat deze gronden dankbaar voor eene kalkbemesting zullen zijn. Ook de verzadigingstoestand van den ondergrond van de „katteklei" te Hazerswoude (B 65) is niet hoog (44,6). De bovengrond van dit profiel is niet nader onderzocht, doch zal waarschijnlijk nog wel minder verzadigd zijn.

De drie grondmonsters B 457—459 leveren eene zeer belangrijke bijdrage voor onze kennis aangaande de beteekenis van den verzadigingstoestand voor de physische gesteldheid van den grond. Deze grondmonsters zijn afkomstig van een knikprofiel, dat ik in Juni 1917 door de welwillende tusschenkomst van den heer N. H. TONKES te Solwerd (bij Appingedam) kon bemonsteren. De plek is gelegen even ten Noorden van de spoorlijn Appingedam—Delfzijl, ten Oosten van de Uitwierder Maar. De omstandigheid, dat men juist bezig was de knik uit te graven, bood een schoone gelegenheid aan om het geheele profiel te bemonsteren. Ik volsta hier met de mededeeling, dat zich daar ter plaatse op een laag van lichte klei een ongeveer 85 à 100 c.M. dikke laag zware klei had afgezet. In deze bovenste laag heeft de knikformatie zich afgespeeld. De bovenste laag van 0—25 c.M. (B 457) is zware kleigrond, die tengevolge van de kalkbemesting nog eenige koolzure kalk bezit. Dan volgt de eerste kniklaag van 25 c.M. tot 52,5 c.M. (B 458) en daarnà de tweede kniklaag van 52,5 tot 77,5 c.M. (B 459). In de eerste kniklaag zijn twee lagen te onderscheiden; de bovenste laag is bleek gekleurd, de onderste laag is bruinachtig van tint door afgezet ijzeroxyd. Naar analogie met de bleekzandformatie zou ik hier van bleekklei kunnen spreken (34). Ik stel mij nu voor, dat in de eerste plaats de koolzure kalk uit de klei weggespoeld is en dat daarnà en mogelijk ook reeds eerder de adsorptief gebonden basen, waaronder voornamelijk de kalk, aan de beurt gekomen zijn. Dit uitspoelingsproces heeft de vorming van kleisuspensies in de hand gewerkt: de fijne kleideeltjes zijn (met humussolen, ijzeroxydsolen, ook ferro-oplossingen, enz.) naar beneden gezakt en hebben zich in de dieper gelegen lagen afgezet. Duidelijk komen de resultaten van dit proces in de cijfers van tabel 13 voor den dag. De onderste kniklaag (B 459) bevat het meeste klei (74,7 pct. van fractie I en II); dan volgt de middelste laag B 458 met 61,3 pct. en ten slotte de bouwvoor B 457 met 53,1 pct. Het kalkgehalte van B 457 is hooger dan van B 458 en B 459, zoodat het kalkgehalte naar de diepte afneemt. Op de oorzaken van dit verschijnsel, dat ik bij meerdere knikprofielen waarnam, kom ik in eene afzonderlijke publicatie over het knikvraagstuk terug. Ik beperk mij hier tot de opmerking, dat de verzadigingstoestand vooral van de zwaarste kniklaag B 459 de zeer lage waarde van 22,0 vertoont. Ook de 1e kniklaag (B 458) is nog sterk onverzadigd (27,2). Eene eenvoudige berekening toont aan, welke enorme hoeveelheden kalk er noodig zijn om den verzadigingstoestand van deze sterk onverzadigde gronden weer op het peil van goede kleigronden te brengen. Stellen wij, dat het cijfer in de laatste kolom daartoe op minstens 60 gebracht moet worden, dan is daarvoor noodig eene verhooging van het kalkgehalte van B 457 met 0,26 pct., van B 458 met 0,56 pct. en van B 459 met 0,80 pct. Per H.A. zijn daartoe noodig voor de drie lagen ongeveer 10 000 K.G., 25 000 en 32 000 K.G. kalk, totaal ongeveer 67 000

K.G. kalk (CaO) of de landbouwkalk op 48 pct. CaO stellende, ongeveer 140 000 K.G. landbouwkalk per bunder. Er is over de knikvorming en de middelen om deze vorming te voorkomen, nog veel te zeggen, maar ik hoop te hebben aangetoond, dat de studie van den verzadigingstoestand van den grond ons niet alleen veroorlooft een dieperen blik in het knikvormingsproces te slaan, maar ons tevens kan inlichten over de maatregelen, welke in de praktijk ter bestrijding van de knikplaag genomen moeten worden. Meer in het bizonder hoop ik, dat de bepaling van den verzadigingstoestand van den grond ons in de toekomst in staat zal stellen met vrij groote nauwkeurigheid het stadium van de onderverzadiging van den grond vast te stellen, waardoor het mogelijk zal zijn, tijdig de noodige maatregelen te nemen.

Ik wil hier nog de aandacht op enkele cijfers van tabel 13 vestigen, die ons doen zien, dat de verzadigingstoestand van den grond tengevolge van de kalkbemesting stijgt. Daartoe kunnen we vergelijken B 457 (42,4) met B 458 (27,2) en B 459 (22,0); B 333 (54,6) met B 335 (48,5) en B 338 (44,7) en ten slotte B 339 (67,4) met B 341 (62,5).

Eene afzonderlijke bespreking verdient No. B 143 IV. Dit monster is uit den ouden Groninger kleigrond B 143 I bereid door dezen grond met eene oplossing van ammoniumchloride uit te loogen. Bij dit proces verdringen de NH_4-ionen uit de NH_4Cl-oplossing de adsorptief gebonden kationen (Ca, Mg, K en Na) uit den bodem. Blijkens een later onderzoek heeft deze verdringing vrijwel volkomen plaats gehad; B 143 IV bevat nog slechts 0,03 pct. CaO = 1,1 m.E. (zie tabel 1). Men zou nu een totaalgehalte van B 143 IV aan adsorptief gebonden kationen (S) verwachten, gelijk aan dat van B 143 I, dus van 24,4 m.E. op 100 gr. grond. Dit is echter niet het geval. B 143 IV bevat naast 0,03 pct. CaO (= 1,1 m.E. Ca) slechts 0,185 pct. stikstof (N), d.i. 13,2 m.E., totaal dus 14,3 m.E. inplaats van 24,4. Deze daling is als volgt te verklaren. Na uitlooging van B 143 I met de ammoniumchloride-oplossing moest het overtollige NH_4Cl door water uitgewasschen worden. Dit uitwasschen leverde moeilijkheden op, doordat het waschwater al spoedig troebel doorliep. Die moeilijkheid werd overwonnen door de ammoniaklei — want met dezen naam kan men den nieuwen kleigrond, die nagenoeg alleen adsorptief gebonden NH_4-ionen bevat, bestempelen — in hooge cilinders 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. Dit feit is zoowel uit theoretisch als uit practisch oogpunt van belang. Uit theoretisch oogpunt, omdat het bewijst, dat de oude opvatting als zou de grond de NH_4-ionen sterker binden dan de Ca-ionen, onjuist is (35). En practisch is dit feit van belang, omdat wat voor de NH_4-ionen gebleken is, in nog sterker mate voor de

zwakker gebonden Na-ionen geldt. Na eene overstrooming met zout water vindt dus in de eerste plaats eene verdringing van de Ca-ionen uit de kleisubstantie door Na-ionen plaats; doch daarnà loogt het regenwater een deel van deze Na-ionen uit de kleisubstantie uit. Bovendien gaan de calciumhumaten gedeeltelijk althans over in natriumhumaten, welke ook voor een deel uit den bodem worden uitgespoeld. De verzadigingstoestand van den grond daalt dus nà eene overstrooming met zeewater. Ook met dit feit zal de praktijk rekening dienen te houden.

De tweede groep gronden omvat het Waalslib B 577 en de Betuwe-gronden B 51—56. Zooals reeds werd opgemerkt, gaat eene vergelijking met de vorige groep met het oog op het verschil in mechanische samenstelling tusschen de beide groepen niet op. Enkel uit het feit, dat het verzadigingscijfer van 37,4 voor het Waalslib in vergelijking met de cijfers van de eerste groep zeer laag is, mogen we dus niet tot een lagen verzadigingstoestand van dit slib besluiten. Wel kunnen we het Waalslib B 577 met de beide bovengronden uit de Betuwe (B 51 en B 54) vergelijken, doch ook dan treft ons de lage waarde voor den verzadigingstoestand van het Waalslib. Zelfs de oude Betuwe-grond B 51, die nooit gekalkt werd, bezit een vrij wat hoogeren verzadigingstoestand dan het Waalslib (50,8 tegen 37,4). Ik schrijf deze lage waarde van het Waalslib aan de gedeeltelijke uitlooging van de adsorptief gebonden basen door het rivierwater toe. Dat vooral de zwakker gebonden Na-ionen het sterkst worden uitgeloogd en het Waalslib dus arm aan Na-ionen zal zijn, ligt voor de hand. Bij de verdere verweering is er geen enkele reden voor verhooging van dit gehalte aan adsorptief gebonden Na-ionen en het lage gehalte aan adsorptief gebonden Na-ionen in de Betuwe-klei is hiermede tevens verklaard. Op het zeer opmerkelijke verschil in het gehalte aan adsorptief gebonden Na-ionen in zoet- en zoutwater-bezinkingen kom ik nader terug. Mag men aannemen, dat de Betuwe-klei B 51 en B 54 oorspronkelijk dezelfde samenstelling als het Waalslib B 577 bezeten heeft, dan heeft men zich de verweering van het Waalslib als volgt voor te stellen. Het koolzuurhoudende bodemwater lost de koolzure kalk langzamerhand als calciumbicarbonaat op. Het vrij sterk onderverzadigde Waalslib kan zijn behoefte aan adsorptief gebonden basen door adsorptie van kalk uit de calciumbicarbonaat-oplossing dekken. Het gehalte aan adsorptief gebonden kalk en daarmede de verzadigingstoestand van den grond neemt dus ten koste van het gehalte aan koolzure kalk toe. Hoever dit proces doorgaat, is onbekend. Wanneer het gehalte aan koolzure kalk uitgeput is — en misschien reeds eerder — moet de verzadigingstoestand van den grond weer langzamerhand afnemen. In dit laatste stadium verkeert B 51. Uit deze beschouwingen volgt echter, dat het versche Waalslib, niettegenstaande zijn vrij hoog gehalte aan koolzure kalk, toch spoedig behoefte aan eene kalkbemesting kan krijgen. In dit verband wijs ik op een uitlating, die ik eenige

jaren geleden gedaan heb (36), omtrent den kalkrijkdom van het slib onzer rivieren. Een systematisch onderzoek van het door onze rivieren aangevoerde slib komt mij zeer wenschelijk voor.

Ten slotte geeft de tabel 13 nog de gelegenheid het knikproces in de Betuwsche kleigronden te bestudeeren. Ook hier zien we een toename van het gehalte aan kleine deeltjes van boven naar de kniklaag toe. De uitspoeling van de kalk is niet zoover gegaan als in den Uitwierder knik. Het kalkgehalte neemt naar beneden toe; de kniklagen zijn rijker aan kalk en ook aan adsorptief gebonden basen (S) dan de bovenliggende lagen. Aangezien de kniklagen echter zwaarder zijn en dus meer basen kunnen binden, is hun verzadigingstoestand geringer; de verschillen zijn echter minder dan bij den flink uitgeloogden knik uit Uitwierda.

Met het bovenstaande is naar ik meen voldoende aangetoond, welk een gewichtige rol de verzadigingstoestand van den bodem in de geheele huishouding van den bodem speelt.

§ 11. De onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden basen.

Ik heb reeds opgemerkt, dat de Ca-ionen in de in tabel 8 opgenomen kleigronden onder de adsorptief gebonden ionen de voornaamste plaats innemen. Gemiddeld bevatten de onderzochte kleigronden op 100 uitwisselbare kationen 79 Ca-, 13 Mg-, 2 K- en 6 Na-ionen; of — waar het speciaal op de verhouding tusschen de bivalente en de univalente ionen aankomt — op 100 adsorptief gebonden kationen komen gemiddeld voor 92 tweewaardige en 8 éénwaardige ionen. Sommige van de onderzochte gronden geven cijfers, die vrij veel van dit gemiddelde afwijken. In de eerste plaats valt de aandacht op de gronden B 428 en B 429, afkomstig uit een jongen zeepolder (Reiderwolderpolder, Groningen, ingedijkt 1862). Op de oorzaak van deze afwijking kom ik aan het slot van deze paragraaf terug *). Met uitzondering van deze jonge poldergronden bevat B 343 het hoogste gehalte aan éénwaardige kationen (15 tegen 85 tweewaardige ionen). In de Betuwe-gronden, alsmede in het Waalslib en verder in den zeer diep gelegen ondergrond B 66 (1 M. onder maaiveld) bedraagt het gehalte aan univalente ionen slechts 2 à 3, waartegenover 97 à 98 Ca- en Mg-ionen staan. Er treden dus nogal betrekkelijk groote verschillen op, doch zelfs in de gronden B 428 en 429 nemen de bivalente ionen nog een overheerschende plaats onder de adsorptief gebonden kationen in.

In eenige voorloopige mededeelingen (37) heb ik er reeds op gewezen, dat het voor het kolloidchemisch evenwicht in den bodem lang niet onverschillig is, welke kationen het absorbeerende klei-humus-complex gebonden houdt. In de praktijk komt de invloed van de onderlinge verhouding van de geadsorbeerde kationen neer op het aan iederen landbouwer welbekende feit, dat kalkverbindingen een gunstigen invloed op de structuur van

*) Zie Naschrift.

den grond uitoefenen, terwijl bemesting met natriumverbindingen (bijv. chilisalpeter) in tegenovergestelde richting werkt en den grond slijmig maakt. Door bemesting met kalk gaat de grond over in de kruimelstructuur; bemesting met natronzouten brengt den grond in de enkelkorrelstructuur en vooral zou dit bij bemesting met natronloog het geval zijn. Door eene kalkbemesting verbetert de bodemstructuur; de zware stijve kleigronden worden poreus, ze laten dan het water gemakkelijk door en drogen vlug op, wat de circulatie van de bodemlucht en de bodemwarmte bevordert. Door langdurige bemesting met chilisalpeter worden de kleigronden daarentegen tot eene slibbige massa, die lang nat blijft, het water moeilijk doorlaat en die dus langzamer opdroogt en waarin lucht en warmte minder gemakkelijk binnendringen. Het spreekt wel vanzelf, dat zich in dergelijke physisch uiteenloopende bodemtypen ook zeer verschillende processen, zoowel van chemischen als bacteriologischen aard moeten afspelen.

Theoretisch is het verschil tusschen den invloed van bemesting met kalkzouten eenerzijds en met natronzouten anderzijds op de structuur van den grond terug te brengen tot het feit, dat de eerste de vorming van gels, de tweede de vorming van suspensies en solen in den grond bevorderen. De oorzaak van dit feit is gelegen in de omstandigheid, dat de deeltjes van eene waterige kleisuspensie en van een humussol eene elektrisch negatieve lading bezitten. Bij de kleideeltjes stel ik mij voor, dat deze negatieve lading tot stand komt, doordat de moeilijk diffundeerbare silikaationen aan de oppervlakte van de kleiklompjes blijven, terwijl de H-ionen en de Ca-, Mg-, K- en Na-ionen er naar streven zich in de vloeistofphase te begeven. Ten gevolge van dit verschil in streven van de ionen vormt zich om de kleiklompjes heen eene elektrische dubbellaag, in het binnenste waarvan de negatief geladen silikaat-ionen zich bevinden, die de negatieve lading aan de klompjes geven; in het buitenste positief geladen belegsel van deze elektrische dubbellaag bevinden zich de positieve ionen. Op dezelfde wijze vormt zich om de humusdeeltjes eene elektrische dubbellaag; in het binnenste belegsel bevinden zich de anionen, in het buitenste de kationen. De stabiliteit van deze disperse systemen wordt beheerscht door de elektrische lading van de deeltjes. Daalt de lading van de deeltjes beneden zekere waarde (kritische potentiaal), dan vindt uitvlokking plaats. Het ligt voor de hand om aan te nemen, dat de oorzaak van deze ontlading — en de daarmede gepaard gaande uitvlokking — hierin te zoeken is, dat de positief geladen kationen van de uitvlokkings-elektrolyt door de negatief geladen gronddeeltjes worden opgenomen. Bij dit uitvlokkingsproces speelt de valentie van de uitvlokkende ionen een groote rol. Met de valentie neemt het uitvlokkend vermogen sterk toe (38). Tweewaardige kationen (Ca, Mg) vlokken kleideeltjes, die in water gesuspendeerd zijn, in veel kleinere concentratie uit, dan éénwaardige ionen (Na, K). Driewaardige ionen (bijv. Al) vlokken weer sterker uit dan twee-

waardige. Bij eene kleisuspensie vond ik de verhouding van de concentraties, waarin de ionen Al, Ca, K (en Na) nagenoeg even sterke uitvlokking gaven, ongeveer als 1 : 8 : 500 (39). Eerst bij vrij sterke concentraties vlokken dus Na- en K-verbindingen de kleisuspensie uit. In geringe concentraties oefenen K- en Na-verbindingen juist eene omgekeerde werking uit; zij peptiseeren de kleideeltjes, d. w. z. zij doen de bestaande kleivlokken — d. z. dus conglomeraten van zelfstandige deeltjes — in de zelfstandige deeltjes uiteenvallen. De gevolgen van deze peptiseerende werking van kleine hoeveelheden Na-verbindingen zijn dus tegenovergesteld aan die van de coaguleerende werking van de kalkverbindingen.

Tot recht begrip van deze processen dient men goed in te zien, dat het niet de in het bodemwater opgeloste elektrolyten zijn, welke de bodemdeeltjes uitvlokken of omgekeerd peptiseeren, maar dat deze beide processen beheerscht worden door de op de oppervlakte van de bodemdeeltjes geadsorbeerde ionen. Wel komt er evenwicht tusschen de geadsorbeerde ionen en de in het bodemwater aanwezige ionen tot stand, welk evenwicht door de bekende adsorptie-isotherm van FREUNDLICH wordt uitgedrukt. Het kolloidchemisch evenwicht in den grond hangt geheel af van de onderlinge verhouding tusschen de op de bodemdeeltjes geadsorbeerde bivalente en univalente kationen. Eene wijziging in deze verhouding gaat met eene wijziging van dit evenwicht gepaard, die zich in eene verandering van de bodemstructuur openbaart.

De onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen ondergaat in de eerste plaats eene wijziging onder invloed van de bemesting, zooals zeer eenvoudig is in te zien. Bij bemesting bijv. met KCl lost dit zout eerst in het grondwater op, waarna de K-ionen uit de bodemoplossing in wisselwerking treden met adsorptief gebonden ionen in den bodem. Na-, Mg- en hoofdzakelijk Ca-ionen gaan uit het adsorbeerende klei-humus-complex over in de bodemoplossing, terwijl hun plaats op de oppervlakte van de bodemdeeltjes door K-ionen ingenomen wordt. Door jarenlange bemesting met chilisalpeter ($NaNO_3$) zal het adsorbeerende bodemcomplex dus rijker aan adsorptief gebonden Na-ionen worden (40). En vooral nà eene overstrooming met zeewater zal eene wijziging in de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen optreden, tengevolge waarvan het gehalte aan Ca-ionen daalt en vooral dat aan Na-ionen stijgt. Dat dit inderdaad het geval is, kan uit het volgende onderzoek blijken.

In het begin van het jaar 1916 overstroomde de Anna Paulowna-polder (Noord-Holland) en stond eenigen tijd onder zout water. In den zomer van het jaar 1918 — dus ongeveer 2½ jaar later — werden op verschillende plekken in dezen polder grondmonsters genomen en op adsorptief gebonden basen onderzocht. In tabel 14 (zie blz. 194) zijn eenige bizonderheden aangaande deze monsters opgenomen, benevens de gehalten aan

losgebonden water, koolzure kalk, klei en zand. Onder „klei" wordt in deze tabel verstaan de som van fractie I (deeltjes kleiner dan 0,002 m.M.) en fractie II (deeltjes tusschen 0,02—0,002 m.M.); onder „zand" de deeltjes tusschen 0,02—2 m.M. De mechanische samenstelling van den grond (gehalten aan de vier fracties) is bepaald nà behandeling van den grond met verdund zoutzuur en verdere afslibbing met verdunde ammonia (41). Verder zijn in tabel 15 (zie blz. 195) de gehalten aan uitwisselbare basen opgenomen en wel in procenten en in milligram-equivalenten (m.E.). Uit deze laatste cijfers is de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen berekend (op totaal 100 adsorptief gebonden ionen). In deze tabel zijn tevens een tweetal Zeeuwsche gronden opgenomen, afkomstig uit den noordelijken Bathpolder (Kavel 88), Zeeland. Een gedeelte van deze kavel lag in Maart 1906 tijdens de overstrooming geploegd (perceel G), een gedeelte in winterkoren (perceel S). Toen beide stukken in het jaar 1916 bemonsterd werden, was er nog duidelijk verschil in de bodemstructuur te zien. Het had Vrijdag 3 Maart goed geregend; op Maandag 6 Maart 1916 was het land op perceel S reeds droog, terwijl op G nog veel water tusschen de voren instond (42). B 382 is afkomstig van het vrij gezonde land S, B 383 van het nog zieke land G. In Maart 1917 zijn de beide plekken nog eens bemonsterd (B 445 en B 446). De monsters B 382 en B 445 zijn dus afkomstig van het vrij gezonde land S; B 383 en B 446 van het nog vrij zieke land G.

Men kan de opmerking maken, dat het strenge bewijs, dat de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen zich tengevolge van eene overstrooming met zeewater wijzigt, niet geleverd is, omdat de gehalten aan adsorptief gebonden kationen van de in tabel 15 opgenomen grondmonsters vóór de overstrooming niet bekend zijn. Intusschen geeft een enkele blik op de tabel 15 toch duidelijk het groote verschil van deze door zeewater geteisterde kleigronden met de normale kleigronden van tabel 9 aan. Gemiddeld bevatten de eerste op 100 adsorptief gebonden kationen slechts 56,9 Ca- en 20,2 Mg-ionen, samen *77* bivalente kationen tegen 3,7 K- en 19,2 Na-ionen, samen *23* univalente kationen, terwijl in de normale kleigronden gemiddeld tegen *92* bivalente slechts *8* univalente kationen staan.

Sommige cijfers van tabel 15 leveren echter n. m. m. een direct bewijs voor het verband tusschen de structuur van den grond en de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen. Ten einde dit aan te toonen, herinner ik er aan, dat REINDERS (43) reeds in 1876 er op wees, dat de grond, die tijdens de overstrooming geploegd lag, het meest dichtslibde. Ook stoppelland wordt dichtgeslibd, maar niet zoo erg; men ziet, zegt REINDERS, de stoppels van een stoppelveld boven den grond schijnbaar omhoog geheven. De gras- en klaverlanden zijn nog minder dichtgeslibd. REINDERS geeft ook eene verklaring voor dit verschijnsel. Hij neemt aan, dat de wortels van het winterkoren of van de

zode den grond als een netwerk vasthouden en daardoor het dichtslibben tegengaan. Ditzelfde verschijnsel heb ik in den Anna Paulownapolder kunnen waarnemen. Zoo is bijv. plek 525—526 (tijdens de overstrooming geploegd) slechter dan plek 529 (tijdens de overstrooming in lucerne) en zooals reeds werd opgemerkt is plek 383—446 slechter dan plek 382—445 (Bathpolder).

Tabel 14.

Grondmonster n°. B.	Land van den Heer (P = tegenwoordig proefveld).	Z = zwaar. z = zavel. k = kleigrond.	Tijdens de overstrooming in het begin van het jaar 1916 lag het land in	Gehalte van den luchtdrogen grond in procenten aan							
				Losgebonden water.	Koolzure kalk ($Ca\,CO_3$).	Grootte der deeltjes.		Klei (I + II) (deeltjes kleiner dan 0,02 m.M.).	Grootte der deeltjes.		Zand (III + IV) (deeltjes van 2— 0,02 m.M.).
						Kleiner dan 0,002 m.M. fractie I.	tusschen 0,002 en 0,02 m.M. fractie II.		tusschen 0,02 en 0,2 m.M. fractie III.	tusschen 0,2 en 2 m.M. fractie IV.	
520	A. C. Geertsema (P.)	Z. z.	—	3,1	6,2	19,0	11,7	30,7	58,3	1,7	60,0
525, 526	J. A. Waiboer (P.)	Z. k.	geploegd	4,4	5,2	29,4	19,0	48,4	41,0	1,0	42,0
529		k.	in lucerne	2,6	4,8	22,0	13,1	35,1	55,5	2,0	57,5
535	J. C. Geerligs (P.)	z.	in karwij	2,2	6,4	17,4	9,6	27,0	63,0	1,4	64,4
511		z.	in tarwe	2,1	6,1	17,4	9,1	26,5	63,5	1,8	65,3
547		z.	geploegd	2,2	6,2	17,7	9,4	27,1	62,4	2,1	64,5
553		z.	in klaver	2,4	5,6	17,2	9,3	26,5	63,6	1,9	65,5
565	V. Kaan (P.)	Z. k.	—	2,9	3,8	28,3	18,6	46,9	43,4	3,0	46,4
610		k.	—	4,2	6,3	22,5	13,0	35,5	n. b.	n. b.	54,0

B 525 en 526 zijn twee monsters afkomstig van éénzelfde plek.

Tabel 15.

Grondmonster nº. B.	Gehalten aan uitwisselbare of adsorptief gebonden basen op luchtdrogen grond								Op 100 adsorptief gebonden ionen komen voor			
	in procenten.				in milligram-equivalenten op 100 gr. grond.							
	Kalk. (CaO)	Magnesia. (MgO)	Kali. (K_2O)	Natron. (Na_2O)	Ca.	Mg.	K.	Na.	Som.	Ca.	Mg.	K.	Na.
520	0,302	0,098	0,033	0,125	10,8	4,9	0,7	4,0	20,4	53,0	24,0	3,4	19,6
525 en 526	0,321	0,136	0,083	0,223	11,5	6,8	1,8	7,2	27,3	42,1	25,0	6,5	26,4
529	0,367	0,070	0,037	0,078	13,1	3,5	0,8	2,5	19,9	65,8	17,6	4,0	12,6
535	0,29	0,07	0,022	0,085	10,4	3,5	0,5	2,7	17,1	60,8	20,5	2,7	16,0
541	0,31	0,07	0,027	0,110	11,1	3,5	0,6	3,6	18,8	59,2	18,7	3,1	19,0
547	0,253	0,082	0,035	0,084	9,0	4,1	0,7	2,7	16,5	54,5	24,7	4,5	16,3
553	0,34	0,05	0,025	0,050	12,1	2,5	0,5	1,6	16,7	72,3	14,9	3,2	9,6
565	0,391	0,160	0,057	0,205	14,0	8,0	1,2	6,6	29,8	47,0	26,8	4,0	22,2
610	0,336	0,075	0,042	0,143	12,0	3,8	0,9	4,6	21,3	56,4	17,8	4,2	21,6
382 en 445	0,68	0,10	0,045	0,23	24,3	5,0	1,0	7,4	37,7	64,5	13,2	2,7	19,6
383 en 446	0,52	0,14	0,040	0,315	18,5	7,0	0,9	10,2	36,6	50,5	19,1	2,5	27,9

Het is nu een feit, dat de slechtere bodemstructuur hand in hand gaat met een hooger gehalte aan univalente kationen in het adsorbeerende bodemcomplex, zooals uit het volgende overzicht kan blijken.

Tabel 16.

Grondmonster nº. B.		Toestand.	Ca + Mg.	K + Na.
Anna Paulownapolder.	525—526 . .	minder goed.	67,1	32,9
	529	vrij goed.	83,4	16,6
Bathpolder	383—446 . .	nog ziek.	69,6	30,4
	382—445 . .	vrij gezond.	77,7	22,3

Het verband tusschen de bodemstructuur en de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen kan niet geloochend worden. Naarmate de adsorptief gebonden Na-ionen een minder bescheiden plaats in het klei-humus-complex innemen, wordt de structuur van den grond slechter.

In verband met het bovenstaande komt het mij voor, dat de verklaring van REINDERS eenige aanvulling behoeft en het is dan in de eerste plaats de vraag, op welke wijze het geconstateerde verschil in de onderlinge verhouding van de kationen tusschen de meer en minder slechte plekken nà de overstrooming ontstaat.

Op grond van de opmerking van REINDERS en van mijne eigen waarnemingen in den Bathpolder in Maart 1916 verzocht ik in dat jaar mij zooveel mogelijk grondmonsters uit den Anna Paulownapolder te doen toekomen van vlak bij elkander gelegen plekken, die uit dezelfde grondsoort bestonden, maar waarvan de eene tijdens de overstrooming geploegd en de andere in stoppel of klaver (lucerne) gelegen had. Bij het onderzoek van deze monsters is mij gebleken, dat de monsters van de geploegde landen in het jaar 1916 meer keukenzout bevatten dan die van de stoppel- en klaverlanden, natuurlijk onder overigens gelijke omstandigheden. Dit hoogere keukenzoutgehalte kan vanaf het oogenblik der overstrooming aanwezig geweest zijn, doordat het zeewater het geploegde land beter binnendrong. De mogelijkheid bestaat dus, dat de grond van het geploegde land door het hoogere zoutgehalte reeds van den aanvang af rijker aan adsorptief gebonden Na-ionen geweest is. Het is echter ook mogelijk, dat het proces van de wisselwerking tusschen de kationen uit het zeewater en de adsorptief gebonden kationen uit den grond in beide gronden hetzelfde beloop gehad heeft; m.a.w. dat twee gronden, die overigens volkomen gelijk zijn, maar waarvan de eene tijdens de overstrooming geploegd en de andere in stoppel of klaver lag, *direct* nà de overstrooming nog dezelfde onderlinge verhouding in adsorptief gebonden kationen bezaten. Is dit het geval, dan worden de Na-ionen blijkens mijn cijfers in de stoppel- en klaverlanden spoediger door Ca-ionen vervangen dan in de geploegde gronden. De verklaring hiervan ware misschien als volgt te geven. Een bodem, die tijdens de overstrooming veel wortelmateriaal bevat, zal — REINDERS merkte het reeds op — poreuser blijven. De lucht kan in dezen grond beter indringen en de organische stoffen ontleden. Dit maakt den grond nog poreuser, maar vooral moet niet over het hoofd gezien worden, dat zich bij deze ontleding koolzuur vormt. Misschien loogt het koolzuurhoudende bodemwater de adsorptief gebonden Na-ionen reeds beter uit; misschien gaat het verder de peptiseerende werking van de Na-ionen tegen — maar vooral lijkt dit feit mij van belang, dat koolzuurhoudend bodemwater de koolzure kalk als calciumbicarbonaat in oplossing brengt. De calciumionen uit deze oplossing verdringen de Na-ionen gedeeltelijk uit den grond; bovendien kan de bodem uit eene oplossing van calciumbicarbonaat Ca-ionen zonder wisselwerking, dus door vrije adsorptie, adsorbeeren. Beide processen werken gunstig op de verhouding van de bivalente tot de univalente ionen in het kleihumus-complex. De gunstige werking van deze koolzuurproductie zal vooral op klaver- en lucernelanden optreden. In dit verband wijs ik ten slotte nog op de gronden van den heer J. C. GEERLIGS, die vlak bijeen liggen en blijkens een onderzoek dezelfde mechanische samenstelling bezitten. De laatste van deze vier gronden (B 553, tijdens de overstrooming klaverland) hield in 1918, op het oogenblik van de monsterneming, slechts 12,8 univalente

kationen geadsorbeerd tegen de drie andere gemiddeld 20,5 (op totaal 100).

Ik wil van dit onderwerp niet afstappen, vóór er op gewezen te hebben, dat de zouten van het zeewater bij eene overstrooming niet alleen op het minerale adsorbeerende bodemcomplex inwerken, maar eveneens op het organische, op de humusstoffen. Het voornaamste gevolg hiervan is, dat de calciumhumaten gedeeltelijk in natriumhumaten worden omgezet, wat kolloidchemisch hierop neerkomt, dat de humusgels in humussolen overgaan. Humussolen zijn donkergekleurde oplossingen, waarbij het thans in het midden gelaten wordt of deze oplossing als eene ware of als eene kolloïdale oplossing te beschouwen is (44). Ik herinner er aan, dat deze humussolen het uitvlokken van de kleideeltjes tegenwerken (beschuttende werking) en tengevolge daarvan een slechten invloed op de bodemstructuur uitoefenen. Men kan zich gemakkelijk van de aanwezigheid van vrij groote hoeveelheden van deze humussolen in door zeewater geteisterde gronden overtuigen, door de kleur van de waterige extracten van deze gronden met die van normale kleigronden te vergelijken. Daartoe roteerde ik 200 gram luchtdrogen grond met 500 cc water in literkolven (gebruik werd gemaakt van het schudtoestel ter bepaling van in water oplosbaar phosphorzuur in superphosphaat) gedurende twee dagen, telkens eenige uren daags, liet daarna bezinken en filtreerde door de oplossing door bougies te zuigen. Hierbij voldoet een inrichting als beschreven in deze Verslagen, VI, blz. 7, fig. 3 zeer goed. Het filtreeren door de bougies gaat vooral bij stijve en slibbige kleigronden langzaam. De donkerste filtraten gaven een tweetal gronden B 565 en B 566, afkomstig van dezelfde plek (zie tabel 14). De kleur van deze filtraten is bepaald flink bruin. Onderling heb ik de kleur van de filtraten met elkander vergeleken door na te gaan, hoe vaak het donkerste filtraat (van B 565—566) ongeveer verdund moest worden om de kleur van het extract van een bepaald grondmonster te geven. Deze cijfers zijn in de tabel 17 (blz. 198) opgenomen.

Zoo moest bijv. het filtraat van B 565—566 2½-maal verdund worden om dezelfde kleur als het filtraat van B 519, doch meer dan 20 keer om de kleur van het extract van B 343 te verkrijgen.

In tabel 17 zijn in de eerste plaats opgenomen de collectie kleigronden uit den Anna Paulownapolder, waarvan reeds in tabel 14 eenige gegevens verstrekt zijn. Op eenige van deze in 1918 bemonsterde terreinen zijn dat jaar proefvelden aangelegd, waarbij de meststoffen kalkmergel, kalk en gips met elkander vergeleken worden. In September 1919 zijn drie van deze terreinen opnieuw bemonsterd (B 710—B 721). Eveneens werden van een ander in 1918 aangelegd proefveld in September 1919 monsters genomen (B 722—B 724). Ten slotte zijn in tabel 17 een serie gronden (B 343—B 601) van verschillende herkomst opgenomen.

Tabel 17.

Kleur van de waterige grondextracten.

Grondmonster nº. B.	Herkomst en verdere bijzonderheden. (P = proefveld).			Kleur.
519/520	A. C. Geertsema	Afkomstig uit den Anna Paulownapolder van terreinen, die in het jaar 1916 door zeewater overstroomd zijn. Bemonsterd in Mei 1918 (B 610/611 in September 1918). Tijdens de overstrooming lag het land:	— P.	2 à 3
525/526	J. A. Waiboer		geploegd P.	2
529/530	„ „ „		in lucerne.	5
535/536	J. C. Geerligs		in karwij.	2 à 3
541/542	„ „ „		in tarwe.	2 à 3
547/548	„ „ „		geploegd P.	3
553/554	„ „ „		in klaver.	5 à 6
559/560	C. Geerligs		—	3 à 4
565/566	V. Kaan		—	1
610/611	„ „		— P.	8 à 9
710	als 525/526	De grondmonsters B 710—B 724 zijn afkomstig van de proefvelden, die in het jaar 1918 in den Anna Paulownapolder zijn aangelegd. — De bemonstering vond plaats in September 1919. Ze zijn resp. bemest met:	onbemest.	7
711			mergel.	5
712			kalk.	8
713			gips.	20
714	als 610/611		onbemest.	15
715			mergel.	10
716			kalk.	10
717			gips.	25
718	als 519/520		onbemest.	10
719			mergel.	14
720			kalk.	15
721			gips.	20
722	Tweede proefveld J. C. Geerligs		onbemest.	12
723			halve hoeveelheid gips.	20
724			gips.	30
343	Zware kleigrond, Utrecht (tabel 8)			> 20
382	Bathpolder, vrij gezond (tabel 15)			20
383	idem , tamelijk ziek (tabel 15)			15
426	Kwelder Munnikeveen (Groningen)			15
428	Reiderwolderpolder (tabel 8)			> 20
510	Uitwierda — Bouwland			> 20
513	Uitwierda — Gescheurd grasland			> 20
569	Kampereiland (Kampen), gescheurd grasland . . .			20
600/601	Dollardslib			17 à 18

> beteekent: meer dan.

In de eerste plaats valt het groote verschil tusschen de in het jaar 1918 in den Anna Paulownapolder genomen grondmonsters (B 519—B 611) eenerzijds en de grondmonsters van de laatste serie (B 343—B 601) in het oog. De eerste geven alle van geel tot bruin gekleurde extracten; zelfs de kleur van het extract van

het monster 610/611, dat 4 maanden later genomen werd dan de overige, is nog geel. De kleur van de extracten van de laatste serie is van licht stroogeel tot vrijwel kleurloos. De eenigszins geel getinte extracten van de laatste serie zijn trouwens nog afkomstig van gronden, die kort geleden nog in aanraking met zeewater geweest zijn (B 382, 383, 426 en 600/601) (45). De normale kleigronden 343, 428, 510, 513, 569 geven echter vrijwel kleurlooze extracten en dat niettegenstaande ze minstens evenveel humusstoffen als de gronden uit den Anna Paulownapolder bevatten. Vooral B 513 en B 569 (gescheurd grasland) zijn rijk aan organische bestanddeelen. In dit verband wijs ik er nog op, dat de waterige extracten van de typische representanten van de Russische zwarte aarde (Oekraine) van licht stroogeel tot bijna kleurloos getint zijn en dat niettegenstaande den enormen rijkdom van dezen gronden aan humus. Slechts het $^1/_{150}$ tot het $^1/_{200}$ gedeelte van de totale hoeveelheid humus is in water oplosbaar en deze geringe oplosbaarheid van de humusverbindingen vindt hare verklaring in den rijkdom aan basen, terwijl onder deze basen vooral de kalk en de magnesia op den voorgrond treden. De verhouding van de equivalenten CaO, MgO, K_2O en Na_2O in het verweeringscomplex is als 40 : 44 : 11 : 1.

Uit het onderzoek van de tweede serie van tabel 17, dat zijn de monsters B 710—B 724, die in September 1919 in den Anna Paulownapolder genomen zijn, blijkt in de eerste plaats, dat de kleur van de extracten in vergelijking met die van 1918 afgenomen is. B 710 (7) is met B 525/526 (2), B 714 (15) met B 610/611 (8 à 9) en B 718 (10) met B 519/520 (2 à 3) te vergelijken. Zonder twijfel vindt er uitspoeling van de humussolen plaats. De beweging van deze humussolen in den grond is zeer goed waar te nemen. In tijden van droogte overdekt het zieke land zich met een iets bruin getint laagje, dat men bij gezonde gronden niet zal opmerken. Ook zal zich langzamerhand wel eenig calciumhumaat onder invloed van de koolzure kalk uit den grond vormen. In de tweede plaats blijkt de gipsbemesting zeer sterk gewerkt te hebben. De extracten van alle met gips bemeste perceelen zijn vrijwel kleurloos. Hier heeft zich blijkbaar uit natriumhumaat en gips calciumhumaat en natriumsulfaat gevormd. Ook in ander opzicht viel de werking van de gipsbemesting te constateeren. Nà het schudden van de 200 gram grond met 500 cc water bezonken de monsters 713, 717, 721, 724 — en in mindere mate ook B 723 — aanzienlijk beter dan de overige. Reeds nà enkele uren staan is het verschil te merken. Na ongeveer 40 uur was de bovenstaande vloeistof in deze 5 monsters al vrij helder, terwijl zich in de overige 10 flesschen nog een dik troebele, ondoorzichtige vloeistofkolom boven de afgezette kleimassa bevond. Ik meende op te merken, dat van deze laatste 10 de nummers B 712, 716 en 720, afkomstig van de met kalk bemeste velden, iets minder dik troebel waren dan de overige.

Aan de hand van de cijfers van tabel 9 zijn nog meerdere opmerkingen te maken. Zoo ligt het voor de hand, dat er een verschil moet bestaan in de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen van slibafzettingen, al naar gelang deze in zoet of in zout water bezinken. Een onderzoek van eenige slibafzettingen uit den Dollard (Groningen), alsmede van een daar gelegen kweldergrond (kwelder Munnikeveen, gelegen voor den Reiderwolderpolder) is nog loopende. Als voorloopig resultaat deel ik thans alleen mede, dat beide formaties zich door een relatief hoog gehalte aan uitwisselbare natron en een relatief laag gehalte aan uitwisselbare kalk kenmerken. De grond van den kwelder zal ongeveer 50 univalente tegen 50 bivalente kationen bevatten, in scherpe tegenstelling met het Waalslib (B 577) met 97 bivalente tegen slechts 3 univalente adsorptief gebonden kationen. Zooals reeds is opgemerkt, wordt de armoede van het Waalslib aan univalente ionen mogelijk door de uitloogende werking van het rivierwater veroorzaakt. Het zal noodig wezen dit onderzoek over slibmonsters uit meerdere rivieren uit te breiden en vooral dient dan ook het slib uit de rivier de Eems op adsorptief gebonden basen onderzocht te worden. Zonder twijfel zal bij dit onderzoek een groot verschil voor den dag komen tusschen de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen van het slib uit het zoete Eemswater en hetzelfde slib, wanneer het zich aan onze kusten uit het zoute water afzet.

Van groot belang is verder het onderzoek van de processen, die zich nà de indijking van onze kweldergronden in den grond afspelen. Zooals bekend is, vindt de uitlooging van het zoute water al vrij spoedig nà de indijking plaats; binnen enkele jaren is het zout practisch uit den jongen poldergrond verdwenen. Deze grond zal dan echter, in vergelijking althans met normale kleigronden, nog rijk aan adsorptief gebonden natron en arm aan adsorptief gebonden kalk zijn (46). Uit het onderzoek van de gronden van den Reiderwolderpolder (B 428 en 429, tabel 8 en 9, blz. 172 en 173) zien we echter, dat uit den kweldergrond met zijn hoog gehalte aan uitwisselbare natron ongeveer 50 à 60 jaar nà de indijking een poldergrond ontstaan is, waarin de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden basen al meer met die van de gewone kleigronden overeenkomt. Terwijl de kweldergrond tegen ongeveer 50 bivalente niet minder dan 50 univalente adsorptief gebonden kationen bevat, komen in den grond van den Reiderwolderpolder (gem. van B 428 bovengrond en B 429 ondergrond, zie tabel 9, blz. 173) reeds op 80 bivalente (67 Ca + 13 Mg) 20 univalente (2 K + 18 Na) adsorptief gebonden kationen voor. Volgens tabel 9 zijn de gemiddelde cijfers voor normale kleigronden 92 (79 + 13) tegen 8 (2 + 6). Eene verklaring van de wijze, waarop de omzetting van wat we zouden kunnen noemen de „natronklei" van den kweldergrond in de „kalkklei" van den poldergrond tot stand komt, is gemakkelijk te geven, wanneer we letten op de cijfers van tabel 18.

Tabel 18.

Grondmonster nº. B.	Kwelder Munnikeveen; Reiderwolderpolder (ingedijkt 1862). Beide bemonsterd in November 1916.		Gehalte van den luchtdrogen grond in procenten aan CaO in den vorm van: koolzure kalk.	adsorptief gebonden kalk.	Som.
426	Bovengrond	kwelder	5,29	0,49	5,78
428		polder	4,99	0,88	5,87
427	Ondergrond	kwelder	5,60	0,50	6,10
429		polder	5,24	0,87	6,11

Bij den overgang van den kweldergrond naar den poldergrond neemt het gehalte aan koolzure kalk af, een feit, dat gezien de onderzoekingen van VAN BEMMELEN over de gehalte aan koolzure kalk in de succ. ingedijkte Dollardpolders (47) te verwachten was. Tevens stijgt het gehalte aan uitwisselbare kalk, iets waar tot nu toe de aandacht nog niet op gevestigd werd. Tusschen deze twee feiten moet verband bestaan. Blijkbaar is de koolzure kalk nà de inpoldering door het koolzuurhoudende bodemwater in oplossing gebracht en in dezen vorm heeft de kalk een deel van de uitwisselbare natron — en waarschijnlijk ook iets van de uitwisselbare magnesia (en kali) — verdrongen. Een ander gedeelte van de uitwisselbare natron is eenvoudig door het regenwater uitgespoeld en wel des te sterker, naarmate dit koolzuurhoudend is. Dit laatste leid ik af uit het feit, dat de kweldergrond rijker aan adsorptief gebonden basen is dan de poldergrond (48). Bij den overgang van den kweldergrond naar den poldergrond daalt de verzadigingstoestand (zie § 10) van den grond vrij sterk. Het is natuurlijk geheel toevallig, dat de som van de gehalten aan CaO in den vorm van $CaCO_3$ en in den adsorptief gebonden vorm in polder- en kweldergrond nagenoeg dezelfde is. Over eenige jaren zal hier wel verschil optreden.

Mede interessant lijkt het mij het gehalte aan adsorptief gebonden kationen bij de verdere verweering te vervolgen, waarbij vooral de vraag naar voren komt, hoe ver de verdringing van de adsorptief gebonden natron door kalk plaats vindt. In dit verband vermeld ik het volgende resultaat van een onderzoek van een ouden Groninger kleigrond B 143 (zie tabel 19).

Tabel 19.

Gehalten aan adsorptief gebonden basen. (Op luchtdrogen grond).

nº. B 143.	CaO.	MgO.	K_2O.	Na_2O.	Som.
In procenten	0,345	0,114	0,04	0,17	—
In milligram-equivalenten (mE) . .	12,3	5,7	0,9	5,5	24,4
	50,4	23,3	3,7	22,6	100,0

Het gehalte aan bivalente kationen bedraagt dus 73,7 tegen 26,3 univalente. Bij vergelijking van den ouden Groninger kleigrond B 143 met den jongen poldergrond (B 428/B 429, tabel 8, bevatten gem. in procenten 0,875 CaO—0,12 MgO—0,04 K_2O—0,25 Na_2O) zien we een iets lager Na_2O-gehalte (0,17 pct. tegen 0,25 pct.). doch een aanzienlijk lager CaO-gehalte (0,345 pct. tegen 0,875 pct.). Of we deze gronden echter met elkander vergelijken mogen, weet ik niet, omdat mij de plaats van herkomst van den Groninger kleigrond B 143 niet bekend is. Het zou dan ook voorbarig wezen uit deze cijfers te willen concludeeren, dat het verschil in zoetwater- en zoutwaterbezinkingen, dat in den aanvang ongetwijfeld aanwezig is, ook bij de verdere verweering bestaan blijft; m.a.w. dat zoetwaterklei zich kenmerkt door een zeer laag, zoutwaterklei door een minder laag gehalte aan uitwisselbare natron (49) *). Het eenige middel om het hierbedoelde verweeringsproces over een groot aantal jaren te vervolgen, is het onderzoek van eenzelfde formatie in verschillende ouderdomsstadia. Een uitmuntend materiaal hiervoor leveren de succ. ingedijkte Dollardpolders. Zooals ik reeds opmerkte, constateerde VAN BEMMELEN een verband tusschen het gehalte aan $CaCO_3$ en den ouderdom van deze polders (47). Van hoeveel belang dit onderzoek van VAN BEMMELEN ook reeds is, van nog grooter belang acht ik het systematisch onderzoek van de gronden van deze Dollardpolders op hunne gehalten aan uitwisselbare basen en zuur-oplosbare basen en op hun verzadigingstoestand.

Ik vestig hier nog de aandacht op meerdere vragen, die zich op dit gebied voordoen. Wat is de samenstelling van het Waalslib en ander slib in het beginstadium, wanneer het zich nog slechts korten tijd in het rivierwater bevindt? Ook van belang is de vraag naar de gehalten aan adsorptief gebonden basen in de verschillende fracties van den grond (fijn slib, klei, zand). Al dit werk kost echter enorm veel tijd, omdat het onderzoek naar de adsorptief gebonden basen zeer tijdroovend is.

§ 12. De assimileerbaarheid van de adsorptief gebonden basen.

De toevoer van stoffen in de plant vindt principieel op dezelfde wijze plaats, of de opnemende organen zich in water of in een met water doortrokken bodem bevinden, want slechts water en in water opgeloste stoffen kunnen de planten binnentreden. Het is verder een feit, dat de waterige extracten van verreweg de meeste gronden arm en zelfs zeer arm aan plantenvoedende bestanddeelen zijn. De tegenstrijdigheid, die op het eerste gezicht tusschen deze twee feiten schijnt te bestaan, heeft in het begin van de tweede helft van de vorige eeuw tot een heftigen strijd aanleiding gegeven over de vraag of de plantenwortels de stoffen uit den bodem al of niet in oplossing opnemen (50). Tegenwoordig stelt men zich op het standpunt, dat de plantenvoedingsstoffen door den bodem gebonden worden in een wel is waar in water weinig oplosbaren vorm, zoodat er geen

*) Zie Naschrift.

gevaar voor uitwasschen en te sterke concentratie van de bodemoplossing bestaat (51), maar toch in zoodanigen vorm, dat water en vooral het steeds koolzuurhoudende bodemwater, er telkens opnieuw kleine hoeveelheden van kan oplossen (52). Naar gelang de plant de opgeloste stoffen aan deze verdunde bodemoplossing onttrekt, kan aanvulling uit het verweerings-silikaat-humaat plaats vinden (53).

Het is wel opmerkelijk, dat men bij deze verklaringswijze van de voedselopname uit den bodem in het geheel geen plaats meer inruimt aan de omzettingen, die zich tusschen de in den bodem adsorptief gebonden en de in het bodemwater opgeloste stoffen afspelen. O.m. heeft G. J. MULDER (54) in zijne bestrijding van LIEBIG's opvattingen de aandacht op dit punt gevestigd. Ik herinner hier slechts aan uitspraken van MULDER als deze: „de planten bekomen in een goeden bouwgrond vooral gesubstitueerde deelen; men bemest in een goeden bodem, ruim van het zeolitische deel voorzien, niet de planten, doch den bodem". Een zeer belangrijk onderzoek van PRIANISCHNIKOW (55) vestigde onlangs weer de aandacht op deze omzettingen. Deze Russische onderzoeker heeft in het jaar 1912 de opneembaarheid van de kalium in kaliumpermutiet bepaald op geheel dezelfde wijze als schrijver dezes in 1909/1910 de opneembaarheid van de ammoniumpermutietstikstof bepaald heeft. PRIANISCHNIKOW constateerde geen verschil in bemestingswaarde tusschen kaliumchloride en kaliumpermutiet. Geheel andere resultaten verkreeg PRIANISCHNIKOW echter, toen hij de proef zóó inrichtte, dat de plantenwortels gedeeltelijk uitkwamen in zand, enkel vermengd met kaliumpermutiet en gedeeltelijk in zand, vermengd met de gebruikelijke meststoffen (stikstof, phosphorzuur, kalk, magnesia, enz.) zonder kali. PRIANISCHNIKOW bereikte dit door in den vegetatiepot een kleineren pot te plaatsen, die bovendien iets lager was. In den buitensten pot kon nu het zand met de gewone meststoffen, uitgezonderd kali gebracht worden, in den binnensten pot het zand, alleen vermengd met kaliumpermutiet. Op deze wijze werd de kaliumpermutiet „geisoleerd" gegeven. De vulling der potten vindt als volgt plaats. Het zand, met de meststoffen vermengd, wordt in de beide potten gebracht tot eenige centimeters beneden den rand van den binnensten pot; daarna worden de planten op kurkjes op den rand van den binnensten pot bevestigd, zoodat de wortels gedeeltelijk in den buitensten pot uitkomen, waarna ten slotte beide potten met zand worden aangevuld tot den rand van den binnensten pot.

Verschillende proeven werden nu genomen. In de eerste plaats (a) zand met diverse meststoffen (HELLRIEGEL'sche Mischung) zonder kali; dan dit mengsel met KCl en wel (b) geheel in den buitensten pot en (c) zoowel in den binnensten als in den buitensten pot. Vervolgens het mengsel van HELLRIEGEL met kaliumpermutiet vermengd in den buitensten pot (d); daarna (e) het mengsel zonder kali in den buitensten pot en het kaliumpermutiet in den binnensten pot. Ten slotte nog twee series (f) en (g) als

volgt: in den buitensten pot het mengsel zonder kali en in den binnensten pot respectievelijk kaliumpermutiet met $CaCO_3$ (f) en KCl met $CaCO_3$ (g). De resultaten waren nu als volgt:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Opbrengst aan droge stof in grammen per pot.	0,16	12,6	13,7	14,0	0,5	10,5	13,1
K_2O in grammen per pot.	—	—	0,14	0,15	0,0016	0,12	0,13

Uit deze resultaten is de conclusie te trekken, dat het kalium uit kaliumpermutiet door de plantenwortels nagenoeg niet meer wordt opgenomen, wanneer het *zonder een enkel ander zout* in het zand van den binnensten pot gebracht wordt (zie e); onder dezelfde omstandigheden wordt de kali uit kaliumchloride (KCl) zeer goed opgenomen (56).

Uit dit onderzoek van PRIANISCHNIKOW volgt alleen, dat de adsorptief in permutiet gebonden basen zonder wisselwerking met de zouten uit de bodemoplossing niet voor de planten beschikbaar zijn. Treedt deze wisselwerking evenwel in, dan zijn de adsorptief gebonden basen even goed voor de planten opneembaar als de in water oplosbare zouten, zooals uit onderzoekingen van PRIANISCHNIKOW (55) en schrijver dezes (57) blijkt. Bij deze onderzoekingen is niet de vraag gesteld of alleen de adsorptief gebonden basen assimileerbaar zijn of wel, dat ook de in zuuroplosbare basen daarvoor in aanmerking komen. Reeds in 1887 publiceerde KELLNER (14) en zijne medewerkers het volgende onderzoek over dit onderwerp. In eene kleine hoeveelheid grond (369 gram) kweekte KELLNER zooveel mogelijk planten (erwten). Tijdens den groei werd met eene verdunde oplossing van ammoniumnitraat begoten. De geoogste planten werden gedroogd, verascht en de asch op kalk, magnesia en kali onderzocht; ditzelfde onderzoek vond plaats in een evengroot aantal gekiemde zaden. Verder werd de oorspronkelijke grond en de grond nà den oogst op adsorptief gebonden basen onderzocht.

De volgende tabel 20 bevat de resultaten van dit onderzoek.

Tabel 20.

		Grammen		
		Cao.	MgO.	K_2O.
In de 22 geoogste planten		0,0417	0,0371	0,1041
In de 22 gekiemde zaden		0,0060	0,0100	0,0449
Toename		0,0357	0,0271	0,0592
Adsorptief geb. basen in 369,15 gr.	oorspr. grond	1,1235	0,4146	0,2208
	nà den oogst	1,0887	0,3948	0,1612
	afname	0,0348	0,0198	0,0596

KELLNER trekt uit deze resultaten de conclusie, dat „Kali und Kalk nur in gelöstem oder absorptiv gebundenem Zustande zur Ernährung der Erbsenpflanze beitragen können, aus schwerer löslichen Verbindungen von den Wurzeln jedoch nicht aufgenommen werden". Vreemd is echter, dat de erwten meer magnesia op zouden nemen dan er adsorptief gebonden magnesia verdwijnt en dat niettegenstaande er voldoende adsorptief gebonden magnesia aanwezig is (van de 0,4146 gr. slechts 0,0198 gr.). Een onderzoek op zuur-oplosbare magnesia in den oorspronkelijken grond en in den grond nà den oogst had misschien kunnen uitmaken of deze hoeveelheid met het verschil van 7,3 mgr. MgO (0,0271 gr. — 0,0198 gr. = 7,3 mgr.) verminderd ware. Men dient intusschen wel te bedenken, dat het hier om de uiterst kleine hoeveelheid van 0,002 pct. MgO (7,3 mgr. MgO op 369 gr. grond) gaat.

Ik zou niet graag alleen op grond van dit onderzoek van KELLNER willen beweren, dat alleen de adsorptief gebonden stoffen assimileerbaar zijn. Dit lijkt mij zelfs niet waarschijnlijk en in zooverre ga ik met MAIJER's uitspraak (58) mede, dat „die im absorptiven Zustande befindlichen Stoffe sicherlich nicht die allein verfügbaren sind". Hoe zoude anders bijv. het phosphorzuur, dat — voor zoover ik heb kunnen nagaan (59) — niet in adsorptief gebonden vorm in kleigronden voorkomt, in oplossing gaan. Men moet hier wel aan de oplossende werking van het koolzuurhoudende bodemwater op de bodemphosphaten denken (60). Maar zooveel lijkt mij toch wel zeker, dat de resultaten van de onderzoekingen van KELLNER, PRIANISCHNIKOW en mij eene vingerwijzing er voor zijn, dat in de eerste plaats de adsorptief gebonden basen voor assimilatie door de planten in aanmerking komen. Deze modificatie van MAIJER's bovenaangehaalde uitspraak komt mij juister voor. Uit het onderzoek van PRIANISCHNIKOW volgt dan verder, dat deze adsorptief gebonden basen alleen assimileerbaar zijn, wanneer in het bodemwater zouten voorkomen, waarmede de in den bodem adsorptief gebonden basen in wisselwerking kunnen treden. Of en in hoeverre ook zuur-oplosbare basen op den duur voor de plantenvoeding in aanmerking komen, blijft nog een open vraag. Het komt mij niet gewaagd voor reeds thans te voorspellen, dat deze laatste moeilijker assimileerbaar zullen blijken te zijn dan de adsorptief gebonden basen.

In verband met deze uitspraak is het wel van belang een enkel woord aan de behoefte van kleigronden aan eene kalibemesting te wijden. In het algemeen staan kleigronden bekend als niet dankbaar voor eene kalibemesting te zijn. Inlichtingen van practische zijde, die ik tijdens het schrijven van deze verhandeling heb ingewonnen, spreken vrijwel alle in deze richting. Uit mijne onderzoekingen is evenwel gebleken, dat kleigronden naast een hoog gehalte aan zuur-oplosbare kali een laag gehalte aan adsorptief gebonden kali bezitten. Ik vond (zie tabel 8, blz. 172) waarden van hoogstens 0,06 pct. Nu weet ik wel, dat

0,01 pct. K_2O per H.A. — de bouwvoor op 25 c.M. genomen — nog een bedrag van ongeveer 400 K.G. kali uitmaakt, maar als alleen de adsorptief gebonden kali *gemakkelijk* voor de planten assimileerbaar is, dan moesten de kleigronden toch in het algemeen dankbaar voor eene kalibemesting zijn. Men kan hier de opmerking maken, dat ook de zuur-oplosbare kali als bron voor de plantenvoeding in aanmerking komt en ik spreek dit niet tegen. Deze zuur-oplosbare kali kan dan nog op verschillende wijzen in een voor de planten opneembaren vorm overgaan. Het zou kunnen zijn, dat het koolzuurhoudend bodemwater deze kali in oplossing bracht; de mogelijkheid bestaat ook, dat in den loop der jaren langzamerhand eenige kali uit den zuur-oplosbaren in den adsorptief gebonden vorm overgaat. Op dit punt kom ik in § 13 terug. Hoe dit evenwel ook zij, het doet niets af aan de opvatting, dat de adsorptief gebonden kali in tegenstelling met de zuur-oplosbare kali de voor de planten gemakkelijk opneembare kalibron in den bodem is. Op grond van het lage gehalte aan adsorptief gebonden kali in kleigronden, ware dan eene kalibehoefte van deze gronden te verwachten. Voorloopig moet ik mij wel bepalen tot de opmerking, dat deze conclusie niet met de uitspraken van de practijk in overeenstemming is. Ik kan intusschen niet nalaten hier op te merken, dat sommige onderzoekingen er weer op wijzen, dat kleigronden wel dankbaar voor eene kalibemesting zijn. Zoo lees ik — om één voorbeeld te noemen — in het tijdschrift „Kali" (61), als resultaat van een achtjarigen proef, „dass sich der Kalidünger auf schweren Marschboden am besten bezahlt macht". En ook bij het doorbladeren van de verslagen der Rijksproefvelden (62) ben ik af en toe op proeven gestuit, waarvan de resultaten op eene kalibehoefte van kleigronden wezen.

In dit verband verwijs ik verder naar de Deutsche Landw. Presse van 18 Februari 1920, waarin ADOLF MAIJER op blz. 108 eene bespreking geeft van het bekende werk van EHRENBERG „Das Kalk-Kali-Gezetz". Hier wordt gezegd, dat „das Kali so häufig ins Minimum gerät, das sein Fehlen Ertragsrückschläge zur Folge hat". In allen geval vestigt de kalk-kali-regel van EHRENBERG onze aandacht in dubbele mate op het groote verschil tusschen de gehalten aan adsorptief gebonden kalk en kali in kleigronden en in het algemeen op de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden basen.

Verder is de volgende opmerking van belang. Wanneer de uitwisselbare basen inderdaad een overwegende rol bij het voedingsproces spelen, dan ligt het voor de hand, dat eene verschuiving in de verhouding van de uitwisselbare basen in het kleihumus-complex van invloed zal zijn op de verhouding, waarin de planten de basen opnemen en dan zal deze verschuiving zich in de aschgehalten aan basen moeten afspiegelen. Nu heeft eene wijziging in de onderlinge verhouding van de uitwisselbare basen in hooge mate in onze kweldergronden plaats. De uitwisselbare

kalk in deze gronden is voor een aanzienlijk deel door uitwisselbare natron vervangen. Zijn mijne beschouwingen juist, dan moet het kwelderhooi in vergelijking met het hooi van normale kleigronden meer natron en minder kali bevatten. Men kan hier van een kali-natron-regel spreken.

Aan het slot van deze paragraaf wil ik alleen aansporen onderzoekingen als door KELLNER en PRIANISCHNIKOW verricht zijn, te herhalen en over meerdere grondsoorten uit te breiden en dit te meer, nu we over eene methode ter bepaling van de gehalten aan adsorptief gebonden basen beschikken. Vooral lijkt het mij van belang — en dit zoowel uit een practisch als uit een theoretisch oogpunt — hierbij de behoefte van kleigronden aan eene kalibemesting in verband met hunne gehalten aan adsorptief gebonden kali na te gaan.

§ 13. Vindt er overgang van den zuur-oplosbaren in den adsorptief gebonden vorm plaats en omgekeerd?

Bij mijne beschouwingen ben ik uitgegaan van de onderstelling, dat de uitwisselbare basen in den adsorptief gebonden vorm, d. i. op de oppervlakte van de adsorbeerende gronddeeltjes voorkomen; m.a.w., dat de uitwisselbare Ca-, Mg-, K- en Na-ionen zich in de grenslaag tusschen de bodemphase en de omringende vloeistofphase (de bodemoplossing) bevinden. De zuur-oplosbare basen denk ik mij, in tegenstelling met de adsorptief gebonden basen, in het inwendige van de bodemdeeltjes aanwezig. De verhouding tusschen de hoeveelheden, die een zeker grondmonster van deze twee vormen van basen bevat, zal van het specifieke oppervlak, dat dit grondmonster bezit, afhangen. Naarmate de bodemdeeltjes grooter zijn, zullen de zuur-oplosbare basen meer op den voorgrond treden. Dit is het geval bij de kleideeltjes, die gemiddeld toch wel eenige duizende malen grooter zijn dan de middelsoort moleculen. Bij de humussolen echter, die op de grens van de kolloid-disperse en de moleculair-disperse systemen staan, treden de zuur-oplosbare basen meer op den achtergrond, zooals we in Hoofdstuk V nader zullen zien (63).

De vraag rijst nu of er eene wisselwerking tusschen de adsorptief gebonden basen en de zuur-oplosbare basen bestaat. Sommige onderzoekers nemen een overgang van adsorptief op de oppervlakte van de adsorbeerende deeltjes gebonden stoffen in het inwendige van deze deeltjes aan en wel op de volgende gronden. De adsorptie is eene oppervlaktewerking en het is duidelijk, dat het evenwicht zich bij dit proces met groote snelheid moet instellen. Men heeft evenwel bij tal van adsorptieprocessen het volgende beloop geconstateerd, dat ik hier aan een voorbeeld op bodemkundig gebied zal toelichten. 10 gram van een zwaren kleigrond (B 343) werden met 200 cc kalkoplossing, bevattende 200 mgr. CaO, geschud. De grond nam op nà 1 dag 166 mgr., nà 2 dagen 173 mgr. en nà 14 dagen 175 mgr. CaO. Van de

nà 4 dagen opgenomen hoeveelheid was de eerste dag bijna 95 pct., nà 2 dagen 99 pct. opgenomen. Deze langzame nà-adsorptie willen sommigen aan eene langzame diffusie van de geadsorbeerde stoffen in het inwendige van de adsorbeerende deeltjes toeschrijven.

In dit verband vermeld ik hier het volgende onderzoek van KELLNER (t. a. p., blz. 364). KELLNER roerde 30 gram luchtdrogen grond met 25 cc van een kaliloogoplossing (70,76 gr. K_2O per L.), liet dit mengsel 50 dagen vochtig onder een glazen klok staan en droogde daarna in een exsiccator, waarnà de stof fijn gepoederd en op de wijze van KELLNER (zie blz. 3) met NH_4Cl geëxtraheerd werd. De 25 gr. grond bevatte 22 mgr. adsorptief gebonden kali (K_2O); per 25 cc is toegevoegd 1769 mgr., zoodat totaal 1791 mgr. K_2O aanwezig moest zijn. Teruggevonden werd 1728 mgr., d.i. 63 mgr. K_2O te weinig. Op grond van dit onderzoek komt KELLNER tot de conclusie, dat „einen Theil des Kali stärker gebunden wird als dies sonst auf dem Wege der Absorption geschieht." Intusschen laat KELLNER onmiddellijk volgen, dat „unter natürlichen Verhältnissen ein solcher Vorgang wohl nur äusserst selten stattfinden wird".

Het is mogelijk deze beide feiten ook op andere wijze dan uit eene diffusie van de geadsorbeerde Ca-, resp. K-ionen in het inwendige der gronddeeltjes te verklaren en wel door aan te nemen, dat tijdens het onderzoek oppervlak ontstaat, resp. oppervlak verloren is gegaan. Bij mijn eigen onderzoek (adsorptie van kalk) is het mogelijk, dat enkele gronddeeltjes, die tot conglomeraten samengebakken waren, zich tijdens het schudden met de kalkoplossing langzamerhand loslaten. En bij het onderzoek van KELLNER kan het omgekeerde plaats gevonden hebben. De door KELLNER met loog behandelde grond wordt bij het indrogen eene harde massa. Het lijkt mij eene vrij aanneembare onderstelling, dat bij dit indrogen oppervlak verloren gaat.

Het schijnt, dat ook de grootte van de adsorbeerende deeltjes van invloed is op de snelheid van de adsorptie. Zoo vond CURT KÜHN (64) bij adsorptieproeven met brillantgroen, dat „die feineren Proben Silikat die basische Farbe augenblicklich verschluckten. Je gröber die Proben wurden, desto langsamer erfolgte die Aufnahme". Terwijl het adsorptieproces bij de fijne deeltjes binnen enkele uren was afgeloopen, „brauchte ein Würfel der Grünerde von 116 gram Gewicht drei Tage, bis er sehr wenig Farbstoff maximal adsorbierte".

Uit het bovenstaande volgt in allen geval, dat de langzame zoogenaamde nà-adsorptie nog niet met eene diffusie van de geadsorbeerde stoffen in het inwendige der adsorbeerende deeltjes in verband behoeft te staan. Mijn hoofdbezwaar tegen het aannemen van eene diffusie naar binnen en van den daarmede gepaard gaanden overgang uit den adsorptief gebonden in den zuur-oplosbaren vorm, is echter, dat ik dan niet inzie, waarom het omgekeerde proces dan ook niet zou plaats vinden, dus over-

gang van den zuur-oplosbaren in den adsorptief gebonden vorm. Indien er evenwel wisselwerking tusschen deze beide vormen bestaat, dan is niet in te zien, waarom de onderlinge verhouding van de basen in den adsorptief gebonden en in den zuur-oplosbaren vorm in den grond, die daar reeds eeuwen ligt, ten slotte niet gelijk geworden zou zijn. Dan zijn althans de groote verschillen (zie tabel 10. blz. 175) tusschen de gehalten aan adsorptief gebonden magnesia (gem. 0,08 pct.) en kali (0,024 pct.) en aan zuur-oplosbare magnesia (1,34 pct.) en kali (0,826 pct.) niet te begrijpen. Dan is ook niet in te zien, waarom de adsorptief gebonden kali, die tijdens een oogst door de planten geassimileerd wordt, in de wintermaanden niet weer uit den grooten voorraad zuur-oplosbare kali wordt aangevuld. Ook de achteruitgang van den verzadigingstoestand van den grond, die naar ik in § 10 aantoonde werkelijk bestaat en soms zeer groote afmetingen aanneemt, is dan niet te verklaren, zoolang althans de grond over een grooten voorraad aan zuur-oplosbare basen beschikt. In verband met dit laatste vermeld ik hier nog het volgende onderzoek. Ik heb den reeds meer genoemden ouden Groninger kleigrond B 143 I wekenlang met groote hoeveelheden met koolzuur verzadigd water uitgeloogd en daarbij eene afname van de adsorptief gebonden kalk en magnesia kunnen constateeren (vergelijk in tabel 1 B 143 I met B 143 III). De gehalten aan zuur-oplosbare kalk en magnesia ondergingen echter geen merkbare wijziging (65).

Op grond van de hierboven vermelde feiten en beschouwingen kan ik niet anders voor mij zien, dan twee vormen van basen in den grond — de uitwisselbare of adsorptief gebonden en de zuur-oplosbare basen, waartusschen geen noemenswaarde wisselwerking bestaat, zoolang althans het oppervlak van de deeltjes geen wijziging ondergaat. Deze laatste beperking moet noodzakelijk toegevoegd worden. Het ligt immers voor de hand, dat de verbrijzeling van de gronddeeltjes, de mechanische verweering dus, waardoor het specifieke grondoppervlak vergroot wordt, een middel aan de hand doet om het gehalte aan adsorptief gebonden basen ten koste van zuur-oplosbare basen te doen toenemen. In grond met weinig fijne deeltjes is slechts een gering gehalte aan adsorptief gebonden basen te verwachten. Zoo bevat bijv. het Indische „zand" B 280, afkomstig uit Wonosari (66), dat grootendeels uit vrij groote kristalletjes van andesiet en basalt bestaat, op 100 gram slechts 1 milligram-equivalent adsorptief gebonden basen tegen gem. 38,6 m.E. in de onderzochte kleigronden (zie tabel 9). Bij verbrijzeling van dit zand — ook in het laboratorium — zal ongetwijfeld het gehalte aan adsorptief gebonden basen ten koste van de zuur-oplosbare basen toenemen. Een dergelijke verbrijzeling vindt in onze kleigronden nagenoeg niet meer plaats. Ook bij het onderzoek van de verschillende bodemfracties zal een verschil in verhouding tusschen de hoeveelheden adsorptief gebonden en zuur-oplosbare basen aan het licht komen. Zij, die

een onderzoek in deze richting willen instellen, kan ik aanraden daarbij den volgenden weg in te slaan. Van een monster kleigrond wordt op de aangegeven wijze het gehalte aan adsorptief gebonden en zuur-oplosbare basen bepaald. Ten einde de fracties van elkander te scheiden wordt de grond krachtig met water geschud (67). Men slibt daarnà de fijne deeltjes (fractie I, kleiner dan 0,002 m.M.) zooveel mogelijk af en schudt het bezinksel opnieuw krachtig gedurende 6 uur met water, waarnà opnieuw geslibd wordt. In den slibcilinder blijven dan de deeltjes grooter dan 0,002 m.M. achter, welke door verder voortgezette gefractioneerde slibbing in de fracties II, III en IV gesplitst worden. Deze drie fracties worden daarna op adsorptief gebonden en zuur-oplosbare basen onderzocht. Natuurlijk moet men een paar honderd gram minstens afslibben en aangezien dit in porties van 10 gram plaats vindt, is het een werk, dat tijd vereischt. Bij dit onderzoek kan men niet met de bepaling van de uitwisselbare basen volstaan, omdat de fracties niet uit hetzelfde materiaal bestaan.

Ik geef gaarne toe, dat in de bovenstaande beschouwingen nog veel speculatiefs ligt en dat eerst verder onderzoek ons tot meer positieve conclusies in staat zal stellen. Daarbij zal het niet onmogelijk zijn, dat de gegeven opvattingen eenige wijzigingen zullen hebben te ondergaan.

§ 14. Slotbeschouwingen. Overwegende invloed van de uitwisselbare of adsorptief gebonden basen in kleigronden.

Uit het bovenstaande zal de overwegende invloed, dien de adsorptief gebonden basen bij allerlei bodemprocessen uitoefenen, duidelijk geworden zijn. De kleine hoeveelheid adsorptief gebonden kali, die in de kleigronden van tabel 10 gem. slechts 0,024 pct. K_2O bedraagt, is van grootere beteekenis voor de plantenvoeding, dan de 0,826 pct. zuur-oplosbare kali. De verzadigingstoestand van den bodem hangt samen met het gehalte aan adsorptief gebonden basen. Al moge het gehalte aan adsorptief gebonden basen in den loop der jaren in vergelijking met het totaal-gehalte aan basen ook slechts weinig dalen, deze kleine daling is van grooten invloed op de processen, zoowel van physiologischen als van kolloidchemischen aard, die zich in den grond afspelen. Het is verder de verhouding tusschen de adsorptief gebonden bivalente en univalente kationen, die het kolloidchemisch evenwicht in den bodem mede beheerscht. In gezonde kleigronden treden de univalente kationen (K en Na) onder de adsorptief gebonden basen geheel op den achtergrond (ongeveer 1,6 univalente tegen 34,3 bivalente): in de zieke kleigronden is dit in mindere mate het geval (bijv. 9 univalente tegen 26,9 bivalente). De onderlinge verhouding van de zuur-oplosbare tweewaardige en éénwaardige basen speelt hierbij geen rol.

Al moge bij nader onderzoek ook blijken, dat ik de beteekenis

van de adsorptief gebonden basen overschat en die van de zuuroplosbare basen onderschat heb, zooveel is toch wel zeker, dat de eerste van grooteren invloed zijn op den loop der processen, die zich in den grond afspelen, dan de laatste. Het was mijn doel in dit hoofdstuk hierop de aandacht te vestigen, in de hoop, dat het aanleiding zal geven de bepaling van de adsorptief gebonden basen in het grondonderzoek in te voeren.

Naschrift. Bij herhaling van het onderzoek op uitwisselbare natron in monster No. B 428 (grond Reiderwolderpolder) werd een aanzienlijk lager gehalte gevonden dan in tabel 8 (blz. 172) opgegeven is. Ik zal zoo spoedig mogelijk opnieuw het terrein in den Reiderwolderpolder bemonsteren en het onderzoek op uitwisselbare natron nogmaals herhalen. Blijkt het gehalte aan uitwisselbare natron werkelijk even laag als in de normale kleigronden te zijn, dan vindt blijkbaar de omzetting van de „natronklei" in „kalkklei" nà de inpoldering van de kwelder vlug en tot het einde toe plaats. Het verschil in zoetwater- en zoutwaterbezinkingen (zie blz. 202), dat aanvankelijk bestaat, zou dan reeds korten tijd nà de inpoldering geheel verdwenen zijn. De bepaling van het gehalte aan uitwisselbare natron zou dan geen middel ter onderscheiding tusschen zoet- en zoutwaterbezinkingen opleveren.

HOOFDSTUK V.

HUMUSHOUDENDE ZANDGRONDEN.

In dit hoofdstuk worden in de eerste plaats de resultaten van het onderzoek van enkele humushoudende zandgronden medegedeeld. Het zijn alle zoogenaamde dalgronden, bestaande uit een mengsel van zand en hoogveenhumus. Kleibestanddeelen ontbreken waarschijnlijk geheel of komen althans slechts in zeer geringe hoeveelheden voor. De beschouwingen, in Hoofdstuk IV gegeven over de rol, die de adsorptief gebonden basen in de huishouding van den bodem spelen, zijn ook op deze humushoudende zandgronden grootendeels van toepassing. Op enkele punten is in § 20 nog nader de aandacht gevestigd.

§ 15. Ligging en humusgehalte van de onderzochte gronden.

In Augustus 1917 werd op vier vlak bij elkander gelegen plekken een monster van den bovengrond ter diepte van 15 c.M. gestoken van de strook land, die gelegen is tusschen het bekende proefveld van den Heer A. G. MULDER (Sappemeer) en het midden op het land staande hek. Deze monsters werden genummerd B 482, 483, 484 en 485 en later als mengmonster B 482/485 bijeengevoegd. In October 1919 werd wederom een monster van den bovengrond ter diepte van ongeveer 18 c.M. gestoken op hetzelfde stuk land, maar thans van de strook, gelegen tusschen het hek en het evenwijdig met dit hek loopende landwegje. Dit monster werd genummerd B 700. De grond is zeer oude dalgrond.

In Juli 1917 ontving ik van den Rijkslandbouwleeraar voor de provincie Drente drie monsters van het proefveld bij den Heer W. STAVAST te Odoornerveen. De grond is jonge dalgrond. B 479 is afkomstig van veld I, dat bij de ontginning 40 H.L. gebluschte kalk per H.A. ontving; B 480 van veld II, id. bij de ontginning 40 H.L. en verder geregeld per jaar 10 H.L. kalk per H.A.; B 481 van veld III, welk veld niet extra met kalk bemest werd. Alle drie de veldjes ontvingen de gebruikelijke bemesting met thomasslakkenmeel.

De monsters werden na ontvangst op het laboratorium op de gewone wijze aan de lucht gedroogd en door een zeef van 2 m.M. gezeefd. Hierbij bleek de organische stof en het zand zich te ontmengen. Bij de monsters B 482/485 en B 700 nam deze ontmenging geen al te groote afmetingen aan. Bij de overige drie monsters (479—480—481) vond ontmenging echter in hooge mate plaats. Bij de bepaling van de organische stof bijv. in 5 gram van B 480 werden gehalten van 6,8 pct. tot 8,3 pct. toe gevonden. In totaal werd hier 70 gram stof verascht; het gemiddelde gehalte aan organische stof bedroeg 7,44 pct. Het spreekt vanzelf, dat deze heterogeniteit

van de monsters zich ook in de overige cijfers (gehalte aan uitwisselbare basen) afspiegelt. Zoo werd bijv. van B 480 niet minder dan 12×25 gram grond met NH_4Cl en NaCl geëxtraheerd, waarbij gehalten van 0,3 pct. tot 0,4 pct., gem. 0,347 pct. CaO, op droge stof gevonden werden. Het komt mij beter voor dergelijke grondmonsters op het laboratorium matig te drogen en zoo goed mogelijk zonder te zeven te mengen en van wortelresten te zuiveren.

De luchtdroge monsters zijn onderzocht op droge stof (vochtgehalte bij 105° C.) en organische stof. Aangezien klei slechts tot een gehalte van hoogstens enkele procenten voorkomt, geeft het gehalte aan gloeiverlies vrij nauwkeurig het gehalte aan organische stof weer (68). Het gehalte aan organische stof op droge stof bedraagt in procenten:

B.	482/85 — 700	— 479 —	480 —	481.
pct.	27,96	— 26,45 —	8,27 —	7,62 — 7,47.

Als bijzonderheid vermeld ik hier nog, dat deze humushoudende zandgronden zeer groote hoeveelheden water kunnen opnemen. Zoo bevatte bijv. het oorspronkelijk monster B 482/485 niet minder dan bijna 33 pct. water tegen ongeveer 19 pct. organische stof en 48 pct. zand. De organische stof van het oorspronkelijk monster hield dus ongeveer 174 pct. water gebonden en toch was dit oorspronkelijk monster een zeer kruimelige, op het gevoel eenigszins vochtige massa. Hoeveel water deze grond totaal absorbeeren kan, is nog niet bepaald.

§ 16. **De uitwisselbare basen.**

De grond werd op de wijze als op blz. 153 aangegeven is met normaal-oplossingen van NH_4Cl en NaCl geëxtraheerd. 25 gram grond, soms 50 gram, werden met 100 cc van de kokende uitloogingsvloeistof gedrenkt en nà ongeveer 18 uur gefiltreerd en verder op het filter uitgeloogd. De kleur van de filtraten is in den aanvang iets lichtstroogeel; nà ongeveer $^1/_4$ liter wordt de uitgeloogde vloeistof kleurloos. Bij de inwerking van NaCl en NH_4Cl op de humaten ontstaan natrium- en ammoniumhumaat, d. z. verbindingen, wier waterige oplossingen (zie noot 6), al naar gelang van de concentratie van licht bruingeel tot donkerbruin, bijna zwart toe gekleurd zyn. Door de aanwezigheid van de vrij sterke NaCl- en NH_4Cl-oplossingen, vindt evenwel geen oplossen van deze humaten plaats. De uitgeloogde vloeistof werd bij porties van $^1/_4$ of $^1/_2$ Liter opgevangen; het uitloogen werd in sommige gevallen tot totaal 2 liter voortgezet. Een enkele maal werd met de warme uitloogingsvloeistof uitgeloogd. De analysen zijn bij de eerste twee monsters (482/485 en 700) in duplo verricht, waarbij goed kloppende cijfers verkregen werden. Bij de monsters 479—480—481 bleek het noodig meerdere analysen van één monster te doen. Geen van de onder-

zochte gronden bevat in water oplosbare zouten of koolzure kalk. Het gaat dus alleen om de scheiding tusschen uitwisselbare of adsorptief gebonden en zuur-oplosbare basen.

Het onderzoek heeft in de eerste plaats betrekking gehad op de hoeveelheid opgeloste kalk (CaO).

I. *B 482/85.* 25 gram luchtdroge grond (7,4 pct. vocht, dus 23,5 gram droge stof) werden uitgeloogd met koud NH_4Cl (*a*), met warm NH_4Cl (*b*) en met koud NaCl (*c*), resp. tot drie kwart liters In oplossing gingen de volgende gehalten aan kalk (CaO) in procenten op luchtdrogen grond (tabel 21).

Tabel 21.

	Procenten CaO in de		
	eerste ¼ L.	tweede ¼ L.	derde ¼ L.
a) koud NH_4Cl	0,308	0,027	0,010
b) warm NH_4Cl	0,320	0,025	0,009
c) koud NaCl	0,315	0,023	0,008
gemiddeld	0,314	0,025	0,009

In de eerste halve liter wordt totaal gem. 0,339 pct. kalk, d. i. op droge stof 0,366 pct., uitgeloogd. In de derde kwart liter verschijnen nog slechts sporen kalk in oplossing.

Bij een ander onderzoek was met warm NaCl uitgeloogd tot ½ L. en gevonden op droge stof 0,358 pct. CaO, gem. dus 0,362 pct. CaO op droge stof in één halve liter, terwijl bij verdere uitlooging slechts sporen kalk in oplossing gingen.

II. *B 700.* 25 gram van het luchtdroge monster B 700 (met 14,15 pct. vocht) werden met koud NaCl uitgeloogd tot vier halve liters. Gevonden werd in de 1e halve liter 0,399 pct., in de tweede 0,004 pct. en in de derde en vierde nog sporen kalk (te samen enkele duizendste procenten). Op droge stof was in de 1e halve liter uitgeloogd 0,464 pct. CaO, terwijl bij verdere extractie nog slechts sporen kalk in oplossing gingen.

Bij een volgend onderzoek werden 25 gr. luchtdroge grond van B 700 (met 14,68 pct. vocht) met koud NaCl en koud NH_4Cl uitgeloogd tot ½ L., waarbij in oplossing gingen resp. 0,440 pct. en 0,423 pct., gem. 0,432 pct. CaO, d. i. op droge stof 0,506 pct. CaO. Gemiddeld werd dus in de 1e halve liter uitgeloogd 0,485 pct. CaO op droge stof.

III. *B 479/481.* De resultaten van het onderzoek der Drentsche

gronden zijn in tabel 22 opgenomen. De extractie heeft plaats gevonden op 25 of 50 gram luchtdrogen grond met koud NaCl of NH_4Cl, resp. tot 2 of tot 4 halve liters. De groote onderlinge verschillen zijn aan de heterogeniteit van de monsters toe te schrijven.

Tabel 22.

Uitwisselbare kalk in humushoudende zandgronden. (Drente).

Grondmonster nº. B (en vochtgehalte).	Uitgeloogd werden gr. grond.	Met norm. oplossing van	Aantal bepalingen.	Procenten CaO op luchtdrogen grond gemiddeld uitgeloogd in de			
				1e ½ L.	2e ½ L.	3e ½ L.	4e ½ L.
B 479.	25	NaCl	2	0,226	0,002	0,001	0,001
2,4 pct.	25	„	3	0,247	0,011	n. b.	n. b.
B 480.	50	NH_4Cl	1	0,350	0,048	n. b.	n. b.
	50	NaCl	1	0,310	0,044	n. b.	n. b.
2,4 pct.	50	„	1	0,263	0,033	0,02	sp.
	25	„	6	0,311	0,036	0,01	sp.
B 481.	25	NaCl	2	0,163	sp.	nihil	nihil
	50	„	1	0,180	0,005	n. b.	n. b.
2,1 pct.	50	NH_4Cl	1	0,180	0,005	n b.	n. b.
	25	NaCl	3	0,174	nihil	n. b.	n. b.

Bij de monsters B 479 en 481 verschijnen in de tweede en volgende halve liters slechts sporen kalk in oplossing; de tweede halve liter bevat bij B 480 nog vrij groote hoeveelheden kalk (enkele honderdste procenten). Gemiddeld lost in de 1e liter op 0,246 pct.)B 479), 0,347 pct. (B 480) en 0,176 pct. (B 481), d. i. op droge stof resp. 0,252 pct. — 0,355 pct. — 0,180 pct. CaO. In de tweede liter lossen nog slechts zeer geringe sporen kalk op.

Ik zal straks deze resultaten aan eene nadere beschouwing onderwerpen, maar wil thans alleen reeds opmerken, dat B 480 zich in zooverre eenigszins anders gedraagt dan de overige onderzochte monsters, doordat bij B 480 in de tweede halve liter nog merkbare hoeveelheden kalk in oplossing verschijnen. Het verschil tusschen B 480 eenerzijds en 479 en 481 anderzijds is gelegen in het hoogere kalkgehalte van B 480, blijkbaar een gevolg van de geregelde kalkbemesting van dit veldje van het proefterrein. Doch ook in vergelijking met de monsters B 482/485 en B 700, die meer kalk bevatten dan B 480, loogt de kalk uit dit laatste monster langzamer uit. Nu behoort B 480 tot de jonge dalgronden, wier organische stof nog minder goed gehumificeerd is, terwijl B 482/485 en B 700 tot de goed gehumificeerde oudere dalgronden te rekenen zijn. Of deze laatste omstandigheid van invloed is op de snelheid van het uitwisselingsproces zou een nader onderzoek moeten uitwijzen.

Opmerking. Bij het onderzoek van de monsters B 482/485 en B 700 deed zich de volgende bijzonderheid voor. In de uitgeloogde vloeistoffen (zoowel met NaCl als met NH_4Cl) ontstond na toevoeging van eenige druppels ammoniak een weinig neerslag van aluminium (en ijzer). Alvorens de kalk met ammoniumoxalaat neer te slaan, werd dit neerslag afgefiltreerd. Bij onderzoek bleken de uitgeloogde vloeistoffen zeer zwak op ferro, doch niet op ferri te reageeren. De hoeveelheid van het neerslag bedraagt hoogstens 0,01 pct. Het waterige extract van dezen ouden dalgrond is vrij van ijzer. Ik kom op een en ander nader in § 18 terug.

Magnesia, kali en natron.

Ten opzichte van de drie overige basen: magnesia, kali en natron is het onderzoek minder omvangrijk geweest. Het monster B 482/485 is met koud en warm NH_4Cl uitgetrokken en wel 25 gr. van den luchtdrogen grond (7,4 pct. vocht) resp. tot drie kwart liters, waarbij de volgende gemiddelde resultaten verkregen werden (gehalten in procenten op luchtdroge stof, zie tabel 23).

Tabel 23.

Gehalten aan uitwisselbare magnesia, kali en natron in B 482/485

	1e 1/4 L.	2e 1/4 L.	3e 1/4 L.	Totaal per 1/2 L.	Op droge stof.
MgO	0,034	0,006	sp.	0,040	0,043 pct.
K_2O	0,028	0,004	sp.	0,032	0,034 „
Na_2O	0,033	0,022	sp.	0,055	0,059 „

Bij een ander onderzoek was op droge stof in een halve liter 0,045 pct. MgO gevonden.

De derde kwart liter bevat practisch geen magnesia, kali en natron meer. Opmerkelijk is het, dat in de tweede kwart liter nog slechts geringe sporen magnesia en kali voorkomen tegen vrij wat natron.

Bij een onderzoek van B 700 (25 gr. tot 1/2 L. met koud NH_4Cl) werd gevonden in procenten op droge stof 0,060 pct MgO, 0,016 pct. K_2O en 0,035 pct. Na_2O.

§ 17. De in zuur-oplosbare basen.

Van een tweetal monsters (B 480 en B 700) zijn de hoeveelheden kalk, magnesia, kali en natron bepaald, die bij koken met sterk zoutzuur in oplossing gaan. De grond werd daartoe eerst zacht gegloeid, vervolgens met sterk zoutzuur gekookt en met loog nabe-

handeld. Voor de gevolgde methode verwijs ik naar noot 25. In de zoutzuur-oplossing is het gehalte aan SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5, CaO, MgO, K_2O en Na_2O, in de loog alleen het gehalte aan SiO_2 bepaald Op luchtdrogen grond was aanwezig in procenten :

in	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5
B 480	0,60	0,85	0,34	0,07
B 700	1,05	1,41	0,97	0,17

Verder bevatten de monsters de volgende gehalten aan basen in procenten op droge stof.

Tabel 24.

Gehalte aan basen in procenten (op droge stof).

	B 480.			B 700.		
	totaal oplosbaar in HCl.	uitwisselbaar.	verschil = zuur-oplosbaar.	totaal oplosbaar in HCl.	uitwisselbaar.	verschil = zuur-oplosbaar.
CaO	0,543	0,347	0,196	0,651	0,485	0,166
MgO	0,13	n. b.	—	0,149	0,060	0,089
K_2O	0,11	„ „	—	0,134	0,016	0,118
Na_2O	0,08	„ „	—	0,103	0,035	0,068

Bij vergelijking van tabel 24 met de overeenkomstige tabel 10 (zie blz. 175) voor de kleigronden, valt het op, dat de kalk in de humushoudende zandgronden onder de zuur-oplosbare basen de voornaamste plaats inneemt, terwijl deze base in de kleigronden onder de zuur-oplosbare basen juist op den achtergrond trad. Bovendien moeten we nog bedenken, dat — gezien de aanwezigheid van kleine hoeveelheden in HCl-oplosbaar Al_2O_3—SiO_2—Fe_2O_3 — de mogelijkheid bestaat, dat de humushoudende zandgrond B 700 iets klei bevat (69). In dit geval zijn de zuur-oplosbare basen voor een deel van het minerale verweeringscomplex afkomstig (70), en aangezien dit minerale verweeringscomplex juist het armst aan zuur-oplosbare kalk is, zal dan zeker de kalk in het organische verweeringscomplex (in het humaat) domineeren.

Verder valt nog het volgende verschil tusschen de kleigronden en de humushoudende zandgronden op. Bij de kleigronden zijn de basen, op de kalk nà, grootendeels in den zuur-oplosbaren vorm aanwezig (tabel 11, blz. 175); bij de humushoudende gronden is het omgekeerde het geval (tabel 24). Voor een juiste vergelijking moet de *som* aan totaal-basen en aan adsorptief gebonden basen

met elkander vergeleken worden. Uit de tabel 24 is te berekenen, dat de humushoudende grond B 700 totaal op 100 gram 36,9 mE totaal-basen tegen 21,8 mE adsorptief gebonden basen bevat. Bijna 60 pct. van de totaal-basen komen in den adsorptief gebonden vorm voor. De kleigronden vertoonen een geheel ander beeld. Volgens tabel 12 (blz. 176) bevatten 100 gram kleigrond op gem. 137,7 mE totaal-basen 35,4 mE basen in adsorptief gebonden vorm. Slechts één vierde gedeelte van de totaal-basen is adsorptief gebonden tegen driekwart zuur-oplosbaar. In het humaat van B 700 komen de basen dus grootendeels in den adsorptief gebonden vorm, in het minerale verweeringscomplex (de klei) daarentegen grootendeels in den zuur-oplosbaren vorm voor. Het ligt voor de hand de oorzaak van dit verschil in het verschil in de grootte van de deeltjes van het minerale en het organische verweeringscomplex te zoeken. De laatste zijn kleiner en naarmate de deeltjes kleiner zijn en het specifieke grondoppervlak dus toeneemt, verkrijgen de adsorptief gebonden basen uit den aard der zaak de overhand op de zuur-oplosbare basen. Aangezien slechts één monster humushoudende grond onderzocht is, zijn deze resultaten van voorloopigen aard. Ongetwijfeld staat het feit, dat deze grond een goed gehumificeerde oude dalgrond is, met het verkregen resultaat in verband. Bij minder goed gehumificeerde gronden zullen de zuur-oplosbare basen sterker op den voorgrond treden.

§ 18. **De snelheid, waarmede de kalk uitwisselt.**

Op dezelfde wijze als bij de kleigronden (§ 4, blz. 153) is bij een tweetal humushoudende zandgronden B 480 en B 700 de snelheid, waarmede de kalk uitwisselt, nagegaan. Daartoe werd een afgewogen hoeveelheid grond met een bepaalde hoeveelheid van een uitloogingsvloeistof — in dit geval ammoniumchloride — gedurende een zekeren tijd geschud en daarnà door een droog filter in een droge kolf gefiltreerd, waarnà in een gedeelte van het filtraat de kalk bepaald werd. Het schudden vond plaats gedurende 1 en 5 minuten, 1 uur, 1 en 2 dagen en 1 en 2 weken. Het filtreeren liep vlug van stapel; nà éénmaal overschenken was het filtraat zoo goed als helder. Op de kleur van de filtraten kom ik direct terug. Het onderzoek geschiedde telkens in drievoud en gaf bij B 700 steeds zeer mooi kloppende cijfers, zelfs bij de series 12 en 16, waarbij slechts 5 gram grond in bewerking genomen was. Bij B 480 was de overeenstemming tusschen parallelbepalingen tengevolge van de reeds vermelde heterogeniteit van dit monster minder fraai. Alleen de gemiddelde cijfers in procenten op luchtdrogen grond zijn in tabel 25 opgegeven. Uit den aard der zaak moet het vochtgehalte van den grond bij de berekening in aanmerking genomen worden.

Tabel 25.

Uitwisselingssnelheid van de adsorptief gebonden kalk in humushoudende zandgronden.

No.	I. De luchtdroge grond: **A** + 200 cc. N. NH_4Cl-oplossing; **B** + 100 cc. H_2O, nà 48 uur 100 cc. 2 N. NH_4Cl opl. II. De bij ongeveer 90° C. gedr. grond + ong. 103,3 cc. H_2O: **C** nà 48 uur 100 cc. 2 N. NH_4Cl opl.; **D** direct 100 cc. 2 N. NH_4Cl-oplossing toevoegen. Tijd, gedurende welke geschud is.	In oplossing zijn gegaan procenten kalk (CaO) op droge stof.	Van de hoeveelheid kalk, die onder de omstandigheden van de proef *totaal* kan oplossen, is in oplossing gegaan in procenten.
	B 480. 25 gram geschud met 200 cc. normaal NH_4Cl-oplossing. De grond bevat volgens de uitloogingsmethode 0,355 pct. uitwisselbare kalk.		
1	De luchtdroge grond, die evenwel slechts 2,4 pct. H_2O bevatte, is direct met 200 cc. N. NH_4Cl-opl. geschud gedurende 1 minuut	0,219	70,6
2	" 1 uur	0,267	86,1
3	" 2 dagen	0,299	96,4
4	" 13 "	0,310	100,0
	B 700. 25 gram geschud met 200 cc. normaal NH_4Cl oplossing. De grond bevat volgens de uitloogingsmethode 0,485 pct. uitwisselbare kalk.		
5	Volgens II, D. 5 minuten	0,357	83,4
6	" II, C. id.	0,376	87,9
7	" I, A. id.	0,382	89,7
8	Volgens I, B; dus 25 gr. luchtdroge grond + 100 cc. H_2O; nà 48 uur 100 cc. 2 N. NH_4Cl-opl. id.	0,387	90,4
9	" 1 uur	0,399	93,2
10	" 1 dag	0,411	96,0
11	" 7 dagen	0,428	100,0
	B 700. 5 gram geschud met 200 cc. normaal NH_4Cl-oplossing.		
12	Volgens I, A. 5 minuten	0,417	87,2
13	Volgens I, B; dus 5 gr. luchtdroge grond + 100 cc. H_2O; nà 48 uur 100 cc. 2 N. NH_4Cl-oplossing. id.	0,424	88,7
14	" 1 uur	0,448	93,7
15	" 1 dag	0,475	99,4
16	" 7 dagen	0,478	100,0

Bij het onderzoek van B 700 deed zich de volgende bijzonderheid voor (zie ook blz. 216). Wanneer het filtraat, verkregen nà het schudden van den grond met de NH_4Cl-oplossing, nà met enkele druppels ammonia zwak ammoniakaal gemaakt te zijn vóór het

toevoegen van de ammoniumoxalaat-oplossing even opgekookt werd, ontstond er een zwakke opalicentie. Kookte men dan — onder toevoeging van iets meer ammonia — door, dan verscheen er een weinig neerslag, dat bij onderzoek aluminium en een spoor ijzer bleek te bevatten. In sommige gevallen, waarin de grond vóór het schudden bij 90° C. gedroogd was, verscheen het neerslag direct bij het opkoken; de hoeveelheid was in dat geval ook iets grooter. Een vrij uitgebreid onderzoek wees uit, dat het hier om zeer kleine bedragen van ten hoogste slechts 0,015 pct. gaat. Voor de gevallen, waarin bij het opkoken van de zwak ammoniakale vloeistof slechts eene lichte opalicentie ontstaat, kan zonder fouten te maken direct de kalk met ammoniumoxalaat worden neergeslagen.

In dit verband is het ook wel van belang op de kleur van de filtraten te wijzen. Wordt de luchtdroge grond slechts enkele minuten met de oplossing geschud, dan is het filtaat volkomen kleurloos. In alle andere gevallen waren de filtraten zeer zwakjes licht stroogeel getint Dit was dus ook het geval, wanneer de bij 90° C. gedroogde grond gedurende 5 minuten met de oplossing geschud en daarnà gefiltreerd werd. Ik voeg hier nog aan toe, dat ook de waterige extracten van den grond B 700 een dergelijk verschil vertoonden. De waterige extracten, die slechts 5 minuten met den grond in aanraking bleven, waren echter zwak lichtstroogeel getint, terwijl nà schudden gedurende 2 etmalen het waterige extract geel getint was. De kleur is in dit geval aan de aanwezigheid van sporen humuszuur (of humaten, de oplossing bevat iets kalk en wel des te meer, naarmate de kleur geler is) toe te schrijven.

Het wil mij voorkomen, dat op de volgende wijze eene verklaring van deze verschijnselen te geven is. De oude dalgrond is sterk onderverzadigd (zie tabel 27, blz. 226). De vrij sterk zure humus van dezen grond kan uit het NH_4Cl een spoor HCl in vrijheid stellen, dat op zijn beurt weer iets aluminium en ijzer in oplossing brengt (71). De aanwezigheid van humus in de filtraten oefent eene beschuttende werking op de aluminium- en ijzerverbindingen uit. Hieraan schrijf ik het toe, dat de geel getinte filtraten bij koken met ammonia minder neerslag gaven dan de kleurlooze filtraten.

Het onderzoek had succ. plaats met B 480 op 25 gr. grond en 200 cc normaal NH_4Cl-oplossing; met B 700 op 25 gr. grond en id. 200 cc oplossing en met B 700 op 5 gr. grond en id. 200 cc oplossing. In de eerste plaats valt ons bij de beschouwing van tabel 25 een groot verschil met den kleigrond op (zie blz. 156). Bij den kleigrond had zich het evenwicht reeds na 5 minuten schudden ingesteld. Dit is bij de humushoudende zandgronden niet het geval. Hier treedt het evenwicht eerst na eenige dagen schudden in. In den evenwichtstoestand is dan in oplossing gegaan bij B 480 0,310 pct. CaO, bij B 700 (25 gr.) 0,428 pct. CaO en bij B 700 (5 gr.)

0,478 pct. CaO. Natuurlijk zijn deze bedragen kleiner dan de hoeveelheden kalk, die bij het uitloogen van den grond gevonden zijn (resp. 0,347 pct. en 0,485 pct.). Ook ligt het voor de hand, dat bij 5 gr. grond in procenten meer kalk uitwisselt dan bij 25 gr. grond (0,478 pct. tegen 0,428 pct.).

In de tweede plaats valt ons direct een groot verschil op tusschen B 480 en B 700 en wel bij vergelijking van de cijfers der laatste kolom sub No. 1, 7 en 12, d. z. dus de series, waarbij de luchtdroge grond met 200 cc normaal NH_4Cl-oplossing gedurende 5 minuten geschud is. Bij B 480 (No. 1) lost slechts 70,6 pct. op van de kalk, die in oplossing *kan* gaan; bij B 700 bedraagt dit resp. 89,7 pct. (No. 7) en 87,2 pct. (No. 12). Ik meende dit verschil te moeten toeschrijven aan het verschil in vochtgehalte van de luchtdroge organische stof van de beide monsters. Het luchtdroge monster B 480 bevat op 7,4 pct. organische stof 2,4 pct. water, d. i. 32 pct. water op organische stof; het luchtdroge monster B 700 op 22,67 pct. organische stof 14,3 pct. water, d. i. 63 pct. water op organische stof. De organische stof van B 480 is dus sterker ingedroogd dan die van B 700. Ik stel mij voor, dat de sterker ingedroogde organische stof langzamer met water gedrenkt wordt. Is deze onderstelling juist, dan moet het sterker drogen van B 700 van invloed op de uitwisselingssnelheid zijn, terwijl deze invloed weer geheel of gedeeltelijk opgeheven moet worden, door den uitgedroogden grond gedurende eenigen tijd met water te drenken. Ten einde dit nà te gaan, werden twee series aangezet met den luchtdrogen grond (I) en twee met den gedroogden grond (II):

I *A*. 25 gr. luchtdroge grond, bevattende ongeveer 14 à 15 pct. water (bij elke serie werd het vochtgehalte nauwkeurig bepaald) werden met 200 cc normaal ammoniumchloride gedurende 5 minuten geschud, waarnà onmiddellijk gefiltreerd werd;

I *B*. 25 gr. idem werden gedurende 48 uur af en toe geschud met 100 cc water; daarna werd 100 cc dubbel normaal ammoniumchloride toegevoegd, gedurende 5 minuten geschud en gefiltreerd;

II *C*. 25 gr. grond werden in een waterstoof bij ongeveer 90° C. gedurende ongeveer 5 uur gedroogd. Hierbij ontweek ongeveer 3,3 gr. water (13,2 pct.). Daarnà werd 103,3 cc water toegevoegd, gedurende 48 uur af en toe geschud, vervolgens 100 cc dubbel normaal ammoniumchloride toegevoegd, gedurende 5 minuten geschud en gefiltreerd;

II *D*. 25 gr. grond gedroogd als sub II *C*; na het drogen werden 3,3 cc water en 200 cc normaal ammoniumchloride toegevoegd, gedurende 5 minuten geschud en gefiltreerd.

Resp. lossen op bij *D* 0,357 pct., *C* 0,376 pct., *A* 0,382 pct. en *B* 0,387 pct. kalk (CaO), omgerekend op luchtdroge stof. De correctie voor het vochtgehalte is natuurlijk steeds in rekening gebracht. Dit resultaat klopt geheel met de verwachting. De luchtdroge organische stof van B 700 is nog vrij vochtig en zal zich met groote snelheid met de vloeistof drenken. Groote verschillen tusschen *A* en *B* zijn dus niet te verwachten. Verder is het verschil tusschen *A* en *B* eenerzijds en *C* anderzijds zeer gering; de gedroogde grond neemt nà 48 uur met water in aanraking geweest te zijn, het water weer vrijwel op. Tusschen *D* eenerzijds en *C*, *A* en *B* anderzijds is het verschil grooter. Blijkbaar kan de gedroogde organische stof in den korten tijd van 5 minuten de vloeistof niet volkomen opnemen en het gevolg is eene afname van de kalk, die in oplossing gaat. Uit den aard der zaak verdwijnt dit verschil, wanneer de serie II *D* lang genoeg (1 dag en langer) geschud wordt, wat het onderzoek inderdaad uitwees. Deze cijfers zijn niet in tabel 25 opgenomen.

Ook het volgende onderzoek toont de juistheid van deze gevolgtrekking aan. 50 gram grond van B 480 werden met 100 cc H_2O gedurende 43 uur af en toe geschud, daarnà 100 cc dubbel normaal NH_4Cl-oplossing toegevoegd, 5 minuten geschud en gefiltreerd (serie I). Bij serie II werden 50 gr. grond gedurende 5 minuten met 100 cc H_2O en 100 cc dubbel normaal NH_4Cl-oplossing geschud. In oplossing gaat resp. 0,205 pct. (serie I) en 0,194 pct. CaO (serie II). Dat de organische stof bij serie I het water beter opgezogen heeft, volgt mede uit het volgende: Serie I filtreert langzamer, de filtraten zijn iets geler getint, de organische stof op het filter vormt een zwart glanzende massa. Bij serie II is de structuur van de organische stof op het filter nog te herkennen.

Het resultaat van het geheele onderzoek is dus het volgende. Wanneer de grond eerst gelegenheid gegeven wordt zich volkomen met water te drenken en daarna met de ammoniumchloride-oplossing gedurende 5 minuten geschud wordt, dan gaat in dien korten tijd reeds 90 pct. van de kalk, die onder de omstandigheden van de proef oplossen *kan*, in oplossing. Ook bij de onderzochte humushoudende zandgronden blijkt dus de uitwisseling van de uitwisselbare kalk met groote snelheid te verloopen, al is deze dan ook iets kleiner dan bij den onderzochten kleigrond.

Ook dit onderzoek zal over een groot aantal humushoudende gronden, afkomstig zoowel van hoog- als van laagveen moeten worden uitgebreid, waarbij dan tevens het gedrag van de andere basen zal moeten worden nagegaan.

§ 19. Gevolgtrekkingen.

Bij het uitloogen van de onderzochte humushoudende zandgronden

(jonge en oude dalgronden) met normaal-oplossingen van NH_4Cl en NaCl staat de grond al vrij spoedig practisch geen basen (kalk, magnesia, kali en natron) meer aan de uitloogingsvloeistof af Er wordt bij dit uitloogen een eindpunt bereikt. Voorloopig is de snelheid van het uitwisselingsproces alleen voor de kalk nagegaan Deze uitwisselingssnelheid is gebleken zeer groot te zijn. Wordt de organische stof vooraf met water gedrenkt, dan gaat van de kalk, die onder de omstandigheden van de proef *kan* uitwisselen, de eerste vijf minuten reeds 90 pct. in oplossing Bij sterk gedroogde gronden daalt dit percentage tot 70 à 80 pct. Na het uitloogen van de uitwisselbare basen bevat de grond nog kleine hoeveelheden basen, die bij koken met zoutzuur in oplossing gaan (zuur-oplosbare basen). Uit deze feiten volgt, dat de basen, die bij het uitloogen in oplossing gaan in den adsorptief gebonden vorm in het humaat van deze humushoudende zandgronden voorkomen. De begrippen adsorptief gebonden en uitwisselbare basen zijn ook hier identiek. De zuuroplosbare basen worden bij dit uitloogingsproces althans practisch niet aangetast. De uitloogingsmethode stelt ons in staat de adsorptief gebonden van de zuur-oplosbare basen te scheiden.

Het eindpunt van het uitloogingsproces wordt voor de in kleine hoeveelheden aanwezige basen magnesia, kali en natron bij het uitloogen van 25 gr. grond nà ½ L. bereikt. Voor het uitloogen van de adsorptief gebonden kalk uit 25 of 50 gram grond was van ½ tot 1 L. normaal NH_4Cl- en NaCl-oplossing noodig.

Uitloogen met oplossingen van NH_4Cl en NaCl (KCl is niet aangewend) geeft dezelfde eindpunten.

De voor de kleigronden voorgeschreven methode ter bepaling van de adsorptief gebonden basen is ook op de humushoudende gronden van toepassing. Zoo zal bijv. de adsorptief gebonden kalk in koolzure kalk-houdende laagveengronden (72) op dezelfde wijze bepaald moeten worden als in koolzure kalk-houdende kleigronden (extractie met NaCl-oplossing tot 2 L., vermindering van het kalkgehalte in de 1e liter met dat in de 2e liter).

Slotbemerking. Dezelfde opmerking, die bij de kleigronden op blz. 170 gemaakt is, gaat ook hier op. Zelfs voor het geval bij nader onderzoek mocht blijken, dat ook kleine hoeveelheden van de zuuroplosbare basen, die in het humaat voorkomen, bij het uitloogen mede in oplossing gaan, is de voorgeschreven methode nog bruikbaar. In dat geval zullen deze kleine hoeveelheden evenredig zijn aan de hoeveelheid vloeistof, waarmede uitgeloogd is. Het verschil tusschen de hoeveelheid kalk in de 1e en 2e liter en de hoeveelheid magnesia, kali en natron in de 1e en 2e halve liter geeft dan het gehalte aan de adsorptief gebonden basen.

§ 20. Gehalte van humushoudende zandgronden aan adsorptief gebonden basen in procenten en milligram-equivalenten. Verzadigingstoestand van deze gronden. Onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden kationen.

Slechts van één humushoudenden zandgrond (ouden dalgrond) is het gehalte aan adsorptief gebonden kalk, magnesia, kali en natron bepaald en wel van den ouden dalgrond, waarop het bekende proefveld van den Heer A. G. MULDER gelegen is. Het aan dit proefveld grenzende terrein is tweemaal, op verschillende plaatsen en in verschillende jaren bemonsterd (B 482/485 en B 700). Tabel 26 bevat de gehalten aan adsorptief gebonden kationen in procenten en in milligram-equivalenten op 100 gram droge stof.

Tabel 26.

Gehalten aan adsorptief gebonden basen in ouden dalgrond.

Grondmonster n°.	100 gram droge stof bevat			
	CaO.	MgO.	K_2O.	Na_2O.
in procenten.				
B 482/485	0,362	0,043	0,034	0,039
B 700	0,485	0,060	0,016	0,035
in milligram-equivalenten.				
B 482/485	12,9	2,2	0,8	1,9
B 700	17,3	3,0	0,4	1,1
gemiddeld	15,1	2,6	0,6	1,5
op 100 adsorptief gebonden kationen komen voor:				
gemiddeld	76,3	13,1	3,0	7,6

Evenals in de onderzochte kleigronden nemen de bivalente kationen onder de adsorptief gebonden basen in deze humushoudende zandgronden de voornaamste plaats in, terwijl weer de kalk het meest naar voren treedt. Per 100 adsorptief gebonden kationen komen 89,4 bivalente (76,3 Ca + 13,1 Mg) en slechts 10,6 univalente (3,0 K + 7,6 Na) kationen voor.

Uit den aard der zaak zijn dit alles zeer voorloopige cijfers. Een nader onderzoek van verschillende humushoudende dalgronden zal ons betere gemiddelden moeten verschaffen.

De verzadigingstoestand van humushoudende zandgronden. Evenmin als de kleigronden zijn de humushoudende zandgronden met basen

verzadigd. Men kan zich hiervan op eenvoudige wijze overtuigen door deze gronden met eene oplossing van kalk of bariet te schudden; de grond neemt dan kalk of bariet tot zich. De humushoudende zandgronden zijn dus evenals de kleigronden adsorptief onverzadigd. Ook bij deze gronden definieer ik den verzadigingstoestand als de verhouding in procenten tusschen de hoeveelheid adsorptief gebonden basen, die de grond bevat en de hoeveelheid basen, die de grond totaal bevatten kan, beide grootheden in equivalenten uitgedrukt. Ook hier heb ik mij voorloopig tevreden moeten stellen met den verzadigingstoestand te vervangen door een grootheid, die er mee in verband zal staan en die ik in tabel 27 (zie blz. 226) heb aangegeven. Het is de verhouding tusschen het aantal milligram-equivalenten basen en het humusgehalte. Zoo bevat bijv. B 482/485 op 100 gram droge stof 27,96 gram humus en 17,8 m.E. basen; op 100 gram humus dus 63,7 m.E. basen. Deze laatste grootheid meen ik bij eerste benadering aan den verzadigingstoestand van den grond evenredig te mogen stellen.

In tabel 27 is de verzadigingstoestand voor de onderzochte gronden opgenomen. Van B 482/485 en B 700 is de som aan adsorptief gebonden basen (zie tabel 26) bekend. De drie jonge dalgronden B 479, 480 en 481 zijn alleen op uitwisselbare kalk onderzocht. Ze bevatten hiervan in procenten op droge stof resp. 0,252 pct. — 0,355 pct. — 0,180 pct. CaO of in milligram-equivalenten op 100 gram droge stof resp. 9,0 — 12,7 — 6,4. De beide eerste gronden ontvingen eene kalkbemesting (B 479 éénmaal bij de ontginning; B 480 geregeld); B 481 ontving geen extra kalkbemesting. Voor de berekening van den verzadigingstoestand van den grond heb ik aangenomen, dat de verhouding van de adsorptief gebonden kationen in B 481 dezelfde is als gemiddeld in B 482/485 en B 700, m. a. w. dat B 481 op 100 adsorptief gebonden kationen 76,3 Ca-ionen bevat. B 481 bevat dan in milligram-equivalenten op 100 gr. droge stof 2,0 adsorptief gebonden Mg-, K- en Na-ionen. In tabel 27 is dan verder aangenomen, dat B 479 en B 480 even rijk aan adsorptief gebonden Mg-, K- en Na-ionen zijn als B 481.

Opmerking. Natuurlijk zullen deze cijfers later door andere vervangen dienen te worden. Uit een enkele voorloopige bepaling is mij echter reeds gebleken, dat B 479 — 480 — 481 waarschijnlijk wel iets meer dan 2 m.E. Mg-, K- en Na-ionen bevatten. De verzadigingstoestand wordt dan iets hooger dan in tabel 27 is opgegeven.

Opvallend is het verschil in den verzadigingstoestand tusschen den ouden en den jongen dalgrond. Het gemiddelde van de monsters B 482/485 en 700 bedraagt ongeveer 73 tegen ongeveer 112 van den niet gekalkten jongen dalgrond B 481. Door kalken stijgt de verzadigingstoestand van dezen jongen dalgrond zelfs tot 133 en 193. Om

den verzadigingstoestand van den ouden dalgrond tot dergelijke waarden op te voeren, zijn enorme hoeveelheden kalk noodig. Om bijv. den verzadigingstoestand van B 700 van zijn tegenwoordige waarde 82,4 te verdubbelen tot 164,8 is eene verdubbeling van S (som adsorptief gebonden basen) noodig van 21,8 tot 43,6. Om dit te bereiken moet men het kalkgehalte dus met $21{,}8 \times 0{,}28 = 0{,}6$ pct. doen stijgen, wat voor den bouwvoor per H.A. ongeveer op 21 000 K.G. CaO uitkomt of op ongeveer de dubbele hoeveelheid aan kalkmergel. Uit den aard der zaak verlangt de humusarmere dalgrond B 481 voor de verdubbeling van zijn verzadigingstoestand aanzienlijk minder kalk.

Tabel 27.

Verzadigingstoestand van dalgronden.

Bijzonderheden.		Oude dalgrond, Sappemeer.		Jonge dalgrond, Drente.		
				1 maal gekalkt.	geregeld gekalkt.	nooit gekalkt.
n°. B.		482/85.	700.	479.	480.	481.
Milligram-equivalenten basen op 100 gr. droge stof.	Ca . .	12,9	17,3	9,0	12,7	6,4
	Mg . .	2,2	3,0			
	K . . .	0,8	0,4	2,0*	2,0*	2,0*
	Na . .	1,9	1,1			
	Som . .	17,8	21,8	11,0	14,7	8,4
Gloeiverlies in pct. op droge stof		27,96	26,45	8,27	7,62	7,47
Verzadigingstoestand . .		63,7	82,4	133,0	192,9	112,4

* berekend.

Voor de beteekenis van den verzadigingstoestand voor de processen, die zich in den bodem afspelen, verwijs ik naar § 10. In deze paragraaf heb ik alleen de gevolgen van de verlaging van den verzadigingstoestand van kleigronden naar voren gebracht. Groot gevaar voor eene te sterke stijging van den verzadigingstoestand bestaat hier niet (73). Bovendien treedt in kleigronden meer de invloed van den verzadigingstoestand op de kolloidchemische bodemprocessen op den voorgrond. Bij humushoudende gronden is dit anders. Hier spelen de physiologische gevolgen, zoowel van een te hoogen als te lagen verzadigingstoestand van den bodem de hoofdrol. Bij te sterke stijging van den verzadigingstoestand bestaat gevaar voor eene te

sterk alkalische reactie van de bodemoplossing, bij te sterke daling voor eene te sterk zure reactie van deze oplossing. Het gebied van den optimum-zuurgraad van de bodemoplossing, welke zuurgraad zijn uitdrukking vindt in de bekende grootheid P_H — schijnt in humushoudende gronden naar beide kanten spoediger overschreden te worden dan in kleigronden. Volledigheidshalve wijs ik er op, dat — gezien de groote rol, die de zuurgraad bij tal van biochemische processen speelt (74) — ook een invloed van den zuurgraad van het bodemvocht op de bacteriologische bodemprocessen te verwachten is. Het boven in grove trekken geschetste verschil tusschen kleigronden en humushoudende gronden meen ik te moeten toeschrijven aan het verschil in sterkte tusschen de kleizuren en de humuszuren. Terwijl toch de kleizuren tot de zeer zwakke zuren behooren, is het complex, dat men onder den naam van „humuszuur" samenvat, een zuur van middelmatige sterkte (75).

Vraagt men thans of ik aan de hand van de cijfers van tabel 27 reeds kan opgeven of de grenzen van den optimum-verzadigingstoestand bij de onderzochte gronden naar de eene of de andere zijde overschreden zijn, dan moet ik het antwoord op deze vraag schuldig blijven. Voorloopig kan ik de grenzen, waarbinnen de verzadigingstoestand zich bewegen moet, niet anders dan langs empirischen weg vaststellen. En daarvoor dient men over meer cijfermateriaal te beschikken dan thans het geval is.

De onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden basen in de organische stof van humushoudende gronden. In § 11 heb ik uitvoerig de veranderingen geschetst, die tengevolge van de wijzigingen in de onderlinge verhouding van de adsorptief gebonden bivalente en univalente kationen bij kleigronden optreden. Het lijkt mij van belang ook bij humushoudende gronden de aandacht op deze kwestie te vestigen. Ook bij bemesting van humushoudende gronden met zouten van Na en K zal het gehalte aan univalente kationen ten koste van de bivalente toenemen Dit moet in de eerste plaats een verschuiving van het kolloidchemisch evenwicht met zich mede brengen. Zoo heeft er bijv. bij bemesting met chilisalpeter een omwisseling plaats van Na-ionen uit de bodemoplossing tegen Ca-ionen uit het humaat. Een gedeelte van het calciumhumaat gaat in natriumhumaat over, of kolloidchemisch uitgedrukt, inplaats van humusgels ontstaan humussolen. Met deze verandering gaat echter ook een wijziging in de waterstof-ionenconcentratie van de bodemoplossing gepaard; de bodemoplossing wordt iets alkalischer (76).

Met deze enkele opmerkingen meen ik hier thans te kunnen volstaan. Ze zullen voldoende zijn, om althans den indruk te geven, dat de adsorptief gebonden basen ook in de humushoudende gronden een groote rol spelen en om anderen op te wekken, dit gebied in hunne onderzoekingen te betrekken.

SLOTOPMERKING.

Ik wil deze publicatie niet eindigen, zonder het volgende nog eens duidelijk in het licht gesteld te hebben.

Het is een feit, dat zoowel in het minerale als in het organische verweeringscomplex van den grond basen aanwezig zijn, die — bij behandeling van den grond met oplossingen van één dier basen — zeer vlug tegen de basen uit de oplossing uitwisselen; anders gezegd, de grond bevat aluminiumsilikaten en humaten, wier basen uitwisselbaar zijn. Daarnaast komen evenwel in de genoemde verweeringscomplexen — in de klei en in den humus dus — basen voor, die practisch althans niet worden uitgewisseld. Voor zoover deze laatste bij behandeling met sterk kokend zoutzuur in oplossing gaan, heb ik ze zuur-oplosbare basen genoemd. Zooals verder is aangetoond, neemt de kalk in normale klei en humus een overheerschende plaats onder de uitwisselbare basen in.

Toen mij deze feiten bekend waren, was ik op grond van de heerschende opvattingen over de bindingssterkte van de basen aanvankelijk geneigd de verklaring er van te zoeken in een verschil in de sterkte, waarmede de klei en de humus de verschillende basen binden. De kalk zou dan minder sterk gebonden worden dan de kali, enz. Al spoedig kwam ik echter tot de conclusie, dat deze opvatting onjuist was en het lag toen voor de hand, in den grond twee soorten van aluminium-silikaten en humaten aan te nemen, wier basen resp. *wel* en *niet* door NH_4Cl, enz. konden worden uitgewisseld (zie onder meer voordracht Wageningen, October 1915, noot 21; ook Chemisch Weekblad, 1919, noot 4). Nu neemt men algemeen aan, dat de grond adsorptievermogen bezit. Deze opvatting, alsmede kolloidchemische beschouwingen hebben mij er vervolgens toe geleid de uitwisselbare basen te zoeken in de grenslaag tusschen de bodemdeeltjes (de vaste phase) en de bodemoplossing (de vloeistofphase) en de niet-uitwisselbare basen in het binnenste van deze deeltjes; m. a. w. de uitwisselbare basen te beschouwen als adsorptief in den grond gebonden.

Hoezeer ook deze theorie een groot gedeelte van de bekende feiten onder één gezichtspunt vereenigt, ben ik mij er wel bewust van, dat het slechts een theorie is en ik zie ook zeer goed de zwakke zijde van deze theorie in. Hoofdzaak is echter — en dit zij hier nadrukkelijk naar voren gebracht — dat noch de methode ter bepaling van de uitwisselbare basen, noch de groote rol, die deze basen bij de bodemprocessen spelen, met de verkondigde theorie staat of valt.

De onderzoekingen, die in deze verhandeling zijn medegedeeld, zijn gedeeltelijk te Wageningen, gedeeltelijk te Groningen verricht. Het is mij een aangename taak de dames en heeren scheikundigen en analisten, die met groote toewijding er aan medegewerkt hebben, hier mijn dank te betuigen.

Groningen, Maart—Juli 1920.

NOTEN.

1) blz. 144. Zie voor de beteekenis van het klei-humus complex in den grond o.m. Die kolloidalen Stoffe im Boden und ihre Bestimmung von D. J. HISSINK, *Verhandlungen Intern. Agrogeologenkonferenz Stockholm* 1910.

2) blz. 145. Die Ionendiffusion im Permutit und Natrolith von GÜNTHER SCHULZE; *Z. f. physik. Chem.* 89, 168—178 (1915). Ook het feit, dat de zeer kleine gronddeeltjes een elektrische lading bezitten, sluit in zich, dat op de oppervlakte van deze deeltjes — dus adsorptief gebonden — ionen voorkomen.

3) blz. 145. Uit deze definitie volgt tevens, dat de deeltjes, die niet uitwisselbaar zijn, niet als adsorptief gebonden beschouwd mogen worden. Zie deze Bijdragen IV, *Chem. Weekblad* 16, 1143—1146 (1919) en V, *Cultura* 31, blz. 402 (1919).

4) blz. 145. Deze Bijdragen III, *Chem. Weekblad* 16, blz. 1129 (1919) en V, *Cultura* 31, blz. 397—398 (1919).

5) blz. 145. Zie o.m. *Centralblatt für Min., Geol. und Paläont*, 1914, 273—279 en 299—306.

6) blz. 145. Wo. OSTWALD geeft in zijn „*Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*" (1916) op blz. 196 in noot 105 een overzicht over de verschillende meeningen op dit punt. Voor den algemeenen stand van dit vraagstuk zie ook *Kolloid Zeitschrift* 26, 1—10, 1920, „*Ueber Lösungstheorie und Suspensionstheorie*" von R. ZSIGMONDY.

7) blz. 146. Zie o.m. de referaten in *Cultura*, Januari 1920 en de *Int. Mitt. für Bodenkunde* 10, 14—24 (1920).

8) blz. 146. Voor de litteratuur en de methode zij verwezen naar het handboek van J. KÖNIG, *Die Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe*, 1911, blz. 60.

9) blz. 146. Voor het begrip adsorptief onverzadigde gronden zie mijn voordracht, *27ste Jaarverslag* 1917—1918 van het Technologisch Gezelschap te Delft.

10) blz. 146. Het is nog de vraag of vrije adsorptie en verdringende adsorptie niet tegelijkertijd voorkomen of m. a. w. bij behandeling van een grond met een kalkoplossing niet, naast de vrije adsorptie van kalk, tevens — zij 't dan ook in geringe mate — verdringing van andere adsorptief gebonden kationen door Ca-ionen plaats vindt. Bij behandeling van normale kleigronden met kalkoplossingen in het laboratorium heb ik deze verdringende adsorptie niet kunnen constateeren. In een onlangs verschenen publicatie (The liberation of native soil potassium induced by different calcic and magnesic materials, as measured by lysimeters leachings, *Soil Science VIII*, 337—396, 1919) komt W. H. MAC INTIRE o.m. tot deze conclusie: „It is pointed out that deductions from laboratory studies have led to the assumption that lime may be considered as a liberant of native soil potassium, to the extent of benefiting plant growth." — In dit verband vermeld ik hier nog het volgende onderzoek. Bij behandeling van een ammoniaklei (zie deze publicatie, blz. 52—53) met eene kalkoplossing verscheen eene vrij aanzienlijke hoeveelheid ammonia in oplossing. Dit wekt het vermoeden, dat ook de zwakker gebonden Na-ionen bij behandeling van den grond met eene kalkoplossing in oplossing zullen gaan. Dit vraagstuk is van practisch belang voor de door zeewater geteisterde gronden, die (zie deze verhandeling § 11) rijk aan adsorptief gebonden natron zijn en wier herstel afhangt van de vervanging van een deel van de adsorptief gebonden Na-ionen door Ca-ionen. Vergelijkende veldproeven met $Ca(OH)_2$ en $CaSO_4$ hebben aangetoond,

dat $CaSO_4$ beter werkt. Het verschil tusschen de werking van $Ca(OH)_2$- en $CaSO_4$-oplossingen op natronklei moet in het laboratorium nog worden nagegaan.

11) blz 147. Zie voor de humusverbindingen van BEMMELEN, *Die Absorption* (1910), blz. 139 en voor de kleisubstantie HISSINK, Het bodemkalkvraagstuk, *Cultura* 27, blz. 291 (1915).

12) blz. 147 Ueber das Absorptionsvermögen humoser Medien von ALFRED KÖNIG (Bremen); *Landw. Jahrbücher*, 11 (1882), blz. 9. Zie ook van BEMMELEN, *Die Absorption*, blz. 87—89.

13) blz. 147. Studien über die Bodenadsorption von Dr. WILHELM PILLITZ; *Z. f. anal. Chemie* 14 (1875), blz. 55—71 en 282—297. Ook de polemiek van KNOP aldaar (blz. 241 e.v.).

14) blz 148. Mitteilungen aus dem Agricultur-chemischen Laboratorium Tokio von O. KELLNER, IX en X; *die landw. Versuchsstationen* 33, 349—369 (1887).

15) blz. 149. Die Kalkverbindungen der Ackererden und die Bestimmung des assimilierbaren Kalkes im Boden von Dr. DIEDRICH MEYER; *Landw. Jahrbücher*, 29, 913—1000 (1900). Ook *Chemisch Weekblad* 3, 77—78 (1906).

16) blz. 149. Calcium compounds in soils bij F. C. SHOREY, FREY and HAZEN; *J. of Agric. Research* 8, 57—77 (1917). Ook *Int. Mitt. für Bodenkunde* 7, 251—252 (1917).

17) blz. 150. Zie o.m. de publicatie van KÖNIG, noot 12.

18) blz. 152. ABEGG'S *Handbuch der anorganischen Chemie II*, 2 (1905), blz. 157.

19) blz. 153. Om deze reden is bij de methode van het mechanisch bodemonderzoek, d.i. de methode, die zich ten doel stelt de gronddeeltjes in groepen van verschillende grootte te vereenigen, zooveel waarde aan de voorbewerking van het grondmonster te hechten. Zie de methode van het mechanisch bodemonderzoek door D. J. HISSINK, *Jaarverslag Vereeniging „Studiebelangen"* Wageningen (1915—1916, blz. 41—80).

20) blz. 154. Zie *Chemisch Weekblad*, 16, blz. 1141 (1919).

21) blz. 157. Zie over permutieten o.a. *Chemisch Weekblad* 6, 171—177 (1909) en. *Jaarverslag Natuurwetenschappelijk Gezelschap te Wageningen*. 12 October 1915. Ik denk, dat ik hier een calciumpermutiet met ongeveer 5 pct. totaal CaO gebruikt zal hebben. De hoeveelheid uitwisselbare kalk is niet bepaald.

22) blz. 163. Voor de gevolgde methode zie noot 19.

23) blz 166. Decomposition of soil carbonates by W. H. MAC INTIRE, Tenessee Agr. Exp. Station; *Journ. of Agric. Research, III* (1914).

24) blz 167. The affinity of MgO for silica is such that soils — long since alkaline from excessive treatment of $CaCO_3$ — are able to dissipate the CO_2 of $MgCO_3$ under sterile moist conditions.

25) blz. 174 Voor de methode zie o.m. Ueber die Bedeutung und die Methode der chemischen Bodenanalyse mit starker heisser Salzsäure von D. J. HISSINK; *Int. Mitt. für Bodenkunde*, 5, 1—24 (1915). Ook noot 1.

26) blz. 178. Zie *De Bodem* door D. J. HISSINK in Dr. K. W. VAN GORKOM'S *Oost Indische Cultures I*, 62—63 (1917).

27) blz 179 Zoo bevat bijv. de terra rossa van Zupanjac geen basen; zie *Limburgsche Kleefgrond* en *Terra Rossa* door D J. HISSINK; *Verhandelingen Geol. Mijnb. Genootschap voor Nederl. en Kol.*, Geologische Serie, II, 197—221 (1917).

28) blz. 179. *Voordracht Delft* (noot 9) en *Cultura* (noot 4).

29) blz. 180. NAIMA SAHLBOM, Kapillaranalyse kolloider Lösungen, *Kolloidchem. Beihefte* 2, Hett 3—5 (1910).

30) blz. 180. *De Bodem* (noot 26), blz 72.

31) blz. 182. *Voordracht Delft* (noot 9), blz. 137.

32) blz. 182. Hiermede in verband staat het verschijnsel, dat deeltjes grooter dan 0,02 m M. zoo goed als niet coaguleeren. Zie o.m. *Dimensionen* (noot 6), blz. 137.

33) blz. 186. In mijn Delftsche voordracht (noot 9) zijn eenige voorloopige cijfers van de monsters B 54, 56 en 38 opgenomen. Ik heb van deze monsters de kalkfactor bepaald (zie *Het Bodemkalkvraagstuk*, Cultura 1915), d.i. het aantal grammen kalk (CaO), noodig om per 100 gram grond en 250 cc water de sterkte van het bodemfiltraat op 0,002 normaal te brengen. Voor de monsters B 54, 56 en 38 bedraagt dit aantal grammen resp : 0,9 — 0,7 en 1,5 (misschien zelfs iets meer). De vraag is nu, of de grond bij dat punt met kalk verzadigd is. Maar aangenomen dat dit het geval is, dan bedraagt het aantal milligram-equivalenten om 100 gr. grond te verzadigen (T — S) resp : 32,2 — 25,0 — 53,5 en aangezien S volgens tabel 9 (deze publicatie, blz. 173) resp. 40,5 — 43,3 — 13,5 is, wordt T resp. 72,7 — 68,3 — 67,0 en V 55 — 63 — 20. De verzadigingstoestand van de Zuid-Hollandsche katteklei B 38 is dus al zeer laag.

34) blz. 187. Voor de reden, waarom ik indertijd voorgesteld heb deze terminologie in te voeren, zij verwezen naar de verhandelingen van het *Geol. Mijnb. Genootsch.*, Geol. Serie, Deel I, blz. 274.

35) blz. 188. *Chemisch Weekblad* 16, blz. 1141 (1919).

36) blz. 190. Het Bodemkalkvraagstuk, *Cultura* 27, 274—275 (1915).

37) blz. 190. Meer in het bizonder wordt hier verwezen naar het kort verslag van een in 1918 te Groningen gehouden voordracht over „De nadeelige gevolgen van een overstrooming van zout water op kleigronden", van welke voordracht in *Cultura* (Januari 1920) en in de *Int. Mitt. f. Bodenkunde* 10, 16 (1920), uitvoerige referaten verschenen zijn Zie ook noot 9.

38) blz. 191. Over dit onderwerp is onlangs een verhandeling van WO. OSTWALD in het *Kolloid-Zeitschrift* verschenen (Deel 26), getiteld: „Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation, besonders der Suspensoide (blz. 28—30 en blz. 69—81). OSTWALD komt o.m. tot de conclusie, dat „die Regel über den Einfluss der Wertigkeit auf das Fällungsvermögen nur eine grobe Ueberschlagsregel ist" en dat „die Rolle der Wertigkeit als ausschlaggebender Faktor bei den Koagulationsvorgängen erheblich uberschätzt worden ist." Eenwaardige ionen kunnen een grooter uitvlokkend vermogen (Fällungswert) bezitten dan tweewaardige. Met belangstelling mag het antwoord van FREUNDLICH, dat binnenkort verschijnen zal, tegemoet gezien worden Intusschen wijs ik er op, dat het groote verschil in uitvlokkend vermogen tusschen één-, twee- en driewaardige ionen ten opzichte van kleisuspensie's wel bestaat (zie noot 39), al doet zich ook hier het verschijnsel der lyotropie voor.

39) blz. 192. *Chemisch Weekblad* 15, blz. 158 (1918). Zie ook referaat *Cultura* (Januari 1920) en *Int. Mitt. für Bodenkunde*, 10, 13 (1920).

40) blz. 192. Voor den invloed van jarenlange bemesting met chilisalpeter zie *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 85 II (1904), waarin op blz. 950 964 twee zeer belangrijke verhandelingen van A. D HALL voorkomen. Het ware van groot belang de gronden uit Rothamsted aan een onderzoek op adsorptief gebonden basen te onderwerpen.

41) blz. 193. Voor de methode zie noot 19.

42) blz. 193. Voor verdere bizonderheden verwijs ik naar mijn voordracht „De inwerking van zout water op den bodem", gehouden op 22 Maart 1916 te Berkhout voor de vereeniging tot ontwikkeling van den Landbouw in Hollands Noorderkwartier.

43) blz. 193. *Landw. Versuchsstationen*, 19 (1876), Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung des Meerwassers auf den Boden von G. REINDERS.

44) blz. 197. Zie opmerking sub noot 6. In dit verband zij opgemerkt, dat ook calciumhumaat, met water geschud, een geel gekleurde oplossing geeft.

45) blz. 199. De slibben B 600/601 zijn nog rijk aan de zouten van het zeewater, welke de humaten en ook de kleideeltjes uitvlokken. De extracten zijn dus helder en slechts zwak gekleurd. Naarmate de zouten uitgewasschen worden, wordt de kleur der extracten donkerder. Zie „Die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf der Durchlässigkeit des Bodens" von D. J. HISSINK, *Int. Mitt für Bodenkunde* 6, (1916), blz. 147.

46) blz 200. Op het eerste gezicht doet het ongetwijfeld vreemd aan te lezen, dat in den kweldergrond en dus ook in den jongen poldergrond direct nà de indijking de Na-ionen onder de adsorptief gebonden kationen een voorname plaats innemen, terwijl toch de mooie poreuse structuur van den jongen poldergrond bekend is. In mijn Groninger voordracht van October 1918 (zie referaat in *Cultura*, Februari 1920 en *Int. Mitt. für Bodenkunde* 10, (1920), blz. 16) heb ik de volgende verklaring van deze schijnbare tegenstrijdigheid gegeven. Het slib van de rivieren, dat zich onder invloed van het zeewater tot vlokken samenbalt, geeft bij het bezinken een sponsachtige massa; op de slibafzettingen ontwikkelt zich vervolgens een krachtige plantengroei, waardoor de poreusheid van den bodem bevorderd wordt en behouden blijft. Dank zij deze poreuse structuur spoelen de zouten, alsmede een gedeelte van de adsorptief gebonden natron, nà de indijking vlug uit. Door de aanwezigheid van de talrijke plantenwortels slaat de bodem bij dit uitspoelingsproces niet dicht en gaat de goede bodemstructuur dus niet verloren. Verder vindt nà de inpoldering — tengevolge van betere toetreding van de lucht — een intensieve ontleding van de organische stoffen in den bodem plaats, waardoor het porienvolume vergroot wordt. Bovendien vormt zich bij deze ontleding koolzuur, dat door oplossen van de koolzure kalk van den bodem krachtig meewerkt tot omzetting van de natronklei in kalkklei. Op deze wijze is het te verklaren, dat jonge zeepolders bij het in cultuur-brengen zich zoo geheel anders gedragen dan oude door zeewater geteisterde kleigronden. Men dient evenwel in het oog te houden, dat het gevaar voor dichtslibben ook deze jonge zeepolders steeds boven het hoofd zweeft en dan wel in ernstige mate juist wegens hun grooten rijkdom aan natronklei. Het is de sponsachtige bodemstructuur, die ze tegen al de slechte gevolgen, die de natronklei brengen kan, behoedt en alles moet er dus op gericht zijn, om deze goede sponsachtige structuur te behouden. Vooral het te spoedig en het te intensief bewerken van jonge poldergronden, gevoegd bij een slechte ontwatering, bevordert de dichtslibbing van den bodem; de grond wordt „zuchtig".

47) blz. 201. Bouwstoffen tot de kennis van de kleigronden der provincie Groningen; *Scheik. Verh. en Onderz.*, uitgegeven door G. J. MULDER. Derde deel, II, blz. 69 e.v. Zie ook mijn verhandelingen *De Bodem* (noot 26) en *Het Bodemkalkvraagstuk* (noot 11). VAN BEMMELEN komt tot de conclusie, dat de Dollardklei gemiddeld per 23,5 jaar 1 pct. $CaCO_3$ verliest. Dit cijfer is natuurlijk van relatieve beteekenis. Zoo vond SCHUCHT in de meer zandige polders, aan de Zuidoostzijde van den Jadeboezem gelegen, een vermindering van het $CaCO_3$-gehalte met 1 pct. in rond 5 jaar.

48) blz. 201. In mijn publicatie *Chemisch Weekblad*, Deel 15 (1918), blz. 520 is een fout ingeslopen. Het gehalte van 1,38 pct. uitwisselbare natron in den Groninger

kweldergrond (B 426) is te hoog opgegeven. Het is evenwel aanzienlijk hooger dan het Na-gehalte in den poldergrond B 428.

49) blz. 202. Bij overstrooming van zoetwaterklei door zeewater stijgt het gehalte aan uitwisselbare natron. Uit een hoog gehalte aan uitwisselbare Na-ionen mag dus nog niet geconcludeerd worden, dat de klei zoutwaterklei is. Wel zou, gaat mijn theorie op, een laag gehalte aan Na-ionen op zoetwaterklei wijzen. Dit resultaat lijkt mij niet onbelangrijk. Zie over dit onderwerp ook Dr. A. H. BLAAUW, De kiezelwieren als „Gidsfossielen" voor onze alluviale gronden; *Verh. Geol. Mijnb. Gen.*, Geol. Serie, II, 183—196 (1917). Zie mede Naschrift op blz. 211.

50) blz. 202. Belangstellenden zij verwezen naar deze Verslagen 6 (1909), blz. 27 en 28 en de daar vermelde litteratuur.

51) blz. 203. Onlangs heb ik de aandacht er op gevestigd (deze Bijdragen V, *Cultura* 1919, blz. 403—404), dat deze regelende werking van de bodemadsorptie op de concentratie van de bodemoplossingen, zich niet tot de in dit bodemwater opgeloste zouten uitstrekt, tenzij er schijnbare adsorptie (zooals bij phosphorzuur) plaats heeft.

52) blz. 203. Zie meer in het bizonder MAYER'S Lehrbuch der Agrikulturchemie, *Die Bodenkunde* (1905), blz. 112.

53) blz. 203. Men heeft zich herhaaldelijk de vraag gesteld of dit bindingsvermogen van den bodem niet zóó sterk is, dat het voedsel, althans gedeeltelijk, in de loopende vegetatieperiode niet voor de planten opneembaar is. Zie over dit punt de Mededeelingen van het Landbouwkundig Instituut te Breslau III en IV en ook deze Verslagen **6** (1909) blz. 42 en **13** (1913) blz. 20.

54) blz. 203. Zie deze Verslagen **6** (1909), blz. 41.

55) blz. 203. Quantitative Bestimmung der im Boden vorhandenen adsorptiv gebundenen Basen von D. PRIANISCHNIKOW — Moskau, *die landw. Versuchsstationen*, 79/80, blz. 667—680. Ook kort verslag van een voordracht in het jaarverslag over 1914—1915 van het Natuurwetenschappelijk Gezelschap te Wageningen.

56) blz. 204. Na afloop van de voordracht, welke ik in Januari 1915 te Wageningen over het adsorptievermogen van den bodem in verband met de onderzoekingen van PRIANISCHNIKOW (zie noot 55) hield, ontspon zich een debat over de vraag of een bepaalde wortel een bepaalde sector van de plant van anorganisch voedsel voorziet, dan wel of zich dit voedsel over de geheele plant verdeelt. Langen tijd heeft men gemeend, dat inderdaad de vaatbundels geïsoleerd van elkander verliepen. Later is het bewijs geleverd, dat iedere worteltak water aan alle bovengrondsche spruiten kan leveren. Trouwens, wanneer dit niet zoo ware, dan zouden de proeven van PRIANISCHNIKOW tot onjuiste conclusies aanleiding kunnen geven. Een overzicht van de ontwikkeling en den tegenwoordigen stand van onze kennis daaromtrent heeft F. J. MEYER gegeven in *Prometheus* 27, blz. 391—392 (1916); zie ook referaat *Bot. Centralbl.*, 1916, no. 41.
Bovenstaande opmerking ontleen ik in dank aan een schrijven van H. M. QUANJER, Wageningen.

57) blz. 204. Deze Verslagen, No. 13 (1913) blz. 1—60. Het verdient aanbeveling de proeven met ammoniaklei, kalkklei, kaliklei, enz. te herhalen, op de wijze als door PRIANISCHNIKOW is aangegeven.

58) blz. 205. MAYER *Bodenkunde* (1905) blz. 115.

59) blz. 205. Zie Bijdragen V, *Cultura* 31 (1919) blz. 402.

60) blz. 205. De zure afscheiding der wortels door J. H. ABERSON. Mededeelingen van de Rijks H. L. T. en B-bouwschool, Deel I (1908), blz. 1—26.

61) blz. 206. *Chem. Zentralblatt*, 1919, Band I, Wissenschaftlicher Teil, S. 254, Kaliwirkung auf schwerem Marschboden im dritten Fruchtwechselumlauf.

62) blz. 206 Bijv. de Rijkslandbouwproefvelden in de provincie Utrecht 1914 en 1915.

63) blz. 207. Zooals reeds opgemerkt werd (*Chem. Weekblad*, 16, 1919, blz 1129), is dit in hooge mate het geval bij de permutieten; permutieten zijn dus adsorptieverbindingen, waarbij stöchiometrische verhoudingen optreden.

64) blz. 208. CURT KÜHN, Dispersion, Oberfläche und Adsorption; *Kolloid Zeitschrift*, 19 (1 16), 122—133.

65) blz. 209. Ter voorkoming van misverstand merk ik hier op, dat op den duur ook de zuur-oplosbare basen door het regenwater worden uitgespoeld. Zie de verhandeling noot 2, en ook mijn verhandeling over Lateriet in de *Indische Mercuur* van 15 en 22 December 1916.

66) blz. 209 Kort Verslag van de landbouwkundige onderzoekingen van het Rijkslandbouwproefstation Wageningen, loopende tot 1 Januari 1913, blz. 26.

67) blz. 210. Voor de methode zie noot 19; voor het schud-toestel de teekening op blz. 24 in het Kort Verslag (noot 66).

68) blz. 213. Zie mijn publicatie over de Vechtgronden, deze Verslagen No. 24, blz. 13—140 (1920); ook aldaar de publicatie van EMMERLING.

69) blz. 217. Uit het voorkomen van kleine hoeveelheden SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 behoeft nog niet tot de aanwezigheid van kleine hoeveelheden klei besloten te worden. Humussolen toch zijn in staat kleine hoeveelheden SiO_2, Al_2O_3 en Fe_2O_3 op te lossen.

70) blz. 217. In mijn publicatie noot 1 is een tabel opgenomen, vermeldende de moleculaire samenstelling van het verweeringscomplex A in verschillende kleigronden. Op 1 mol. Al_2O_3 komt gem. ongeveer 0.15 mol. K_2O voor, dat is op 1 pct. Al_2O_3 ongeveer 0,07 pct. K_2O (oplosbaar door sterk zoutzuur) Zie ook verder deze publicatie tabel 10 (blz. 37).

71) blz. 220. Zie ook VAN BEMMELEN, Die Absorption (Dresden 1910) blz. 139. Ik moet hier evenwel de opmerking maken, dat dit verschijnsel zich alleen bij vrij sterk onverzadigde gronden schijnt voor te doen. Zie ook de noten 11 en 12.

72) blz. 223. In mijn Vechtrapport (deze Verslagen No. 24 1920) zijn verschillende laagveengronden opgenomen, die rijk aan koolzure kalk zijn (tabel 10, blz. 62).

73) blz. 226. Te sterk met kalk verzadigde kleigronden staan kalk aan de bodemoplossing af en het bodemkoolzuur verandert deze kalk in calciumcarbonaat of calciumbicarbonaat Het eerste zout is in water vrijwel onoplosbaar; het tweede bezit een waterstofionenconcentratie (P_H) van ongeveer 7. Het proces van de omzetting van de kalk in sterk met kalk verzadigde kleigronden in koolzure kalk speelt zich zelfs in den drogen grond af. In een met kalk behandelden grond (Zie Het Bodemkalkvraagstuk, *Cultura*, 1915. grond G II = B 143 II) bleek nà eenigen tijd een gedeelte van de adsorptief gebonden kalk in koolzure kalk te zijn omgezet.

74) blz. 227. Zoo hangt de werking van de enzijmen van de P_H van de oplossing af, bijv. de diastatische werking van de diastase, de gistende werking van de gist. Pepsine oefent bij zekeren zuurgraad van het maagsap (P_H ongeveer gelijk 10^{-5}) een optimum werking uit

75) blz. 227. Op grond van de resultaten van een voorloopig onderzoek, waaraan Dr. JAC. VAN DER SPEK medegewerkt heeft, schat ik de dissociatie-constante van humuszuur ongeveer van de orde van 10^{-5}. Ik kan niet nalaten hier de opmerking te maken, dat de zouten van dergelijke zwakke zuren tengevolge van de hydrolytische dissociatie alkalisch reageeren. Ter voorkoming van misverstand versta ik onder

een neutraal reageerende vloeistof, zonder verdere indicatie, een vloeistof met een $P_H = 7$. Bij toevoeging van een base aan een humuszuuroplossing wordt dit neutrale punt ($P_H = 7$) vrij snel bereikt. Men moet echter niet meenen, dat al het aanwezige humuszuur reeds bij het neutrale punt verzadigd is. Deze fout maken bijv. HUDIG en STURM (Deze Verslagen, 23, blz. 112). Ook de voorstelling, die deze schrijvers op blz. 110 geven, is onjuist. De verzadiging van het humuszuur vindt plaats bij het equivalentiepunt. Uit het reeds vermelde onderzoek trek ik de conclusie, dat de waterstofionenconcentratie bij het equivalentiepunt bij een waarde van de P_H van ongeveer 9 à 10 ligt. Hoe SÖHNGEN en zijn medewerkers (zie deze Verslagen, 21, o.a. blz. 135 en 164) van „neutraal reageerend calciumhumaat" kunnen spreken en kunnen zeggen, dat „het natriumzout van humuszuur neutraal reageert", is mij niet duidelijk. In allen geval is het onjuist. Ook geeft de uitspraak (SÖHNGEN blz. 164), „dat de hoeveelheid humuszuur per gram gloeiverlies van alle onderzochte zand- en veengronden ongeveer 80 mgr $CaCO_3$ bindt" aanleiding tot zeer verkeerde gevolgtrekkingen. Per gram gloeiverlies kan meer dan 80 mgr $CaCO_3$, d.i. per 100 gr gloeiverlies meer dan 160 mE base gebonden worden. Dit bewijzen mijn cijfers van de nog niet verzadigde gronden in tabel 27. SÖHNGEN maakt blijkbaar dezelfde fout als HUDIG door te meenen, dat het humuszuur verzadigd is, als het de door hem gebruikte indicator lacmoid blauw kleurt. In dit verband veroorloof ik mij de opmerking, dat de resultaten door SÖHNGEN verkregen, mede afhangen van de bij dit onderzoek gebruikte indicator. Of de onderzoekers zich hiervan bewust geweest zijn, is mij — gezien de motieven die hen bij de keuze van den gebruikten indicator geleid hebben (blz. 134) — niet duidelijk geworden.

Dat de humuszuren sterker zuren zijn dan de kleizuren blijkt ook uit het verschillend gedrag van humushoudende gronden en kleigronden ten opzichte van koolzure kalk. Reeds in de koude ontleedt een humushoudende grond de koolzure kalk. Kleigrond doet dit niet. De mogelijkheid bestaat, dat sterk onverzadigde kleigrond bij kookhitte koolzure kalk ontleedt, evenals dit bijv. boorzuur doet en dat niettegenstaande boorzuur toch een vrij wat zwakker zuur is dan koolzuur. De oorzaak van dit laatste verschijnsel is natuurlijk in de grootere vluchtigheid van het koolzuur te zoeken. (Zie ABEGG'S *Handbuch der anorganische Chemie*, III, 1, blz. 29). Blijkens nader onderzoek zijn sterk onderverzadigde kleigronden zelfs bij kookhitte niet in staat koolzure kalk te ontleden.

76) blz. 227. De waterige bodemextracten van de zieke kleigronden (zie tabel 17, blz. 67) bezaten volgens een onderzoek van Dr. VAN DER SPEK, alle een P_H van ongeveer 8—8,5.

Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden

von Dr. D. J. Hissink, Groningen (Holland).

VI. Die Methode zur Bestimmung der austauschbaren oder adsorptiv gebundenen Basen im Boden und die Bedeutung dieser Basen für die Bodenprozesse.

(Zusammenfassung).

Ein Teil der Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak), die in dem Ton-Humus-Komplex A des Bodens vorhanden sein können, kommen in demselben in austauschbarer Form vor. Diese Tatsache ist bequem zu konstatieren durch Behandlung des Bodens mit einer Lösung von einem Salz einer dieser Basen, z. B. mit einer Lösung von Ammoniumchlorid. Es findet dann — im aequivalenten Verhältnis — ein Austausch statt von Kalk, Magnesia, Kali und Natron aus dem Boden gegen Ammoniak aus der Lösung. Dieser Austauschprozess ist umkehrbar: NH_4-Teilchen aus der Lösung sind imstande Ca-, Mg-, K- und Na-Teilchen aus dem Boden zu vertreiben; aber ihrerseits verdrängen diese letzten wieder NH_4-Teilchen aus dem Boden. Sobald der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, finden sich sowohl im Boden als in der Lösung NH_4-, Ca-, Mg-, K- und Na-Teilchen. Lösungen von $NaNO_3$, $CaSO_4$, usw. verhalten sich in gleicher Weise.

Durch meine Untersuchungen (diese Mitteilung Seite 156 und weiter § 18) ist bewiesen, dass der Gleichgewichtszustand bei diesem Austauschprozess sehr schnell zustande kommt. Diese Tatsache zeigt, dass es sich hier um eine Reaktion zwischen der Lösung und leicht zugänglichen, also an der Oberfläche des Ton-Humus-Komplexes gelegenen Teilchen im Boden handelt. Handelte es sich dabei, sei es ganz oder teilweise, um innerhalb der adsorbierenden Bodenteilchen befindliche Basen, so würde der Gleichgewichtszustand nur langsam erreicht werden können, weil die Diffusion in den festen Körpern sehr langsam vor sich geht. Mehrere Erscheinungen (Fussnote 2) machen es weiter wahrscheinlich, dass die Teilchen, die an dem Austausch teilnehmen, in Ionenform vorhanden sind. Wir müssen uns also denken, dass an der Grenzschichte der festen Phase — des Bodens — und der flüssigen Phase — der Bodenlösung — austauschbare Kationen vorkommen, m. a. W. die austauschbaren Kationen sind durch die adsorbierenden Bodenteilchen adsorptiv gebunden. Hiernach sind die Begriffe: austauschbare Kationen und adsorptiv gebundene Kationen als identisch zu betrachten.

Die Ursache der Basenadsorption ist in der chemischen Anziehung

zu suchen; m. a. W. es bilden sich chemische Verbindungen zwischen den adsorbierten Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Ammoniak) und den Ton- und Humussäuren des Bodens. Die Tatsache, dass allein die Molekeln in der Grenzschichte zur Bildung dieser chemischen Verbindungen mitwirken, kennzeichnet diesen Prozess als einen Adsorptionsprozess. Bleibt die chemische Verbindung auf die Oberfläche der adsorbierenden Ton-Humus-Teilchen beschränkt, so ist weiter deutlich, dass auf das ganze Teilchen berechnet, keine Verbindungen in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen auftreten können, wie wir das bei chemischen Verbindungen gewohnt sind. Dieser Unterschied zwischen Adsorptionsverbindungen und solchen von rein chemischer Art muss aber umsomehr in den Hintergrund treten, je kleiner die adsorbierenden Teilchen sind, m. a. W. in dem Masze als die spezifische Oberfläche der Teilchen grösser wird. Werden die Teilchen so klein, dass sich ihre Dimensionen denen der Molekeln nähern, so geht die Adsorptionsverbindung in eine chemische Verbindung über. Dieser Fall scheint sich tatsächlich bei den Permutiten zu ereignen; wenigstens nach SCHULZE liegt bei den Permutiten „nahezu jedes Molekel an der Oberfläche". Permutite sind hiernach Adsorptionsverbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen. Auf diese Weise würde die Kontroverse zwischen GANS, STREMME und Anderen zu schlichten sein. Auch im Boden ist ein solcher Uebergang von Adsorptions- zu chemischer Verbindung nicht unwahrscheinlich, namentlich bei gewisser Humusstoffe. Während nämlich die Tonteilchen bestimmt keine kleineren Dimensionen als kolloidale besitzen — die meisten Tonteilchen sind sogar grösser als 0,1 μ — zeigen einige Untersuchungen, dass Humusbestandteile in allen Graden der Verteilung (Dispersität) vorkommen, also auch in Molekulardispersen Form.

Wie im Kapitel IV näher bewiesen wurde, spielen die adsorptiv gebundenen Basen eine grosse Rolle bei den Prozessen, die sich im Boden abspielen. Es ist also zu wünschen, den Gehalt des Bodens an diesen Basen kennen zu lernen. Die gewöhnlichen Methoden (S. 146—149) lehren uns diesen Gehalt nicht oder wenigstens nicht genau kennen.

Es ist deutlich, dass die Methode, die den Zweck hat, die adsorptiv gebundenen Basen zu bestimmen, auf der Eigenschaft dieser Basen, schnell gegen andere Basen, die in Lösung sind, auszutauschen, beruht. Da dieser Austauschprozess umkehrbar ist, muss diese Methode eine Methode der Auslaugung sein. Sogar beim Digerieren mit ziemlich starken Lösungen von Ammoniumchlorid (Methode MEIJER) geht nicht aller adsorptiv gebundener Kalk in Lösung (S. 166).

Es ist nun in erster Linie fraglich, ob beim Auslaugen des Bodens mit Lösungen z. B. von Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Na-

triumchlorid, ausser den adsorptiv gebundenen Basen, die sich an der Oberfläche der Bodenteilchen befinden, auch noch Basen aus dem Innern dieser Teile in merklichen Mengen in Lösung gehen. Ist das der Fall, dann wird der Auslaugungsprozess des Bodens durch die genannten Lösungen auf die folgende Weise verlaufen. Zu Anfang wird eine relativ grosse Menge Basen in Lösung gehen, während bei weiterer Auslaugung fortwährend kleine Mengen in Lösung erscheinen. Werden dagegen nur adsorptiv gebundene Basen in Lösung übergeführt, dann muss, wenigstens praktisch, sehr rasch ein Ende der Auslaugung erreicht werden. Um diese Verhältnisse zu studieren, hat eine genaue Untersuchung mit Tonböden (§ 4, S. 153—159) und mit humushaltigen Sandböden (§ 16, S. 213—216), die alle frei von kohlensaurem Kalk waren, stattgefunden. Diese Untersuchung zeigte, dass schon sehr bald keine Basen mehr in die auslaugende Lösung übergehen. Beim Auslaugen des Bodens mit Ammoniumchlorid-, Kaliumchlorid- und Natriumchlorid-Lösungen wurden also nur die adsorptiv gebundenen Basen in Lösung übergeführt.

Als weiterer Beweis für diese Schlussfolgerung kann eine Untersuchung dienen über die Geschwindigkeit, womit der Austauschprozess stattfindet. Werden nur adsorptiv gebundene Basen ausgetauscht, dann muss der Gleichgewichtszustand sehr schnell erreicht werden. Vorläufig wurde allein die Austauschgeschwindigkeit des Kalks in einem Tonboden (S. 156) und in zwei humushaltigen Sandböden (§ 18, S. 218) bestimmt. Um die Austauschgeschwindigkeit zu ermitteln, wird eine bestimmte Menge Boden mit einer bestimmten Menge einer Lösung von Ammoniumchlorid, Natriumchlorid oder Kaliumchlorid während aufeinanderfolgender Zeiten (z. B. 5 Sekunden, 1 Minute, 1 Stunde, 1 Tag, 1 Woche) geschüttelt und danach die Menge Kalk bestimmt, die in Lösung übergeht. Beim Tonboden war der Gleichgewichtszustand schon nach wenigen Minuten erreicht (S. 157). Bei den humushaltigen Sandböden gingen nach 5 Minuten noch einige Hundertstel Prozente Kalk in Lösung (Tabelle 25, S. 219). Von Bedeutung ist festzustellen, dass von der totalen Menge Kalk, die unter diesen Umständen in Lösung gehen konnte, bei dem Tonboden schon nach 5 Sekunden 97 pct. in Lösung gingen (S. 157) und bei den humushaltigen Sandböden nach 5 Minuten 90 pct. (S. 222). Solche Resultate sind nur zu erhalten, wenn der Austauschprozess praktisch auf die leicht zugänglichen adsorptiv gebundenen Basen beschränkt bleibt.

Die folgende Untersuchung hatte Bezug auf Tonböden, die kohlensauren Kalk enthielten (§ 5, S. 159—168). Die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in Wasser ist sehr gering; sie wird durch Beifügung von Chlornatrium und Chlorkalium nicht merklich erhöht, wohl aber durch Ammoniaksalze. Bei dem Auslaugen von kalkhaltigen Böden mit Lösungen von Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und

Natriumchlorid gehen also neben adsorptiv gebundenen Kalk mehr oder weniger grosse Mengen kohlensauren Kalks in Lösung. Das Ende der Reaktion wird durch Auslaugen erst erreicht, wenn aller kohlensaurer Kalk gelöst ist.

Durch eine grössere Untersuchung (Tabelle 6, S. 165) ist weiter nachgewiesen worden, dass die Menge kohlensauren Kalks, die beim Auslaugen des Bodens mit Chlorammonium in Lösung geht, im Verlauf des Auslaugens abnimmt; im ersten Liter geht also mehr Kalk aus dem kohlensauren Kalk in Lösung als im zweiten Liter. Beim Auslaugen mit Lösungen von KCl und NaCl gehen dagegen nur sehr kleine Mengen von Kalk aus dem kohlensauren Kalk in Lösung. Es wurde gezeigt, dass diese Mengen während des Auslaugungsprozesses (bis zu 2 Liter) praktisch der Flüssigkeitsmenge proportional sind, mit welcher ausgelaugt wurde (Tabelle 3, S. 160). Im zweiten Liter wird also beinahe ebensoviel kohlensaurer Kalk gelöst als im ersten. Beim Auslaugen mit Lösungen von KCl und NaCl zeigt der Unterschied im Kalkgehalt zwischen dem ersten und dem zweiten Liter die Menge des austauschbaren Kalkes an.

Es wurde bewiesen, dass in den untersuchten Böden kein Magnesiumkarbonat vorkam (S. 166—167).

Beschreibung der Methode.

1.) Bestimmung des adsorptiv gebundenen Kalks und der Magnesia.

25 g Boden (bei einigen gemischten humushaltigen Sandböden (Tabelle 22, S. 215) wurde je 50 g Boden angewendet) werden in einem Becherglase mit ungefähr 100 cc einer warmen Normallösung von Kochsalz übergossen. Man schüttelt dann und wann und lässt über Nacht stehen. Auf diese Weise wird die Bodenmasse ganz mit der Auslaugflüssigkeit durchtränkt. Die Flüssigkeit wird dann durch ein Filter in einen Literkolben dekantiert, die Bodenmasse mit der Kochsalzlösung quantitativ auf das Filter gebracht und weiter mit dieser Flüssigkeit ausgelaugt. Läuft die Flüssigkeit etwas trübe durch, dann wird aufs Neue filtriert. Wenn der Literkolben voll ist, wird der Trichter auf einen neuen Literkolben übertragen und das Auslaugen mit der normal-Kochsalzlösung fortgesetzt, bis auch dieser Kolben gefüllt ist. In beiden Flüssigkeiten wird dann der Gehalt an Kalk bestimmt; der Unterschied zwischen den ersten und den zweiten Liter entspricht dem Gehalt an austauschbarem Kalk. Auf gleiche Weise kann die Menge der adsorptiv gebundenen Magnesia bestimmt werden; man verfährt jedoch besser nach der Methode sub 2.

Der zweite Liter enthält nur sehr geringe Spuren Magnesia; bei Böden, die keinen kohlensauren Kalk enthalten, ist der zweite Liter praktisch kalkfrei.

2.) Bestimmung der adsorptiv gebundenen Magnesia, des Kalis und des Natrons.

Diese findet auf dieselbe Weise statt, indem man 25 g Boden mit einer Normallösung von Chlorammonium zweimal bis zu einem halben Liter auslaugt.

Die oben beschriebene Methode bestimmt also die adsorptiv gebundenen Basen aus dem Unterschied zwischen den Mengen, welche in dem ersten und dem zweiten, resp. in dem ersten halben und dem zweiten halben Liter gelöst sind. Selbst in dem Falle, dass bei näherer Untersuchung sich ergeben sollte, dass neben den adsortiv gebundenen Basen noch kleine Mengen anderer Basen, die ich säurelöslich genannt habe, in Lösung gehen, erlaubt diese Methode uns doch noch die adsorptiv gebundenen Basen genau zu bestimmen. In diesem Falle nämlich werden diese kleinen Mengen doch proportional den Mengen Flüssigkeit sein, womit ausgelaugt wurde. Wenn m. a. W. Chlornatrium Spuren von säurelöslichem Kalk und Magnesia in Lösung bringen, sind diese Mengen in dem ersten und dem zweiten Liter gleich. Der Unterschied in dem Kalk-, resp. Magnesia-gehalte in dem ersten und in dem zweiten Liter gibt also auch in diesem Falle die Menge des austauschbaren Calciumoxyd und Magnesiumoxyd an. Dasselbe Argument ist auch auf das Auslaugen mit Chlorammonium anzuwenden. Hier kann man sich darauf beschränken, nur bis zu zwei halben Liter auszulaugen. Der Unterschied in dem Gehalte des ersten und des zweiten halben Liter gibt den Gehalt an austauschbarer Magnesia, Kali und Natron wieder. Auf diese Weise hat man zugleich den Vorteil, dass Verunreinigungen des angewendeten Chlornatrium und Chlorammonium (S. 162) keine Veranlassung zu Fehlern geben.

In einer grossen Zahl von Tonböden wurde der Gehalt an adsorptiv gebundenem Kalk auf die oben angegebene Weise bestimmt, während zugleich ein Teil dieser Böden auf adsorptiv gebundene Magnesia, Kali und Natron untersucht wurden. Die Resultate dieser Untersuchung sind in zwei Tabellen mitgeteilt. Tabelle 8 (S. 172) enthält den Gehalt (in Prozenten) austauschbarer Basen. Aus diesen Ziffern sind die Ziffern in Tabelle 9 (S. 173) umgerechnet; diese Tabelle enthält den Gehalt an austauschbaren Basen in Milligram-Aequivalenten (m.E.) auf 100 g lufttrockene Substanz und auf 100 adsorptiv gebundene Ionen berechnet. Wie aus dem Schlusz der Tabelle 9 sich ergibt, enthalten die untersuchten Tonböden im Durchschnitt auf 100 g Substanz 30,0 Ca — 5,0 Mg — 0,8 K und 2,5 Na (ausgedrückt in m.E.), sodass die Summe der adsorptiv gebundenen Basen auf 100 g Boden im Durchschnitt 38,3 m.E. ist. Auf 100 adsorptiv gebundene Kationen kommen im Durchschnitt also vor:

79 Ca-, 13 Mg-, 2 K- und 6 Na-Ionen. In diesen Tonböden nehmen also die bivalenten Kationen die erste Stelle ein, und unter ihnen wieder die Ca-Ionen.

Zwei humushaltende Sandböden wurden auf adsorptiv gebundene Basen untersucht (Tabelle 26, S. 224). Im Durchschnitt enthielt das Humat auf 100 adsorptiv gebundene Kationen 76,3 Ca-, 13,1 Mg-, 3,0 K- und 7,6 Na-Ionen. Auch hier dominieren also die bivalenten Kationen und unter diesen wiederum der Kalk.

Unter säurelöslichen Basen verstehe ich die Mengen Kalk, Magnesia, Kali und Natron, die bei Behandlung des Bodens mit starker kochender Salzsäure in Lösung gehen (für die Methode s. Fussnote 25), unter Abzug von den adsorptiv gebundenen Basen, und den Basen, die aus den wasserlöslichen Salzen und den Karbonaten herkommen. In Tabelle 10 (S. 175) findet sich der Gehalt von 7 Tonböden (in Prozenten) an adsorptiv gebundenen und säurelöslichen Basen, und deren Gesamtmenge. Alle untersuchten Tonböden haben niedrigen Gehalt an säurelöslichem Kalk und Natron (im Durchschnitt 0,251 pct. und 0,270 pct.) gegenüber einem hohen Gehalt an säurelöslichem Kali und Magnesia (im Durchschnitt 1,340 pct. und 0,826 pct.). Von der Gesamtmenge Kalk (adsorptiv gebunden und säurelöslich) ist etwa 76,9 pct. in der adsorptiv gebundenen Form anwesend (Tabelle 11, S. 175). Für Magnesia, Kali und Natron sind diese Ziffern 5,6—2,8—10,9. Diese Basen finden sich, verschieden vom Kalk, grossenteils in säurelöslicher Form im Tonboden.

Zwei humushaltende Sandböden wurden auf säurelösliche Basen untersucht (Tabelle 24, S. 217). Anders wie bei den Tonböden steht hier der Kalk unter den säurelöslichen Basen in erster Linie. Weiter ist noch der folgende Unterschied zwischen Tonböden und humushaltigen Sandböden bemerkbar. Bei den Tonböden sind die Basen, mit Ausnahme des Kalks, grossenteils in säurelöslicher Form anwesend (Tabelle 11, S. 175); bei den humushaltigen Böden ist das Umgekehrte der Fall (Tabelle 24). Für eine richtige Vergleichung muss man die *Summe* von Totalbasen und adsorptiv gebundenen Basen, beide in Aequivalenten ausgedrückt, miteinander vergleichen. Nach Tabelle 12 (S. 176) enthalten 100 g Tonboden auf durchschnittlich 137,7 m.E. Totalbasen nur 35,4 m.E. Basen in adsorptiv gebundener Form. Von den Totalbasen (löslich in kochender starker Salzsäure) kommen in Tonböden also etwa 25 pct. in der adsorptiv gebundenen Form vor. Der humushaltende Boden enthält auf 36,9 m.E. Totalbasen 21,8 m.E. adsorptiv gebundene Basen (Tabelle 24) oder 59 pct. Im Humat kommen die Basen also grossenteils in der adsorptiv gebundenen Form vor, in dem mineralischen Verwitterungskomplex (Ton) dagegen grossenteils in säurelöslicher Form. Es ist deutlich, dass die Ursache dieses Unterschieds in dem Unter-

schied der Grösse der Teilchen des mineralischen und des organischen Verwitterungskomplexes zu suchen ist. Je kleiner die Teilchen sind, je mehr also die spezifische Oberfläche zunimmt, desto mehr treten natürlich die adsorptiv gebundenen Basen in den Vordergrund.

Die grosse Rolle, die die adsorptiv gebundenen Basen im Haushalt des Bodens spielen, ist in dem Kapitel IV (S. 178—211) auseinandergesetzt, hauptsächlich bezüglich der Tonböden, während am Schlusse des Kapitels V (§ 20, S. 224—227) noch kurz über die humushaltigen Sandböden gehandelt wird. Hierbei werden nacheinander besprochen: der Totalgehalt an adsorptiv gebundenen Basen (§ 9) und im Zusammenhang mit diesem der Sättigungsgrad des Bodens (§ 10); das Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen untereinander (§ 11); die Assimilationsfähigkeit der adsorptiv gebundenen Basen (§ 12); endlich die Frage, ob ein Uebergang des säurelöslichen in den adsorptiv gebundenen Zustand statthat (§ 13). Für die humushaltigen Böden werden diese Fragen kurz in § 20 berührt.

Die Summe der adsorptiv gebundenen Basen in mg Aequivalenten (S), die den Reichtum des Bodens an adsorptiv gebundenen Basen in ein einziger Zahl darstellt, schwankt bei den untersuchten Tonböden (Tabelle 9, S. 173) — mit Ausnahme einer sehr niedrigen Zahl von 12,4 bei B 38 — zwischen 23,3—48,9 (im Durchschnitt 38,3) und bei den untersuchten humushaltigen Böden (Tab. 27, S. 226) zwischen 8,4—21,8. Diese Summe hängt in erster Linie von dem Gehalt des Bodens an adsorbierendem Materiale (Ton-Humus) ab; weiter nimmt sie unter dem Einfluss des Pflanzenwachstums und der auslaugenden Wirkung des Regenwassers im Laufe der Jahre ab. In unserem feuchten Klima sind die Böden adsorptiv *un*gesättigt.

Die Folgen des Verschwindens eines Teils der adsorbierten Basen sind teilweise von physiologischer, teilweise von kolloidchemischer Art. Fehlt es an einer genügenden Menge adsorptiv gebundener Basen, so gelangt der Boden schliesslich in einen Zustand solcher Untersättigung, dass der adsorbierende Bodenkomplex seine Funktion als Wasserstoffionenregulator nicht mehr genügend erfüllen kann. Der Boden wird „sauer". Ausserdem kommt, infolge einer solchen Verschiebung des Bodens nach Richtung der Untersättigung, eine Verschiebung des kolloidchemischen Gleichgewichts des Bodens zustande, wodurch dieser eine bedeutende Aenderung seiner physischen Natur erleiden kann (Bildung von Knik und Humussandstein, S. 180). Bei Tonböden tritt mehr der Einfluss der Untersättigung auf die kolloidchemischen Prozesse in den Vordergrund; bei den humushaltigen Böden spielen die physiologischen Folgen einer zu hohen oder einer zu niedrigen Sättigung des Bodens, die Hauptrolle. Bei diesen besteht sowohl die Gefahr für eine stark alkalische als für

eine stark saure Reaktion der Bodenlösung. Das Gebiet des Optimum-Säuregrades der Bodenlösung, welcher Säuregrad ihren Ausdruck in der Grösse P_H findet, wird bei den humushaltigen Böden in beiden Richtungen rascher überschritten als bei den Tonböden. Dieser Unterschied ist dem Unterschied der Stärke zwischen den Ton- und den Humussäuren zuzuschreiben (S. 227).

Die Grösse S (Summe der adsorptiv gebundenen Basen in m. E. auf 100 g Boden) gibt uns aber noch keinen eindeutigen Einblick in die volle Natur der Böden. Hierzu ist die Kenntnis des „*Sättigungszustandes des Bodens*" nötig, welche Grösse der Autor definiert als „das Verhältnis der Menge adsorptiv gebundener Basen im Boden (S) zu der Menge Basen, die der Boden adsorptiv binden kann (T), beide Grössen in Aequivalenten ausgedrückt". Eine Methode um die Grösse T genau zu bestimmen, ist bis jetzt noch nicht gefunden. Im Hinblick darauf, dass ein Zusammenhang bestehen muss zwischen der Grösse T und dem Gehalt des Bodens an Ton-Humus, ist angenommen, dass T annähernd dem Gehalt an Ton-Humus proportional ist. Die auf diese Weise berechnete Grösse, die also den Sättigungszustand nicht genau wiedergibt, sondern ihr nur annäherungsweise proportional ist, wurde in einer Reihe von Tonböden in Tabelle 13 (S. 184/185) und für einzelne humushaltige Sandböden in Tabelle 27 (S. 226) aufgenommen. Bei den Tonböden liegt der Sättigungszustand zwischen ungefähr 67 bei jüngeren Polderböden und ungefähr 20 bei sehr alten „Knikböden" und dem „Katteklei"; bei den humushaltigen Sändboden zwischen ungefähr 193 bei dem gekalkten „Dalgrond" und 64 bei dem alten „Dalgrond".

Interessant sind auch die Knikprofile aus Tabelle 13 (s. auch S. 187—188). Auch ist der niedrige Wert des sehr sauren „Kattekleis" aus dem Alexanderpolder bemerkenswert. Ferner enthalten die Tabellen verschiedene Beispiele, aus denen der Einfluss einer Kalkdüngung auf den Sättigungszustand des Bodens erhellt. Nähere Studien über den Sättigungszustand des Bodens werden uns in Zukunst instand setzen mit ausreichender Genauigkeit das Stadium der Untersättigung, sowohl der Ton-als der Humus-haltenden Böden, festzustellen. Dadurch wird es möglich werden, die nötigen Vorsorgemassregeln zeitig zu treffen.

Eine besondere Besprechung verdient der Schlamm des Flusses „De Waal" (B 577) mit einem Sättigungszustand von 37,4, ein sehr niedriger Wert, der ohne Zweifel der auslaugenden Wirkung des süssen Flusswassers zuzuschreiben ist. Vergleicht man den frischen Waalschlamm mit dem alten nicht gekalkten Boden der Betuwe B 51 (Sättigungszustand 50,8), so kommt man zu der folgenden Vorstellung der Verwitterung des Waalschlammes (S. 189): Das kohlensaurehaltige Bodenwasser löst den kohlensauren Kalk auf als Calciumbicarbonat. Aus dieser Lösung kann der ziemlich stark untersättigte

Waalschlamm sein Bedürfnis an adsorptiv gebundenen Basen decken. Der Sättigungszustand nimmt anfangs zu, um später wieder zu fallen.

Das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden wird nicht allein durch den Sättigungszustand des Bodens beherrscht, sondern ebensowohl durch das Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen untereinander. Praktisch kommt der Einfluss dieses gegenseitigen Verhältnisses der adsorbierten Kationen auf die jedem Landwirt wohlbekannte Tatsache zurück, dass Kalkverbindungen günstig auf die Struktur des Bodens einwirken, während Natriumverbindungen (z. B. Chilisalpeter) in entgegengesetzter Richtung tätig sind, also den Boden schleimig machen. Theoretisch ist der Unterschied zwischen dem Einfluss auf die Struktur des Bodens einer Düngung mit Kalksalzen einerseits und mit Natronsalzen andererseits auf die Tatsache zurückzuführen, dass die erste die Bildung von Gele, die zweite die Bildung von Suspensionen und Sole im Boden begünstigen. In Folge des grossen Unterschieds im ausflockenden Vermögen zwischen zwei- und einwertigen Kationen auf Tonsuspensionen und Humussole hängt das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden von dem Verhältnis zwischen den adsorbierten zweiwertigen und einwertigen Kationen ab. Eine Aenderung dieses Verhältnisses führt zur Veränderung dieses Gleichgewichts und äussert sich in Veränderung der Bodenstruktur (S. 190—192).

Für den ungünstigen Einfluss jahrelang fortgesetzter Düngung mit Chilisalpeter auf die Bodenstruktur geben die Versuche von Rothamsted den Beweis (s. Note 40). Dass die Struktur der Tonböden infolge einer Ueberschwemmung mit Seewasser sich stark verschlechtert, ist eine altbekannte Tatsache. Ausgedehnte Untersuchungen von durch Seewasser verdorbenen Böden (Tab. 14 u. 15, S. 194—195) haben gezeigt, dass ein grosser Unterschied zwischen diesen kranken und normalen Tonböden besteht. Im Durchschnitt enthalten die ersteren auf 100 adsorptiv gebundene Kationen nur 56,9 Ca- und 20,2 Mg-Ionen, zusammen 77 zweiwertige Kationen gegenüber 3,7 K- und 19,2 Na-Ionen, zusammen 23 einwertige Kationen, während in normalen Tonböden durchschnittlich gegenüber 92 zweiwertige nur 8 einwertige Kationen stehen. Die Beziehungen zwischen der Struktur des Bodens und dem Verhältnis der adsorptiv gebundenen Kationen untereinander ergibt sich näher aus Tabelle 16 (S. 195).

Die Salze des Seewassers üben nicht allein auf das mineralische adsorbierende Bodenkomplex ihren Einfluss aus, sondern gleichfalls auf den organischen, auf die Humusstoffe; infolge ihrer Einwirkung werden hauptsächlich Calciumhumate (Gele) in Natriumhumate (Sole) umgesetzt. Die Anwesenheit dieser Humussole in durch Seewasser verdorbenen Böden zeigt sich bei der Extraktion dieser mit Wasser. Normale „Kalktonböden" geben hellgelb gefärbte Extrakte; die Ex-

trakte von kranken „Natrontonböden" sind gelb bis dunkelbraun gefärbt (Tab. 17, S. 198).

Aus den Ziffern der Tab. 9 (S. 173) lassen sich noch andere Beziehungen ableiten. So ist es selbstverständlich, dass ein Unterschied bestehen muss in dem Verhältnis der adsorptiv gebundenen Kationen von Schlammarten untereinander, je nachdem diese aus süssem oder aus salzigem Wasser niedergeschlagen sind. Diese letzten und auch die sg. „Kwelderböden" sind durch hohe Gehalte an einwertigen Kationen gekennzeichnet (ungefähr 50 zweiwertige gegenüber 50 einwertige S. 200), während Süsswasserton nur wenig einwertige adsorptiv gebundene Kationen enthält. Der Vorgang, der sich nach der Eindeichung des Kwelderbodens abspielt, ist in Tab. 18 (S. 201) wiedergegeben. Der Gehalt an austauschfähigem Kalk steigt, die Gehalte an austauschfähigem Natron und an kohlensaurem Kalk fallen. Einige Untersuchungen (Tab. 19, S. 201) scheinen darauf hin zu weisen, dass Salzwasserton immer ziemlich reich an austauschbarem Natron bleibt. Dadurch würde ein Mittel gegeben sein, um Süsswasserton von Salzwasserton zu unterscheiden (s. aber auch Note 49 und Nachschrift S. 211). Andere Fragen, die sich ergeben, sind auf S. 202 kurz behandelt.

Man vertritt gegenwärtig zumeist den Standpunkt, dass die Pflanzennährstoffe durch den Boden in einer in Wasser wenig löslichen Form gebunden würden, sodass keine Gefahr ihrer Auswaschung einerseits und Auftreten zu starker Konzentration in der Bodenlösung andererseits bestehe (s. dagegen Note 51), immerhin aber Wasser und namentlich kohlensaurehaltiges Bodenwasser doch jedesmal kleine Mengen davon aufnehmen könne. In dem Masse als die Pflanze die gelösten Stoffe dieser verdünnten Bodenlösung entzieht, soll Ergänzung aus dem Verwitterungssilikat, resp. Humat stattfinden. Es ist bemerkenswert, dass man bei dieser Erklärungsweise der Nahrungsaufnahme aus dem Boden den chemischen Veränderungen, die sich zwischen den im Boden adsorptiv gebundenen und den im Bodenwasser gelösten Stoffe abspielen, gar keinen Platz mehr gönnt. Einer Untersuchung des Russen Prianischnikow hat kürzlich wieder die Aufmerksamkeit auf diese chemischen Veränderungen gelenkt (S. 203—204). Aus dieser Untersuchung folgt, dass das adsorptiv in Kaliumpermutit gebundene Kali ohne Umsetzung mit den Salzen der Bodenlösung nicht für die Pflanzen zur Verfügung steht. Tritt dagegen diese Umsetzung ein, dann ist das adsorptiv gebundene Kali ebensowohl gut für die Pflanzen verfügbar wie das wasserlösliche. Zu einem solchen Schlusse war der Autor dieser Veröffentlichung für das Ammoniak aus Ammoniumpermutit schon früher gekommen (s. Note 57). Ob die adsorptiv gebundenen Basen (sammt den gelösten), die allein assimilierbaren sind, ist damit nicht ausgemacht. Diese Frage hat Kellner (S. 204—205) zum Gegenstand

einer vorläufigen Studie gemacht, auf Grund welcher er zu dem Schlusse kommt, dass „Kali und Kalk nur in gelöstem oder adsorptiv gebundenem Zustande zur Ernährung der Erbsenpflanze beitragen können, aus schwerer löslichen Verbindungen von den Wurzeln jedoch nicht aufgenommen werden."

Es wäre zu gewagt angesichts des eben Mitgeteilten behaupten zu wollen, dass nur die adsorptiv gebundenen Stoffe aufnehmbar sind; man tut besser sich der Meinung ADOLF MAYERS anzuschliessen, dass „die im adsorptiven Zustande befindlichen Stoffe sicherlich nicht die allein verfügbaren sind"; aber es will mir scheinen, dass die adsorptiv gebundenen Basen für die Aufnahme durch die Pflanzenwurzel in erster Linie zur Verfügung stehen. Auch aus diesem Gesichtspunkte verdient die Bestimmung dieser Basen die volle Aufmerksamkeit.

In Verband hiermit ist es auch wohl von Gewicht, seine Aufmerksamkeit auf die Untersuchungen und Betrachtungen von EHRENBERG zu richten, die zu dem Aufstellen von dessen „Kalk-Kali-Gesetz" geführt haben. Dieses „Gesetz" leitet in besonderem Grade die Aufmerksamkeit auf den grossen Unterschied zwischen dem Gehalt an adsorptiv gebundenem Kalk und Kali in Tonböden und im allgemeinen auf das Verhältnis der adsorptiv gebundenen Basen untereinander. Bei den „Kwelderböden," welche reich an Natron und arm an Kalk sind, ist von einem „Kalk-Natron-Gesetz" zu reden (Seite 206—207).

Zum Schlusse entsteht noch die Frage, ob eine Wechselwirkung zwischen den adsorptiv gebundenen Basen und den säurelöslichen besteht. Diese kann allerdings nicht von grosser Bedeutung sein. Wäre es so, dann wäre nicht einzusehen warum das Verhältnis der Basen im adsorptiv gebundenen und im säurelöslichen Zustande in einem Boden, der schon Jahrhunderts daliegt, nicht bereits einander gleich geworden wäre. Dann wären wenigstens die grossen Unterschiede zwischen dem Gehalt an adsorptiv gebundener Magnesia (im Durchschnitt 0,08 pct.) und Kali (0,024 pct.) und an säurelöslicher Magnesia (1,34 pct.) und Kali (0,826 pct.) nicht zu begreifen (Tab. 10, S. 175). Dann wäre auch das Rückwärtsgehen des Sättigungszustandes des Bodens, eine Erscheinung, die wirklich besteht und sogar sehr grosse Dimensionen annimmt, nicht zu erklären, wenigstens solange der Boden über einen grossen Vorrat an säurelöslichen Basen verfügt, was in der Tat bei den untersuchten Tonböden der Fall ist. Auf Grund dieser Betrachtungen muss man wohl zwei Formen von Basen im Boden annehmen, nämlich die austauschbaren oder adsorptiv gebundenen und die säurelöslichen Basen, zwischen denen keine nennenswerte Wechselwirkung statthat.

Der überwiegende Einfluss, den die adsorptiv gebundenen Basen bei verschiedenen Prozessen im Boden ausüben, ist hiermit gekenn-

zeichnet. Die kleine Menge adsorptiv gebundenen Kalis, die in den untersuchten Tonböden (Tab. 10) im Durchschnitt nur 0,024 pct. beträgt, ist von grösserer Bedeutung für die Pflanzenernährung als die 0,826 pct. säurelöslichen Kalis. Der Sättigungszustand des Bodens hängt zusammen mit dem Gehalt an adsorptiv gebundenen Basen. Möge dieser Gehalt im Laufe der Jahre im Vergleiche mit dem Totalgehalt an Basen auch nur wenig zurückgehen, diese Abnahme ist von grössem Einfluss auf die Prozesse, sowohl die von physiologischer als die von kolloidchemischer Art, die sich im Boden abspielen. Weiter ist es das Verhältnis zwischen den adsorptiv gebundenen zweiwertigen und einwertigen Kationen, welche das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden mitbeherrscht. In normalen Böden treten die adsorptiv gebundenen einwertigen Kationen gegenüber der Gesamtmenge der adsorptiv gebundenen Kationen ganz in den Hintergrund. Das Verhältnis zwischen den säurelöslichen zweiwertigen und einwertigen Basen spielt dabei keine Rolle.

Selbst wenn es sich bei weiteren Untersuchungen ergeben sollte, dass in diesen Mitteilungen die Bedeutung der adsorptiv gebundenen oder austauschbaren Basen überschätzt wurde und die der säurelöslichen unterschätzt, so viel ist doch wohl sicher, dass die ersteren von weit grösserem Einfluss auf den Verlauf der Prozesse im Boden sind als die letzteren. Möge diese Anschauung dazu beitragen, die Bestimmung der austauschbaren oder adsorptiv gebundenen Basen in die Methoden der Bodenuntersuchung einzuführen.

Ich will diese Uebersicht nicht abschliessen, ohne folgendes hervorzuheben.

Es ist Tatsache, dass sowohl im mineralischen wie im organischen Bodemkomplex Basen vorhanden sind, die beim Behandeln des Bodens mit der Lösung einer dieser Basen sich sehr schnell mit der Base der Lösung austauschen; der Boden enthält also im Ton-Humus-Komplex Aluminiumsilicate, sowie Humate, deren Basen austauschbar sind. Ausserdem kommen in beiden Bodenkomplexen — sowohl im Ton wie im Humus — Basen vor, die praktisch nicht austauschbar sind. Durch Behandeln des Bodens mit heisser starker Salzsäure geht ein Teil dieser Basen in Lösung; ich habe diesen Teil deshalb als „säurelösliche Basen" bezeichnet. Ferner ist festgestellt, dass in normalem Ton und Humus der Kalk unter den austauschfähigen Basen vorherscht.

Auf Grund dieser Tatsachen und entsprechend der herrschenden Auffassung war ich geneigt dies auf die verschiedene Starke zurückzuführen mit denen Ton und Humus die einzelnen Basen binden. So sollte Kalk weniger fest als Kali gebunden werden, u. s. w.

Später kam ich jedoch zu dem Schluss, dass diese Auffassung unrichtig ist und es näher liegt zwei Formen der Aliminiumsilicate und der Humate anzunehmen, deren Basen durch NH_4Cl, u. s. w., entweder *austauschbar* oder *nichtaustauschbar* sind (Vergl. Vortrag Wageningen, 1915, siehe Bemerkung 21; auch Chemisch Weekblad, 1919, siehe Bemerkung 4). Allgemein wird anerkannt, dass der Boden Adsorptionsvermogen hat. Sowohl diese wie kolloidchemische Auffassungen führten mich zu der Annahme, dass die austauschbaren Basen in den Grenzflächen zwischen den Bodenteilchen (der festen Phase) und der Bodenlösung (flüssige Phase) ihren Standort haben; mit andern Worten, die austauschbaren Basen sind als adsorbiert zu betrachten.

Mit dieser Annahme wird ein grosser Teil der bekannten Tatsachen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammengefasst. Wohl bleibe ich mir dabei bewusst, dass es sich nur um theoretische Annahmen handelt und mir sind auch die schwachen Seiten dieser Theorie nicht unbekannt. Hauptsache ist mir jedoch — und dies sei ausdrücklich hervorgehoben — dass weder die Methode der Bestimming der austauschbaren Basen, noch die bedeutungsvolle Rolle, welche diese Basen bei den Bodenprozessen haben, mit der ausgesprochenen Theorie stehen oder fallen, sondern Tatsachen sind.

Groningen (Holland), Juli 1920.